

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

**Fragilización por hidrógeno en hierro y aceros de alta resistencia. Estudio de los
mecanismos de descarga y transporte del hidrógeno (*)**

por Mag. Lic. María José Cancio

**Directores:
Ing. Teresa E. Pérez
Dr. Juan R. Collet-Lacoste**

(*) Tesis para acceder al título de Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

Abril 2011

A Sofía y Julio

The road not taken

*Two roads diverged in a yellow wood,
And sorry I could not travel both
And be one traveler, long I stood
And looked down one as far as I could
To where it bent in the undergrowth;*

*Then took the other, as just as fair,
And having perhaps the better claim,
Because it was grassy and wanted wear;
Though as for that the passing there
Had worn them really about the same,*

*And both that morning equally lay
In leaves no step had trodden black.
Oh, I kept the first for another day!
Yet knowing how way leads on to way,
I doubted if I should ever come back.*

*I shall be telling this with a sigh
Somewhere ages and ages hence:
Two roads diverged in a wood, and I,
I took the one less traveled by,
And that has made all the difference.*

Robert Frost, 1920

Prefacio y agradecimientos

El presente trabajo de tesis para obtener el título de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, del Instituto de Tecnología “Profesor Jorge A. Sabato”, se realizó en el Centro de Investigación de TenarisSiderca y en los laboratorios del Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Deseo expresar aquí mi agradecimiento a Alicia Sarce y Ana María Monti del Instituto J. A. Sábato por aceptar este trabajo, y a todas las personas que colaboraron con su desarrollo, particularmente a:

Mis directores, Teresa Pérez y Juan R. Collet-Lacoste, por su aporte en las fructíferas discusiones que hemos tenido.

Pablo Bruzzoni, por su experiencia y su ayuda en la realización de las experiencias de permeación en carga gaseosa.

Amadeo Nobile, por toda su cordialidad y la realización experiencia en las distintas técnicas metalográficas y de ensayos fractomecánicos, compañero de ensayo y de anécdotas en el Laboratorio Sulfhídrico de Tenaris Siderca.

Fernando Vandenbosch, por su ayuda en la preparación de muestras y sus comentarios sagaces.

José Karpinsky, Roberto Bertoli Barsotti y Néstor Coesta del Laboratorio Sulfhídrico de TenarisSiderca, por su buena disposición y ayuda.

Conrado Afonso Moreira, por las observaciones de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

Bibiana Arcondo, por la caracterización de sulfuros mediante espectroscopía Mössbauer.

Miguel A. Vicente Alvarez y Gladys Cabrera, por sus comentarios y su amistad.

Por último y no menos importante, a Gustavo López Turconi, Juan Carlos Gonzalez, Gustavo Kissner y Juan Carlos San Martín de la Dirección de Tecnología de Tenaris, y a los Directores del Centro de Investigación Eduardo Dvorkin y Gabriel Carcagno por permitir la realización de este proyecto.

María José Cancio
Diciembre 2010

Resumen

El fenómeno de fragilización en presencia de ácido sulfhídrico, conocido como Sulfide Stress Cracking (SSC), afecta a los aceros de bajo carbono y baja aleación utilizados en la exploración y extracción de petróleo. La fragilización se produce como consecuencia del aumento de la absorción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico y de la presencia de tensiones de tracción. Estas condiciones conducen a la formación de una aleación intersticial hierro-hidrógeno con tenacidad y ductilidad reducida. Si bien existen lineamientos para la selección y la calificación de aceros de manera de limitar su susceptibilidad al SSC, el mecanismo de fragilización en medio sulfhídrico todavía no está totalmente esclarecido.

A medida que aumenta la profundidad del yacimiento, la resistencia mecánica y la susceptibilidad al SSC aumentan por lo que resulta fundamental optimizar el diseño de los aceros utilizados en dicha aplicación. Para tal tarea, resulta de particular interés poder vincular la resistencia en medio sulfhídrico, K_{ISSC} , con consideraciones básicas que incluyan conocer cómo dicho ácido afecta la inserción y transporte de hidrógeno y cuáles son las variables microestructurales que gobiernan el transporte y la solubilidad del hidrógeno. Tomando en cuenta las consideraciones precedentes y el hecho de que los aceros de baja aleación del tipo AISI 4130 muestran un balance adecuado entre costo, resistencia mecánica y al SSC, es que se plantearon los siguientes temas de investigación: a) efecto del ácido sulfhídrico en el mecanismo de inserción de hidrógeno en hierro, b) estudio del transporte en aceros de baja aleación del tipo AISI 4130 y su vinculación con la microestructura en distintos medios incluyendo el sulfhídrico, c) vinculación de los fenómenos de inserción y transporte en medio sulfhídrico con K_{ISSC} incluyendo el efecto de los sulfuros de hierro.

Para lograr tal fin, se planteó un enfoque multidisciplinario que incluyó: a) la realización de ensayos fractomecánicos para evaluar la resistencia al SSC, b) la utilización de técnicas de impedancia y de permeación de hidrógeno, c) técnicas de microscopía electrónica de transmisión y de barrido para la caracterización microestructural de aceros, d) el desarrollo de la técnicas de difracción de Rayos X para la determinación de la densidad de dislocaciones, e) la utilización de técnicas de espectroscopía Mössbauer, de difracción de Rayos X, de fotoelectrones y de infrarrojo para la caracterización de los sulfuros de hierro formados en soluciones ácidas con ácido sulfhídrico disuelto.

Se analizó la inserción de hidrógeno en soluciones ácidas en hierro puro recocido en presencia y ausencia de ácido sulfhídrico. A partir de los resultados obtenidos se reinterpretó el mecanismo de inserción de hidrógeno en hierro planteándose, además, un mecanismo de inserción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico.

El transporte de hidrógeno en aceros del tipo AISI 4130 se estudió en medios con distinta actividad de hidrógeno y en materiales con distintas condiciones microestructurales (en muestras tratadas térmicamente y deformadas), lo que permitió identificar las principales trampas para el hidrógeno. Estos resultados junto con la caracterización microestructural de

estos aceros en términos de tipo y cantidad de precipitados, dislocaciones y elementos de aleación señala a las trampas reversibles como únicas responsables de modificar la solubilidad y la difusividad del hidrógeno. A partir de las experiencias de permeación a potencial de corrosión con distintos pH y presiones parciales de ácido sulfhídrico, se determinó la permeabilidad de los aceros del tipo AISI 4130 y por lo tanto la severidad de los medios utilizados en función de las variables mencionadas.

Se analizó el efecto del ácido sulfhídrico en la velocidad de corrosión, la absorción de hidrógeno y la formación de los sulfuros de hierro en los aceros del tipo AISI 4130. El contacto entre el ácido sulfhídrico y el acero a potencial de corrosión condujo a un incremento de la velocidad de corrosión y de la absorción de hidrógeno, generándose sulfuros compuestos, cuya adherencia y protectividad está relacionado con su composición y cristalografía. Los sulfuros de hierro y sus precursores formados a $\text{pH} < 5$ y a temperaturas menores a 40°C , se caracterizaron extensamente, evaluándose además su estabilidad

Por último, se estudió el efecto de las variables del medio de ensayo y de la microestructura en la resistencia al SSC de los aceros del tipo AISI 4130 (evaluada a través de un factor crítico de intensidad de tensiones en medio sulfhídrico: K_{ISSC}); encontrándose una relación entre K_{ISSC} y la cantidad de hidrógeno absorbido, c_0 . Dicha relación se interpretó en función de la teoría de fragilización por hidrógeno.

Summary

Hydrogen sulfide produces embrittlement in High Strength Low Alloy steels used in oil exploration and extraction due to the increment of hydrogen absorption in the presence of tensile stresses; phenomena known as Sulfide Stress Cracking (SSC). Hydrogen forms an interstitial iron alloy with low ductility and toughness. As hydrogen sulfide pressure rises with the well depth, mechanical resistance as well as SSC susceptibility becomes a primary concern for steels used in such environments. High Strength Low Alloy (HSLA) steels, AISI 4130/4140 steels, provide the best combination of cost, mechanical and SSC resistance and thus become one of the first choices for the operation in sour wells. Though a lot of standards provide guidelines for selection and qualification of steels resistant to SSC, embrittlement mechanism in the presence of hydrogen sulfide is not well understood. In order to understand in service and in testing behavior of steels it is of particular interest to relate SSC resistance to basic research concerning how does hydrogen sulfide affect hydrogen insertion and transport, which are the main variables governing hydrogen transport and solubility and how does applied tension modify any of the mentioned variables.

This thesis was focused on answering some of the mentioned questions by considering a multidisciplinary approach that includes: a) resistance to SSC of AISI 4130 steels expressed by K_{ISSC} , b) permeation and impedance techniques to evaluate hydrogen insertion mechanisms in the presence of hydrogen sulfide, c) electron microscopy (transmission and scanning) for steel microstructure characterization, d) development of X-ray diffraction for evaluating dislocation density; e) Mössbauer, Infrared and Photoelectron Spectroscopy as well as X-ray diffraction for characterization of sulfide formed in acid hydrogen sulfide solutions.

Hydrogen insertion in pure annealed iron was analyzed using faradaic and permeation impedance with and without addition of hydrogen sulfide. From the obtained results, the mechanism of hydrogen insertion in acid solution was re-interpreted and a new mechanism of hydrogen insertion in the presence of hydrogen sulfide was presented. This last mechanism would compete with Volmer electroadsorption reaction and be able to explain the catalytic effect of hydrogen sulfide on hydrogen absorption.

Hydrogen transport was studied in modified AISI 4130 steels using different hydrogen activities and for different microstructural conditions (heat treated and deformed samples), allowing the identification of hydrogen major traps in the mentioned steels. These results along with a complete characterization of the steels in terms of precipitates, dislocations density and alloying elements suggest that only reversible traps are responsible for hydrogen solubility and diffusivity in low alloy steels. The effect of traps on the mentioned variables would not be attributed to the trap interface but to the alteration of crystalline sites nearby as well as the number of affected sites, which is also related to the number of present traps. Thus, an increment of the number of dislocations would generate additional sites for

hydrogen and create at the same time, internal stress of the crystal lattice by modification of interstitials sites around the dislocation line. From permeation test conducted at different pH and hydrogen sulfide partial pressures, permeability of modified AISI 4130 steels was determined, and therefore severity of sour environments was established.

The effect of hydrogen sulfide on corrosion rate, hydrogen absorption and sulfide formation was also studied in AISI 4130 steels. The contact at open circuit potential between hydrogen sulfide and the steel produces an increment in corrosion rate and hydrogen absorption, causing the formation of iron sulfides, which adherence and protectivity depends on their composition and crystallography. A complete characterization of iron sulfide (and their precursors) formed at $\text{pH} < 5$ and temperatures lower than 40°C was performed. Sulfide stability was also analyzed.

Finally, not only environmental variables and microstructure were related to SSC resistance of modified AISI 4130 (evaluated by a critical intensity factor in sour environment, K_{ISSC}) but also were used to explain its relation with temperature. K_{ISSC} was also inversely related to the concentration of absorbed hydrogen, c_0 . The relation between K_{ISSC} and c_0 was interpreted in light of the theory of Hydrogen Embrittlement. The concentration of absorbed hydrogen increased with dislocation number and partial pressure of hydrogen sulfide, and with decreasing pH and temperature of the testing solution.

Contenido

1. Introducción 17

2. Fundamentos teóricos 21

2.1 La fragilización por hidrógeno en metales 21

2.1.1 Teoría de fragilización por hidrógeno 21

2.1.2 El rol de las trampas en el transporte de hidrógeno y en la fragilización 26

2.2 Inserción de hidrógeno en hierro y sus aleaciones 29

2.3 Transporte de hidrógeno en metales 37

2.3.1 La teoría de McNabb-Foster 38

2.3.2 El modelo de Oriani 40

2.3.3 El modelo de lino 42

2.3.4 Permeación de hidrógeno 42

2.3.5 Técnicas de modulación aplicadas al transporte de hidrógeno 48

2.3.5.1 Circuitos equivalentes 48

2.3.5.2 Desarrollo de la función de transferencia de permeación 53

2.4 Evaluación de la fragilización 58

2.4.1 Factor crítico de intensidad de tensiones 58

2.4.2 Modelado micromecánico y químico de la fragilización asistida por hidrógeno 65

2.5 Mecanismos asistidos por sulfuro 69

2.6 Referencias 73

3. Procedimiento experimental 81

3.1 Materiales 82

3.1.1 Hierro puro 82

3.1.2 Aceros 83

3.2 Caracterización del acero 83

3.3 Determinación de la densidad de dislocaciones por Difracción de Rayos X 85

3.4 Resistencia a la fisuración por hidrógeno 88

3.5 Ensayos de pérdida de peso 91

3.6 Caracterización de los productos de corrosión 91

3.6.1 Difracción de Rayos X 91

3.6.2 Espectroscopía de Transmisión Mössbauer 92

3.6.3 Espectroscopía de fotoelectrones.....	93
3.7 Técnicas de permeación de hidrógeno.....	94
3.7.1 Carga con hidrógeno gaseoso	96
3.7.2 Carga a potencial de corrosión.....	97
3.8 Técnicas de modulación	98
3.9 Referencias	99
4. Inserción y transporte de hidrógeno en hierro y sus aleaciones	101
4.1 Inserción y transporte de hidrógeno en hierro puro.....	101
4.1.1 Caracterización microestructural del hierro puro recristalizado	101
4.1.2 Inserción y transporte en medio ácido.....	102
4.1.2.1 Impedancia.....	102
4.1.2.2 Permeación de hidrógeno.....	111
4.1.2.3 Modulación electroquímica de la permeación	114
4.1.3 Inserción y transporte con pequeños agregados de ácido sulfhídrico.....	117
4.1.3.1 Impedancia.....	117
4.1.3.2 Permeación	120
4.1.4 Discusión.....	126
4.2 Inserción y transporte de hidrógeno en aceros del tipo AISI 4130	133
4.2.1 Caracterización microestructural de los aceros	133
4.2.2 Transporte de hidrógeno con carga de hidrógeno gaseoso.....	145
4.2.2.1 Difusión de hidrógeno.....	145
4.2.2.2 Energía de atrape de hidrógeno	148
4.2.2.3 Efecto de la deformación	150
4.2.2.4 Permeabilidad de hidrógeno.....	152
4.2.3 Inserción y transporte con cargas a potencial de corrosión en solución NACE	155
4.2.3.1 Difusión y energía de activación en medio NACE	155
4.2.3.2 Efecto del pH y la presión de ácido sulfhídrico en la permeación	160
4.2.3.3 Efecto de las dislocaciones en muestras revenidas y deformadas	163
4.2.4 Discusión.....	165
4.3 Resumen	169
4.4 Referencias	170

5. Inserción de hidrógeno a potencial de corrosión en medios sulfhídricos.....	173
5.1 Efecto del ácido sulfhídrico, el pH y la temperatura en la corrosión e inserción de hidrógeno	173
5.2 Los productos de corrosión en medios sulfhídricos	178
5.2.1 Formación de los oxi-hidróxidos de hierro en soluciones anaeróbicas (pH 2,7)	179
5.2.2 Formación de los sulfuros de hierro en soluciones anaeróbicas (pH < 5).....	183
5.2.2.1 Formación de sulfuros a pH 2,7 y 24°C	183
5.2.2.2 Formación de sulfuros a pH 4,3-4,4 y 24°C.....	190
5.2.2.3 Formación de sulfuros a pH 2,7 y 40°C	191
5.3 Estabilidad de los sulfuros de hierro	196
5.4 Inserción de hidrógeno en presencia de sulfuro de hierro	198
5.5 Discusión.....	200
5.6 Resumen	202
5.7 Referencias	203
 6. Resistencia a la fisuración por hidrógeno en medios sulfhídricos	 205
6.1 Efecto del pH y la presión de ácido sulfhídrico en K_{ISSC}	205
6.2 Efecto de la fluencia/grado del acero.....	209
6.3 Efecto de la temperatura.....	210
6.4 Discusión.....	213
6.5 Referencias	216
 7. Conclusiones.....	 217
 Anexo 1: Desarrollo de las funciones de transferencia	 221
 Anexo 2: Desarrollo de las funciones de transferencia en presencia de H₂S	 225
 Anexo 3: Deposición electrolítica de paladio.....	 229
 Nomenclatura y símbolos utilizados	 231
 Publicaciones	 237

1. Introducción

El estudio de la interacción del hidrógeno con las aleaciones metálicas es de gran interés no solamente debido a la fragilización que produce el hidrógeno en las industrias química, petroquímica, nuclear y petrolera sino también porque la comprensión de dicho fenómeno resulta fundamental para el desarrollo de fuentes de energías futuras, como las celdas combustibles y el almacenamiento de hidrógeno.

A pesar de la gran cantidad de estudios que se han realizado en los metales, todavía hoy existe controversia acerca de los mecanismos por los cuales el hidrógeno se incorpora a los metales y los fragiliza. La fragilización se evidencia por una pérdida de tenacidad en el material que resulta de la acción conjunta del medio y de las tensiones a las que está sometido; por lo que resulta una fractura inducida por el medio (Environmental Cracking-HE). Entre los medios más fragilizantes se encuentran los que contienen ácido sulfhídrico (o medios *sour*), frecuentemente presentes en los pozos profundos de extracción así como en las líneas de conducción de hidrocarburos. En estos medios, el hidrógeno se produce a expensas de la corrosión del acero, actuando el ácido sulfhídrico como promotor de la absorción de hidrógeno por lo que la fragilización en medio *sour* es conocida como Sulfide Stress Corrosion Cracking (SSCC) o Sulfide Stress Cracking (SSC). El SSC es considerado un caso particular de fragilización por hidrógeno.

Los materiales a ser expuestos en medios *sour* en aplicaciones petroleras se seleccionan y se evalúan según los criterios establecidos en las normas NACE MR175/ISO 15156, API 5CT/ISO 11960. Entre los materiales más utilizados se encuentran los aceros de baja aleación del tipo de AISI/SAE 4130/40 y 4330/40 ya que logran una buena combinación de propiedades mecánicas, resistencia al SSC y costo.

Un método muy utilizado para evaluar la resistencia al SSC de aceros de baja aleación es el de la probeta Double Cantilever Beam (DCB, Método D) establecido en la norma NACE TMR0177, en el cual la resistencia se expresa en términos de un factor de intensidad crítico denominado K_{ISSC} . Éste es un ensayo fractomecánico a desplazamiento constante en el cual la susceptibilidad a la fragilización se expresa a partir de la resistencia al crecimiento de una fisura en el medio de interés. Este ensayo provee una evaluación conservativa de la

resistencia a la fisuración, ya que el medio y las condiciones de ensayo son bastante más agresivos que las esperadas en servicio. La fuerza impulsora para el crecimiento de la fisura está dada por el desplazamiento utilizado y el hidrógeno generado en el medio de ensayo, entre otros factores. Es así como la resistencia evaluada a través del factor K_{ISSC} conjuga los tres factores necesarios para que se produzca la fragilización por hidrógeno: el medio agresivo, el material susceptible y la presencia de tensiones.

El medio

Al igual que en servicio, la generación de hidrógeno en el método D se produce a expensas de la corrosión del acero. Dado que la velocidad de corrosión se modifica con el pH y la concentración de ácido sulfhídrico, también lo hace la cantidad de hidrógeno absorbido afectando la severidad del ensayo. Se espera que a mayores presiones de ácido sulfhídrico y en soluciones más ácidas el material resulte más susceptible, si bien se desconoce cuál es el mecanismo por el cual el ácido sulfhídrico produce el aumento en la absorción de hidrógeno, lo que impide una interpretación más allá de la fenomenológica.

El material

Debido que la red cristalina del hierro es una de las redes *bcc* más compactas, la presencia de hidrógeno en los sitios intersticiales altera fuertemente su energía y por lo tanto la solubilidad del sistema hierro hidrógeno es muy limitada. Por esta razón, la generación de discontinuidades en la red como las que provienen de la presencia de precipitados y elementos sustitucionales, dislocaciones, vacancias que generan espacios adicionales en la estructura *bcc*, aumentan la cantidad de hidrógeno absorbido y consecuentemente la susceptibilidad a la fragilización. En otras palabras, las discontinuidades en la estructura cristalina *bcc* del hierro y sus aleaciones se reconocen como concentradores o acumuladores de hidrógeno, denominadas *trampas* de hidrógeno.

Esta afinidad de las trampas por el hidrógeno está vinculada con la teoría de fragilización del hidrógeno ya que si bien no existe una teoría común se cree que en el punto del material donde se inicia y se propaga la fisura se ha alcanzado una concentración crítica de hidrógeno. En este sentido, la forma, tamaño, grado de atrape y capacidad de acumular hidrógeno sitúa a las trampas como potenciales sitios críticos para la iniciación de la fisura. La interacción trampa-hidrógeno es evaluada mediante ensayos de permeación de hidrógeno a partir de los cuales se obtienen los coeficientes de difusión, la energía media de activación para la difusión y cantidad total de hidrógeno absorbido.

Las tensiones

Las tensiones de tracción incrementan la cantidad de hidrógeno absorbido ya que modifican la energía de la red cristalina, y consecuentemente la solubilidad del hidrógeno en el acero. El efecto de las tensiones en el SSC también se evalúa en el

Método D de la norma NACE TMR0177. Como consecuencia de la creación de una fisura y la aplicación de una tensión de apertura a dicha fisura, se genera un campo de tensiones en la punta de la misma. Este campo de tensiones incrementa la solubilidad del hidrógeno, y por lo tanto, la susceptibilidad a la fisuración.

Una completa comprensión del SSC permitiría vincular las variaciones de K_{ISSC} con cada uno de los factores anteriormente mencionados; permaneciendo hasta ahora como una asignatura pendiente. Este hecho se debe, en parte, a que los estudios relacionados con la inserción de hidrógeno se realizan en sistemas básicos y en condiciones de carga catódicas y no en medios con alta concentración de ácido sulfhídrico. Por otra parte, el transporte de hidrógeno raras veces se vincula con la microestructuras; resultando en estudios compartimentados y dificultando una interpretación general del fenómeno.

La vinculación de K_{ISSC} en función del medio y de las condiciones microestructurales requiere un enfoque multidisciplinario que incluya las reacciones electroquímicas que se producen en la interfase del acero/solución y que determinan la cantidad de hidrógeno generado y las variables metalúrgicas que afectan el transporte de hidrógeno. En este contexto, es que se plantean los siguientes temas de investigación para esta tesis:

1. Desarrollo de modelos para la descarga, penetración y transporte de hidrógeno en hierro. Evaluación del efecto del ácido sulfhídrico en dichos mecanismos.
2. Estudio de la interacción microestructura-hidrógeno en aceros microaleados del tipo AISI/SAE 4130: determinación de densidad de dislocaciones y tipos de precipitados presentes. Estudio de su interacción con el hidrógeno a partir de ensayos de permeación realizados con carga gaseosa y en soluciones estandarizadas de tipo NACE.
3. Efecto del ácido sulfhídrico en la corrosión y absorción de hidrógeno a potencial de corrosión en soluciones habitualmente utilizadas para la calificación de los materiales empleados en medios *sour*, incluyendo la caracterización de los sulfuros de hierro formados.
4. Evaluación de la resistencia al SSC, expresado como K_{ISSC} , y su vinculación con los parámetros microestructurales y del medio.

La tesis se estructura en siete secciones. En la primera parte, se presenta una reseña bibliográfica de los distintos aspectos que involucra el fenómeno de fragilización por hidrógeno en hierro y sus aleaciones incluyendo el mecanismo de inserción y transporte de hidrógeno y la interpretación del efecto del ácido sulfhídrico en dicho mecanismo. Asimismo se incluyen fundamentos básicos de mecánica de fractura para la interpretación de K_{ISSC} . En el capítulo 3 se presenta el procedimiento experimental y los materiales utilizados. Los resultados obtenidos en los distintos ejes temáticos estudiados en esta tesis se presentan en capítulos separados (4, 5 y 6) en los cuales se incluirá también su discusión.

En el capítulo 4 se presenta el aporte realizado al estudio el mecanismo de entrada de hidrógeno en hierro puro recocido en medio ácido con y sin agregado de ácido sulfhídrico. En el mismo capítulo se presenta la caracterización microestructural y las propiedades de transporte de hidrógeno en aceros AISI/SAE 4130 (templados y revenidos, deformados) en dos medios: a potencial de corrosión en soluciones NACE con ácido sulfhídrico y con carga de hidrógeno gaseoso.

En el capítulo 5 se presentan los efectos del ácido sulfhídrico en la corrosión y absorción de hidrógeno a potencial de corrosión en soluciones estandarizadas de tipo NACE en presencia de los productos de corrosión. En ese capítulo se incluyen además la caracterización de los sulfuros formados, su estabilidad y su efecto en la absorción de hidrógeno.

En el capítulo 6 se presenta la evaluación de la resistencia al SSC de los aceros mencionados, su vinculación con los mecanismos de carga, penetración de hidrógeno y las variables microestructurales.

En el capítulo 7 se presenta un resumen de los resultados obtenidos, las conclusiones y posibles trabajos a futuro.

2. Fundamentos teóricos

2.1. La fragilización por hidrógeno en metales

El hidrógeno presenta características especiales para su inserción en la red cristalina metálica debido a su ubicación en la Tabla Periódica. Siendo el primer elemento de la misma posee características únicas: tamaño reducido y una estructura electrónica ($1s^1$) muy reactiva. La primera característica le permite una gran movilidad en la estructura cristalina y la segunda ceder o adquirir su electrón de acuerdo con la especie en la que se encuentra. En el caso de las estructuras metálicas, el hidrógeno cedería el electrón a la banda de conducción del metal, produciendo una gran perturbación en los átomos vecinos [1], la cual se incrementa con el contenido de hidrógeno. Estas características, junto con el hecho de que su presencia implica contracciones y expansiones de la red cristalina, lo presentan como un elemento altamente fragilizante para gran cantidad de aleaciones, incluidas las ferrosas.

2.1.1. Teoría de fragilización por hidrógeno

A nivel atómico, existen tres teorías que explican la fragilización por hidrógeno en metales no formadores de hidruros [2,3]: *Decoherión inducida por hidrógeno* (Hydrogen Enhanced Decohesion-HEDE); *Emisión de dislocaciones* (Adsorption-Induced Dislocation Emission-AIDE); *Plasticidad inducida por hidrógeno* (Hydrogen-Enhanced Localized plasticity-HELP).

El mecanismo de HEDE fue originalmente sugerido por Troiano [4,5,6] y desarrollado en detalle por Oriani y colaboradores [7,8,9,10]. Este mecanismo provee la noción básica de que la fragilización por hidrógeno ocurre cuando la tensión de apertura en la punta de la fisura excede la tensión de cohesión de los átomos metálicos, la cual además es disminuida en presencia de hidrógeno. La región donde se inicia la separación de los átomos metálicos ocurre a una distancia característica, delante de la punta de la fisura, donde la solubilidad del hidrógeno es incrementada por la presencia de las tensiones. En esa región la decoherión se produce con preferencia al deslizamiento [5, 11]. Si bien inicialmente el incremento de absorción de hidrógeno por efecto de la tensión se explicó a partir de dilatación de la red, posteriormente se introdujo el efecto de las trampas en dicha absorción [12]. Vehoff et al. [13,14] han mostrado cómo el cambio del ángulo de apertura de la fisura en

monocristales de Fe-3%Si se modifica con la presión de hidrógeno gaseoso y la temperatura. Los mencionados autores interpretan que al aumentar la presión de hidrógeno, la decohesión ocurre en forma preferencial al deslizamiento explicando así la disminución del ángulo de apertura observado. Por otra parte, el modelado atomístico sugiere que el hidrógeno disminuye la fuerza de cohesión atómica [9,15]. El mecanismo HEDE es el único que ha sido desarrollado teóricamente [7] como para ser utilizado en análisis de integridad estructural, permitiendo realizar predicciones a partir de relaciones entre las concentración de hidrógeno en el sitio del daño, las tensiones elásticas y las fuerzas interatómicas involucradas. Por esta razón, es ampliamente utilizado para explicar la fragilización por hidrógeno en aleaciones de alta fluencia [3].

El mecanismo AIDE, propuesto por Lynch y colaboradores [16,17,18], supone que la presencia de hidrogeno favorece la formación de dislocaciones y consecuentemente disminuye la fuerza de enlace metálica. Este mecanismo considera que la aceleración del crecimiento de la fisura en presencia de hidrógeno se produce principalmente por la emisión de dislocaciones, las cuales intersecan planos específicos que favorecen la apertura de la fisura. La evidencia a favor de este mecanismo es fractográfica [16,19,20] y se basa en el crecimiento transgranular a lo largo de planos de bajo índice que cruzan el frente de la fisura en monocristales de aleaciones de aluminio y de hierro-silicio.

El mecanismo HELP fue propuesto por Birbaun [21] y se basa en el ablandamiento del material como consecuencia de la presencia de hidrógeno. Este ablandamiento (disminución de la tensión de fluencia y del grado de endurecimiento) en regiones microscópicas se explicaría a partir de una aceleración en el incremento de la nucleación de kinks como consecuencia de la segregación de hidrógeno alrededor de las dislocaciones y en la disminución de interacción entre dislocaciones a raíz del apantallamiento que produciría el hidrógeno. Es así como el hidrógeno aumentaría la movilidad de las dislocaciones por lo que la fragilización resulta del deslizamiento cruzado asistido por hidrógeno y por ruptura dúctil [20,21,22,23]. La principal diferencia entre el mecanismo HELP y el AIDE es que en el primero el movimiento de las dislocaciones se produce como consecuencia de la acumulación de hidrógeno. Esta acumulación de hidrógeno disminuye, además, la energía elástica de interacción entre la dislocación y cualquier otro obstáculo. La evidencia a favor del mecanismo HELP es a partir de observaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión de muestras finas sujetas a deformaciones plásticas en presencia de hidrógeno gaseoso [24]. Robertson [24] observó un incremento en el número de dislocaciones en un apilamiento así como el aumento de la movilidad de las dislocaciones que ocurre a menores tensiones en presencia de hidrógeno. Recientemente, Sofronis et al. [25] y Liang et al. [26] mostraron que el hidrógeno puede inducir deslizamiento localizado en condición de deformación plana, causando niveles de inestabilidad plástica mucho menores que los obtenidos en ausencia del mismo. Por su parte, Liang et al. [27] dieron una explicación teórica del efecto del hidrógeno en la formación de microcavidades utilizando modelado

* Presentado en la sección 2.4.2.

numérico. Sus cálculos mostraron que la nucleación de microcavidades es promovida por la deformación inducida por el hidrógeno. El efecto del hidrógeno sobre el ablandamiento en hierro es controversial ya que existe evidencia que muestra que el hidrógeno disminuye el entrecruzamiento de dislocaciones produciendo endurecimiento en lugar de ablandamiento [28,29,30]. El incremento de la tensión de fluencia y el grado de endurecimiento se explica a partir de la interacción del hidrógeno con residuales, la supresión de deslizamiento cruzado y cambios en la velocidad de multiplicación de las dislocaciones por la presencia de hidrogeno. Por otro lado, tanto el ablandamiento como el endurecimiento son dependientes de la orientación cristalina de la muestra, ya que el hidrógeno desactiva algunos sistemas de deslizamiento en hierro.

Si bien no hay una teoría única que explique la totalidad de las fallas en servicio, todas las teorías de fragilización suponen que la acumulación de hidrógeno en algún punto del material ha superado una concentración crítica. En ese momento, la tensión en presencia del hidrógeno equipara lo que se denomina la tensión crítica de rotura del material en presencia de hidrógeno y se produce la propagación de la fisura [31]. Hay que destacar que en presencia de hidrógeno esta tensión crítica resulta menor que en su ausencia.

La concentración crítica de hidrógeno depende de su solubilidad en el metal considerado. En el caso de los aceros de baja aleación (estructura *bcc*), ésta resulta muy pequeña, del orden de las partes por millón, ya que es la más compacta de las redes cúbicas y el hierro no es un elemento formador de hidruro. En otras palabras, el hidrógeno y el hierro forman una aleación intersticial de tenacidad reducida en la que la solubilidad del hidrógeno aumenta con la temperatura (disolución endotérmica). En la red *bcc* existen dos sitios intersticiales: los huecos tetraédricos-T- y/u octaédricos-O-(Figura 2.1). Debido a las dificultades experimentales que presenta el estudio del sistema hierro-hidrógeno, dadas por la baja solubilidad mutua y la elevada reactividad del hierro con el oxígeno, hay poca evidencia experimental de la ubicación del hidrógeno en la red *bcc* del hierro; no existiendo consenso acerca del sitio intersticial que ocuparía. Cálculos realizados por Sugimoto y Fukai [32] y por Puska y Nieminen [33] sugieren que el hidrógeno ocuparía sitios octaédricos debido a que los sitios tetraédricos serían demasiado pequeños en el hierro; mientras que los cálculos de Jiang et al. [34] y la evidencia experimental en *otros* sistemas *bcc* sugiere que el hidrógeno ocuparía los sitios tetraédricos [35] y que migraría a los sitios octaédricos en presencia de tensiones elásticas [36,37,38].

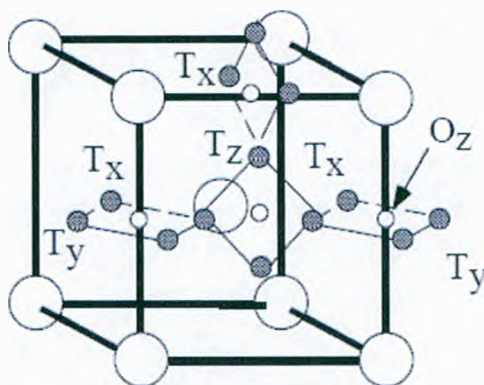


Figura 2.1. Sitios intersticiales de la red cúbica centrada en las caras (T: tetraédrico, O: octaédrico) según Olafsson et al. [39].

Como consecuencia de la limitada solubilidad del sistema hierro-hidrógeno, la presencia de otros elementos que generan distorsiones en la red cristalina o discontinuidades resultan sitios preferenciales para la acumulación de hidrógeno. Estas discontinuidades tienen mayor energía de interacción que los sitios intersticiales, actuando como *trampas* para el hidrógeno. La acumulación de hidrógeno puede producirse por una mayor afinidad química del hidrógeno con el aleante (silicio, manganeso, níquel, cromo, molibdeno), por espacios que se generan en la interfase de los precipitados (carburos y o nitruros de titanio, molibdeno, sulfuros de manganeso, etc.), y/o por la presencia de discontinuidades [40]. La presencia de discontinuidades genera fuerzas impulsoras para la redistribución del hidrógeno en el material. Por ejemplo, las discontinuidades físicas como las dislocaciones y las interfases producen gradientes de fuerzas eléctricas, las diferencias de afinidades químicas del hidrógeno con los elementos del acero, gradientes de potencial químico y, los precipitados, discontinuidades o microcavidades (voids), gradientes de tensiones.

La presencia de *trampas de hidrógeno* en hierro y aceros bcc es fuertemente dependiente de la condición metalúrgica del material, es decir, de su tratamiento termomecánico. La mayor influencia de las trampas se observa a temperaturas menores a los 200°C, donde el coeficiente de difusión observado es menor que el que se extrapolaría desde mayores temperaturas [41].

En los materiales que no forman fases enriquecidas con el hidrógeno y en ausencia de tensión elástica se ha observado para carga gaseosa de hidrógeno (10^{-4} a 304 bar) entre 100°C y 1000°C, la permeabilidad es constante. En otras palabras en estos casos, el incremento de solubilidad es a expensas de la reducción de difusividad, resultando el producto de ambas magnitudes prácticamente independiente de la densidad de las trampas [42], siempre y cuando la fracción ocupada de trampas se mantenga baja.

Es usual la clasificación de *trampas* según su reversibilidad (Tabla 2.1). Una trampa se define como *irreversible* cuando el tiempo de permanencia del hidrógeno en la misma es bastante más prolongado que el salto entre sitios intersticiales, resultando por lo tanto un sumidero

de hidrógeno. Una trampa *reversible* permite el intercambio “relativamente rápido” de hidrógeno con la red (alcanzándose el equilibrio local). Esta clasificación resulta simple pero presenta varios problemas. En primer lugar, no es una clasificación absoluta ya que depende de la temperatura. En segundo lugar como puede observarse en la Tabla 2.1, la energía de interacción no es un parámetro unívoco para establecer la irreversibilidad ya que para una misma energía de interacción la trampa puede ser clasificada como mixta o irreversible. Este último punto podría explicarse considerando que si bien la propia trampa irreversible tiene una alta energía de interacción con el hidrógeno (como la interfase de un carburo), la distorsión que produce en la red circundante genera, a su vez, un conjunto de trampas reversibles.

Si bien el efecto de las *trampas* en la solubilidad y difusión del hidrógeno ha sido ampliamente estudiado, la relación entre las trampas y la fragilización no está totalmente esclarecida, por lo que es objeto de permanente estudio.

Tipo	Energía de interacción, eV (kJ mol ⁻¹) [[†]]	Carácter	Ejemplo
Intersticio	0,08 (7,8)	R	--
Atómica	0,09 (8,8)	R	Mn
	0,10 (9,8)	R	Cr
	0,16 (15,6)	R	Nb
	0,27 (26,3)	R	Ti
	0,71 (69,3)	I	O
	0,98 (95,6)	I	Ta
Unidimensional	>0,8 (78,0)	I	Junta triple
Bidimensional			Interfase partículas:
	0,25-0,31 (24,3-30,2)	R	Dislocaciones
	0,5-0,6 (48,7-58,5)	R	Nitruro de aluminio
	0,8 (78,0)	M	Oxidos
	0,7-0,8 (68,3-78,0)	M	Cementita
	0,7 (68,3)	M	Sulfuro de manganeso
	0,7-1,0 (68,3-97,5)	M	Superficies internas
	0,8-0,9 (78-87,8)	I	Carburo de titanio
Volumétrica	>0,4 (39,0)	M	Cavidades
	-	M	Partículas

Tabla 2.1. Clasificación de las trampas de aceros ferríticos a 25°C [43,44,45,46].

R: reversible, I: irreversible, M: mixta.

[[†]] La energía de interacción o energía de atrape, E_T, es siempre negativa. En la tabla se expresa el valor absoluto.

2.1.2. El rol de las trampas en el transporte de hidrógeno y en la fragilización

A fines de 1970 y comienzos de 1980, Pressouyre y Bernstein [12,44,47] presentaron el efecto de las trampas en la fragilización a partir de estudios sistemáticos en aleaciones de Fe-Ti; sistema que presenta menor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno que el hierro puro [[†]].

Pressouyre generalizó los resultados obtenidos proponiendo la Teoría de Trampas para explicar la fragilización por hidrógeno [48]. En dicha teoría se presentan dos formas de transporte de hidrógeno: acoplado con las dislocaciones (el movimiento de la dislocación induce a su vez el movimiento del hidrógeno) y por difusión intersticial. Pressouyre [48] desarrolló matemáticamente el caso de movimiento de hidrógeno acoplado con las dislocaciones ya que el transporte intersticial fue desarrollado por McNabb y Foster [49] (presentado en la sección 2.3.1).

Para el caso de transporte de hidrógeno asociado a dislocaciones, Pressouyre [48] distingue dos situaciones, las que denomina hidrógeno externo e interno. En condiciones de *hidrógeno externo*, el material no contiene hidrógeno, generándose este último en la superficie del material que se encuentra en contacto con el medio. El transporte de hidrógeno a la zona de iniciación se produce por las dislocaciones que se forman en la superficie del material donde se genera el hidrógeno. En condiciones de *hidrógeno interno*, el hidrógeno ya se encuentra dentro del material y todas las dislocaciones intervienen en su transporte. Tanto en condiciones de hidrógeno externo e interno, se asume que el hidrógeno se encuentra en equilibrio con otras trampas presentes.

En este marco, las trampas irreversibles son consideradas sumideros de hidrógeno y por lo tanto, resultan insaturables. Bajo esta clasificación, una fisura se inicia inexorablemente en una trampa irreversible [40] debido a que su condición de insaturable asegura que ganará la cantidad de hidrógeno necesaria para cumplir con el criterio de iniciación. Una trampa reversible, como lo es una dislocación, podrá convertirse en fuente o sumidero de hidrógeno según como sea la condición de ensayo. El rol de las trampas reversibles que prevalecerá depende de dos factores: a) el estado inicial del material antes del ensayo; b) la forma en que el hidrógeno se mueve dentro del material. Por ejemplo, en el caso de que el movimiento del hidrógeno esté asociado a una dislocación, éstas resultan sumideros de hidrógeno si se encuentran con trampas de menor energía y en el caso opuesto actuarán como fuentes de hidrógeno. A continuación se muestra el desarrollo de la Teoría de Trampas propuesta por Pressouyre [48].

[[†]] La susceptibilidad se determinó a través de la reducción de área en ensayos de tracción producida en las distintas aleaciones antes y después de cargas catódicas.

Transporte asociado a dislocaciones para el caso de Hidrógeno externo (External Hydrogen Embrittlement-EHE)

El transporte de hidrógeno hacia la zona crítica se produce por medio de las dislocaciones que se encuentran en la superficie del material, donde se genera el hidrógeno. Durante el movimiento de estas dislocaciones hacia el interior, la cantidad de hidrógeno asociada a ellas podrá disminuir o aumentar de acuerdo con el tipo de trampa que encuentren a su paso. El encuentro con trampas más irreversibles o de mayor energía que ella, disminuirá el contenido de hidrógeno que transporta la dislocación; y por lo tanto llegará con menos hidrógeno al lugar de iniciación de la fisura (el que se encuentra en el interior del material y es además una trampa irreversible), disminuyendo la probabilidad de ruptura.

Matemáticamente, la suposición de equilibrio local implica que el cambio de concentración total de hidrógeno ($\dot{C}$), incluyendo el hidrógeno asociado a trampas reversibles (r), a dislocaciones (p), a trampas irreversibles (i) debe ser nula para todo tiempo:

$$\dot{C}_p \left(\sum_R K_R + 1 \right) + \dot{C}_i = 0 \quad (2.1),$$

donde

$$K_R = e^{-\Delta E_T / RT} = \frac{C_R}{C_p} \quad (2.2),$$

y ΔE_T es la diferencia entre la energía de atrape de la trampa reversible considerada y la energía de la dislocación.

Considerando además que la concentración de hidrógeno en las trampas irreversibles es proporcional a la cantidad en las dislocaciones y a la fracción de líneas de dislocaciones que intercepta las trampas irreversibles, la velocidad con que el hidrógeno llega a estas trampas puede expresarse como:

$$\dot{C}_i(t) = \text{cte} \dot{\epsilon} \frac{d_i}{l_i^2} (C_p(t) + t \dot{C}_p(t)) \quad (2.3),$$

donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación, d_i es el diámetro de la trampa irreversible y l_i es la distancia media entre trampas irreversibles.

Reemplazando 2.3 en 2.1 y resolviendo se obtiene que el tiempo crítico para alcanzar la concentración crítica en la trampa irreversible tal que inicie la fractura, t_i , es igual a:

$$t_i = \frac{C_i^{\text{critic}} - C_i(t=0)}{\text{cte } \dot{\epsilon} \left[\frac{d_i}{l_i^2} C_p - \frac{\sum_j \frac{d_{i,j}}{l_{i,j}^2}}{\sum K_R + 1} (C_i^{\text{critic}} - C_i(t=0)) \right]} \quad (2.4).$$

En este caso, la presencia de trampas reversibles con menor energía que la de las dislocaciones aumenta el tiempo crítico, resultando benéficas.

Hidrógeno interno (Internal Hydrogen Embrittlement-IHE), transporte por dislocaciones

Si el material ya contiene hidrógeno y es sometido a un ensayo de tracción, cualquier trampa que se encuentre con la dislocación tendrá un cierto contenido de hidrógeno aún cuando dicha dislocación se aleje de la fuente de iniciación (equivalente a plantear que se mueve hacia la superficie del material).

En este caso, la cantidad de hidrógeno transportada por las dislocaciones llega a un máximo para estabilizarse en un valor menor. La dislocación recién formada tomará hidrógeno de las trampas reversibles que encuentra en una primera instancia y luego ganará o perderá hidrógeno según el tipo de trampa que encuentre en su camino. La forma del perfil de concentración depende fuertemente del tipo de trampa que se cruce en el camino de la dislocación: al aumentar el número de trampas reversibles y su diámetro, la cantidad de hidrógeno transportada por las dislocaciones disminuirá en forma más abrupta ya que la trampa será más efectiva siempre y cuando no resulte un sitio de iniciación de fisura (es decir, la trampa actúa como un sumidero inocuo de hidrógeno).

Si un material contiene mayoritariamente trampas reversibles será más sensible a la fragilización por hidrógeno en el caso de precarga con hidrógeno que cuando está sometido a una atmósfera de hidrógeno externo. Esta diferencia será consecuencia de que las trampas reversibles actuarán como fuentes en el caso de IHE y como sumideros en el caso de EHE. Por el contrario, en un material donde la mayoría de las trampas son irreversibles se comporta similarmente en situaciones EHE o IHE. En presencia de un material con trampas mixtas, la susceptibilidad del mismo frente EHE o IHE dependerá de la fracción y tipo de trampas reversibles e irreversibles que contenga.

Es importante aclarar que la consideración de equilibrio local entre las trampas y las dislocaciones implica que el equilibrio se alcanza suficientemente rápido en relación al movimiento de la dislocación. Si las dislocaciones se mueven muy rápido, menor cantidad de hidrógeno se transportará con las atmósferas de las dislocaciones y la interacción entre dislocaciones y trampas no será eficiente. Entonces, en un caso de carga de hidrógeno externa con elevada velocidad de deformación, la fragilización será prácticamente

independiente de $\dot{\epsilon}$. En el caso de materiales cargados con hidrógeno ensayados con elevadas $\dot{\epsilon}$, las dislocaciones podrían no tener efecto en períodos largos de tiempo. Finalmente, considerando los aspectos cinéticos de la fragilización, el transporte por dislocaciones no solamente aumenta la cantidad de hidrógeno que puede llegar a un punto de iniciación sino también su velocidad.

Para el caso de transporte de hidrógeno por medio de dislocaciones, se espera que el encuentro de las dislocaciones con trampas de mayor energía (siempre y cuando no se conviertan en el elemento iniciador) resulte en un efecto benéfico para el material ya que reducirá la cantidad de hidrógeno en la zona de iniciación. Por el contrario, trampas reversibles con menor energía que la de la dislocación le cederán hidrógeno, aumentando la cantidad de hidrógeno que dicha dislocación transportará hacia la región crítica; y por lo tanto incrementará la probabilidad de falla.

En este contexto, lograr una aleación más resistente a la fragilización por hidrógeno implicaría generar una distribución uniforme de partículas esféricas de pequeño tamaño con alta energía de interacción con el hidrógeno. De esta manera mientras que la distribución uniforme evitaría la concentración de hidrógeno en zonas de baja cohesión como los bordes de granos, la condición de pequeño diámetro y forma esférica evitaría que estas partículas (que serían trampas irreversibles) actuaran como elementos iniciadores de fisuras en sí mismos.

Si bien en esta teoría se contemplan el rol de las trampas reversibles e irreversibles, los estudios de Grabke y Riecke [50] y Takai [51] sugieren que sólo el hidrógeno móvil o en trampas reversibles estaría involucrado en la fractura asistida por hidrógeno en aleaciones ferrosas.

2.2. Inserción de hidrógeno en hierro y sus aleaciones

El hidrógeno puede introducirse en diversas etapas de la fabricación del acero o durante su período de servicio. La inserción de hidrógeno puede resultar del contacto con hidrógeno gaseoso, de la formación de hidrógeno como reacción paralela a la corrosión del acero, o ser producto de protecciones catódicas que se le apliquen al material.

Es usual utilizar cargas gaseosas o catódicas para el estudio de la fragilización de hidrógeno en el hierro porque la superficie de entrada permanece relativamente inalterada. A continuación se darán fundamentos básicos de la entrada de hidrógeno en hierro y sus aleaciones por los dos métodos mencionados, ya que ambos se utilizaron en esta tesis. Como la inserción y transporte de hidrógeno en los aceros de baja aleación es similar al hierro, los mecanismos propuestos para hierro puro pueden aplicarse en este tipo de acero.

La inserción de hidrógeno gaseoso en hierro ocurre a través de los siguientes pasos que involucran un intermediario adsorbido [52,53]: transporte de hidrógeno hasta la superficie, adsorción molecular o física, disociación del hidrógeno molecular adsorbido y finalmente transferencia hacia el volumen del material (absorción). Esta secuencia puede expresarse como:



En el caso de equilibrio termodinámico los potenciales químicos de la especie hidrogenada son iguales, $\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}}$, por lo que resulta válido considerar la siguiente reacción:



y plantear que la concentración del hidrógeno disuelto es proporcional a la raíz cuadrada de la fugacidad de gas:

$$\frac{C_{\text{H}}^2}{f} = \text{cte} \quad (2.7),$$

donde C_{H} es concentración de hidrógeno absorbido $[(\text{H} - \text{Fe})_{\text{abs}}]$ en equilibrio con el medio y f la fugacidad de hidrógeno. Esta última expresión es conocida como la ley de Sieverts [54], la que usualmente se expresa como:

$$C_{\text{H}} = S \sqrt{f} \quad (2.8),$$

donde S se denomina el coeficiente de Sieverts.

Sieverts [54] fue el primero en presentar el diagrama de solubilidad del sistema hidrógeno-hierro puro cargado con 1 bar de hidrógeno gaseoso. Dicho autor mostró el aumento de solubilidad a 910°C del sistema como consecuencia de la transformación de fase entre estructuras *bcc* y *fcc*; el que posteriormente fue corroborado por Martin [55]. A su vez, Kubaschewski [56] mostró que las isothermas de hidrógeno ($\ln C_{\text{H}}$ vs. $\ln f$) para el hierro *bcc* y *fcc* tenían la misma pendiente, generalizando la proporcionalidad entre la concentración de hidrógeno absorbido y la raíz cuadrada de la presión, o en forma más general con la fugacidad de hidrógeno.

Si bien la absorción de hidrógeno en presencia de un electrolito ocurriría a través del mismo intermediario que en carga gaseosa; el mecanismo de adsorción resulta más complejo porque existen varias reacciones que involucran al intermediario adsorbido. La adsorción puede ocurrir a partir de protones o moléculas de agua, implicando reordenamientos locales en la interfase metal/solución. Las cuatro reacciones que involucran un intermediario

adsorbido previo a la absorción (de hidrógeno) son:

1. Reacción de electroadsorción/desorción o reacción de Volmer. La descarga en medio ácido involucra el transporte rápido de protones hidratados desde la solución hacia la interfase y su posterior reducción [57] según:



Esta es una electroadsorción que produce el mismo intermediario que la adsorción en fase gaseosa.

2. Reacción de electro recombinación/disociación reacción de Heyrovsky:



3. Reacción de combinación química/adsorción química o reacción de Tafel:



4. Reacción de ad/absorción, reacción indirecta de absorción. Estas dos reacciones son las relacionadas a la absorción de hidrógeno dentro del metal.



Además de considerar la absorción de hidrógeno a partir un intermediario adsorbido, también es posible plantear un mecanismo directo en el cual el hidrógeno generado en la reacción de electroadsorción se introduce a las capas subsuperficiales del metal, según:



Considerando que las velocidades de reacción son proporcionales a las actividades de equilibrio de cada uno de los reactantes definidos en 2.9-2.13 se obtienen las siguientes expresiones para los flujos:

$$J_1 = k_1 a_{\text{H}^+} \Gamma_{\text{m}}^0 (1-\theta) e^{-\alpha_1 F(E-E_0)/RT} - k_{-1} \Gamma_{\text{m}}^0 \theta_{\text{H}} e^{(1-\alpha_1)F(E-E_0)/RT} \quad (2.14),$$

$$J_2 = k_2 a_{\text{H}^+} \Gamma_{\text{m}}^0 \theta_{\text{H}} e^{-\alpha_2 F(E-E_0)/RT} - k_{-2} \Gamma_{\text{m}}^0 (1-\theta_{\text{H}}) a_{\text{H}_2} e^{(1-\alpha_2)F(E-E_0)/RT} \quad (2.15),$$

$$J_3 = k_3 (\Gamma_m^0 \theta_H)^2 - k_{-3} \Gamma_m^0 (1 - \theta_H) a_{H_2} \quad (2.16),$$

$$J_4^{ind} = k_4^{ind} \theta_H \Gamma_m^0 - k_{-4}^{ind} C_0 \Gamma_m^0 (1 - \theta_H) \quad (2.17),$$

$$J_4^{dir} = k_4^{dir} e^{-\alpha_{dir} F(E-E_0)/RT} - k_{-4}^{dir} C_0 e^{(1-\alpha_{dir}) F(E-E_0)/RT} \quad (2.18),$$

donde J_1 , J_2 , J_3 , J_4^{ind} , J_4^{dir} son los flujos de las reacciones de Volmer, Heyrovsky, Tafel, difusión a partir del intermediario adsorbido (flujo indirecto) y difusión a partir de la inserción directa de hidrógeno (flujo directo), respectivamente. Se definen, además, $k_{\pm i}$ como constantes de velocidad de las reacciones, Γ_m^0 como la densidad máxima de sitios disponibles para la adsorción de hidrógeno a la entrada de la membrana; a_{H^+} , a_{H_2} , θ_H , C_0 como las actividades de protón, hidrógeno gaseoso, la fracción de sitios superficiales ocupados por el hidrógeno y la concentración de hidrógeno absorbido, respectivamente. E , E_0 , F , R y T son el potencial aplicado, el potencial de equilibrio, la constante de Faraday, la constante de los gases y la temperatura [6].

De acuerdo con las reacciones precedentes, se obtienen las siguientes dependencias con los reactantes considerados:

$$\begin{aligned} J_1 &= J_1(\theta_H, a_{H^+}, E) & J_2 &= J_2(\theta_H, a_{H^+}, a_{H_2}, E) & J_3 &= J_3(\theta_H, a_{H_2}) \\ J_4^{ind} &= J_4^{ind}(\theta_H, C_0) & J_4^{dir} &= J_4^{dir}(E, C_0) \end{aligned} \quad (2.19),$$

donde a_{H^+} , a_{H_2} , E , θ_H , C_0 son las actividades de protón, hidrógeno gaseoso, el potencial aplicado, la fracción de sitios superficiales ocupados por el hidrógeno y la concentración de hidrógeno absorbido, respectivamente.

La densidad de corriente catódica faradaica medida, j_0 , es igual a la suma de las corrientes producidas por las reacciones de Volmer (j_1), Heyrovsky (j_2) y la componente directa (j_4^{dir}):

$$j_0 = j_1 + j_2 + j_4^{dir} \quad (2.20),$$

donde la relación entre flujos y densidades de corriente se vinculan a través de la ley de Faraday:

$$j_i = n_i F J_i \quad (2.21).$$

⁶ En la pag. 225 se presenta una lista completa de la nomenclatura y símbolos usados en esta tesis.

Por convención, la corriente catódica se considera negativa y la anódica positiva.

Las reacciones elementales pueden clasificarse en dos grupos: las que conducen a la formación de hidrógeno gaseoso o reacción de evolución (*her*-hydrogen evolution reactions) y las de absorción de hidrógeno atómico (*har*-hydrogen absorption reactions). Históricamente los mecanismos de *her* y *har* se han tratado en forma independiente lo que ha dificultado la consideración de un mecanismo global de inserción de hidrógeno.

A continuación se mencionarán los modelos de Devanathan [58,59] y Bockris et al. [60], Bagotskaya [61] y Frumkin [62] y el de Dafft et al. [63] para la entrada de hidrógeno en metales, los cuales implicaron las primeras conceptualizaciones acerca de la inserción de hidrógeno en metales. Por último, se mostrará la interpretación Collet-Lacoste et al. [64] de la inserción de hidrógeno.

El modelo de Bockris et al. [34,58,59], esquematizado en la Figura 2.2a, propone la electroadsorción de protón, y la recombinación de Tafel como reacción competitiva a la absorción de hidrógeno. Si bien estos autores incluyeron inicialmente la reacción de Heyrovsky como alternativa posible para la recombinación, fue descartada para el desarrollo teórico del modelo, el cual se presenta a continuación.

En el caso que exista una recombinación rápida luego de la electroadsorción, es válido suponer que el flujo de permeación en el estado estacionario (J_4^{ind}) será igual a la diferencia de la reacción de Volmer (J_1) menos Tafel (J_3):

$$J_4^{\text{ind}} = J_1 - 2J_3 \quad \text{en } x = 0 \quad (2.22).$$

Asumiendo además que J_4^{ind} tiende a cero y expresando las velocidades en función de reacciones elementales de orden uno y despreciando la reacción inversa de Tafel, la ecuación 2.22 puede expresarse como:

$$J_1 = 2J_3 = 2k_3(\Gamma_{\text{H}}^0 \theta_{\text{H}})^2 \quad \text{en } x = 0 \quad (2.23),$$

donde k_3 es la constante de velocidad para la reacción de Tafel y θ_{H} la fracción de hidrógeno adsorbida en la superficie de entrada de la membrana de permeación.

Utilizando la ley de Fick, el flujo de permeación en estado estacionario a la entrada, $J_4^{\text{ind}}(0, t)$, y a la salida de la membrana, $J_L(L, t)$, pueden escribirse como:

$$J_4^{\text{ind}}(0, t) = \frac{D}{L}[C_0 - C(L, t)] \quad (2.24),$$

$$J_L(L, t) = k_L C(L, t) \quad (2.25),$$

donde D , L y k_L son el coeficiente de difusión, el espesor de la membrana y la constante cinética de desorción en $x = L$.

En estado estacionario el flujo a la entrada es el mismo que a la salida, por lo que combinando 2.24 y 2.25 se obtiene que:

$$J_L(L, \infty) = J_L = \frac{D}{L} C_0 \left[1 + \frac{D}{L k_L} \right]^{-1} \quad (2.26).$$

Para bajas fracciones de hidrógeno adsorbido puede suponerse equilibrio entre la fracción ad y absorbida según:

$$\theta_{II} k_4^{\text{ind}} = k_{-4}^{\text{ind}} C_0 \quad (2.27),$$

por lo que la ecuación 2.26 se transforma en:

$$J_L = \frac{D}{L} \frac{k_4^{\text{ind}} \theta_{II}}{k_{-4}^{\text{ind}}} \left[1 + \frac{D}{L k_L} \right]^{-1} \quad (2.28).$$

Despejando θ_{II} de 2.28 y reemplazando en la ecuación ideal de la reacción directa de Tafel ($J_3 = k_3 (\Gamma_m^0 \theta_{II})^2$, [**]) se obtiene una dependencia cuadrática entre el flujo de permeación, J_L , y el flujo de recombinación, J_3 :

$$J_3 = k'_3 \left(\frac{L}{D} \frac{k_4^{\text{ind}}}{k_{-4}^{\text{ind}}} \left[1 + \frac{D}{L k_L} \right] J_L \right)^2 \quad (2.29),$$

donde $k'_3 = k_3 (\Gamma_m^0)^2$; la que además usualmente se representa como densidades de corriente faradaica:

$$j_L = \sqrt{\frac{1}{F k'_3}} \frac{k_4^{\text{ind}}}{k_{-4}^{\text{ind}}} \frac{D k_L}{L k_L + D} \sqrt{j_3} \quad (2.30).$$

La densidad de corriente de recombinación, j_3 , puede expresarse también como la diferencia entre la corriente de carga y la de permeación, por lo que j_L puede expresarse también como:

** Esta ecuación es válida si se desprecia la reacción inversa.

$$j_L = \sqrt{\frac{1}{Fk'_3} \frac{k_4^{\text{ind}}}{k_{-4}^{\text{ind}}} \frac{Dk_L}{Lk_L + D}} \sqrt{|j_0^{\text{ss}}| - j_L^{\text{ss}}} \quad (2.31).$$

Utilizando el balance de la ec. 2.23, $J_1 = 2J_3$, se obtiene que:

$$j_L = \sqrt{\frac{2}{Fk'_3} \frac{k_4^{\text{ind}}}{k_{-4}^{\text{ind}}} \frac{Dk_L}{Lk_L + D}} \sqrt{j_1} \quad (2.32).$$

Este mecanismo, presentado por Bockris et al., fue utilizado para explicar la dependencia de raíz cuadrada entre la corriente de carga catódica y la de permeación observada inicialmente por Bodestein [65] en hierro y posteriormente por otros autores [59, 66, 67].

Pickering et al. [66,68] modificaron el modelo incluyendo una isoterma de adsorción Temkin para el intermediario adsorbido (2.27), formulando el modelo IPZ para la inserción de hidrógeno en hierro.

En 1979 Dafft et al. [63] reconsideraron el mecanismo Volmer-Tafel para la *her* en hierro. Dichos autores mostraron que tanto la recombinación química como electroquímica ocurrían simultáneamente durante la carga catódica de hierro en medio ácido y alcalino y que la absorción de hidrógeno se producía a partir del intermediario adsorbido, esquematizado en la Figura 2.2b. El balance de masa para el estado estacionario de la especie adsorbida permitía calcular el flujo de permeación a partir del mecanismo indirecto, J_4^{ind} , según:

$$J_4^{\text{ind}} = J_1 - J_2 - 2J_3 \text{ en } x=0 \quad (2.33)$$

donde J_1 , J_2 , J_3 son los flujos de hidrógeno a la entrada de la membrana de permeación debido a las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel respectivamente. Este mecanismo también fue utilizado por Quian et al. [69].

Los autores rusos Bagotskaya [61] y Frumkin [62], presentaron un modelo de *har* donde la absorción procede a partir de la misma reacción de electroadsorción (ec. 2.12), introduciendo lo que se conoce como mecanismo directo de absorción y donde las reacciones tenidas en cuenta son las mostradas en la Figura 2.2c.

Menor cantidad de evidencia experimental avalaba la inserción de hidrógeno mediante el mecanismo directo en hierro. Zheng et al. [70] mostraron que en membranas finas de acero (HY-130) utilizando corrientes de carga del orden de las decenas de μA , la inserción de hidrógeno se producía de forma directa, a partir de la observación de una relación lineal entre la corriente de permeación y la de carga ($j_L^{\text{ss}} \propto (-j_0^{\text{ss}})$). Esta relación lineal es avalada teóricamente por el modelo de absorción directa de hidrógeno de Berkowitz y Horowitz [71].

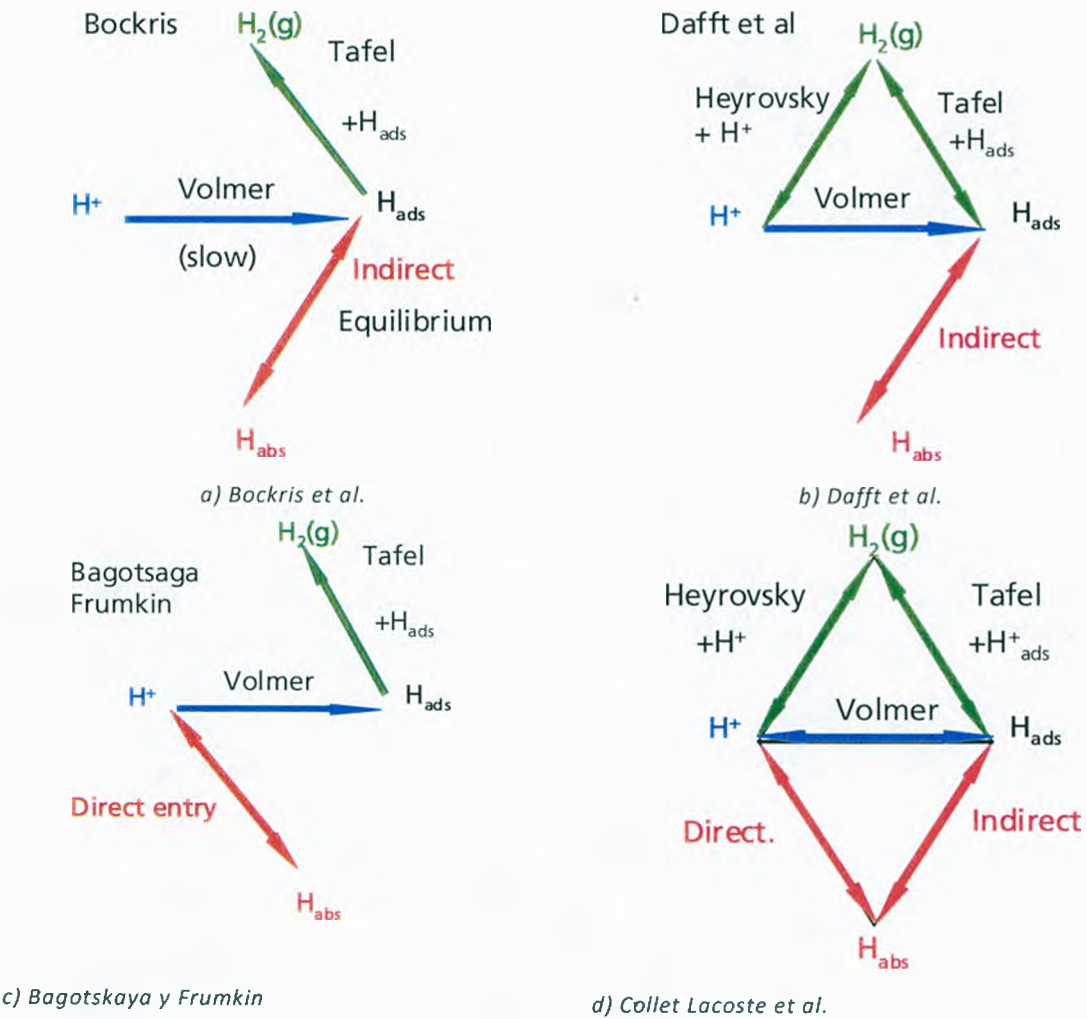


Figura 2.2. Mecanismos de inserción de hidrógeno.

A lo largo de los años, el estudio de la inserción de hidrógeno ha conducido a los investigadores a inclinarse hacia la inserción directa o la indirecta como caminos de reacción *excluyentes* con el objeto de explicar los resultados experimentales [72,73,74]. La evidencia experimental en hierro sugiere la existencia de un mecanismo de inserción dependiente de las condiciones de ensayo: para bajas corrientes y espesores pequeños de membrana el mecanismo de inserción es fundamentalmente directo mientras que para altos sobrepotenciales y/o membranas de permeación gruesas el mecanismo es mayoritariamente indirecto.

La inserción directa/indirecta ha sido considerada recientemente por distintos autores [64, 75]. En particular, el modelo planteado por Collet Lacoste et al. [64] considera la existencia simultánea de la inserción directa/indirecta a partir de consideraciones de la teoría de la termodinámica de los procesos irreversibles de reacciones triangulares. Los mencionados autores plantean el mecanismo de la Figura 2.2d, incluyendo un esquema de

Volmer-Heyrovsky-Tafel para la *her* y absorción directa e indirecta para la *har* en donde el balance para la especie adsorbida, θ_H , resulta:

$$\Gamma_m \frac{d\theta_H(0,t)}{dt} = J_1(\theta_H, E) - J_2(\theta_H, a_{H_2}, E) - 2J_3(\theta_H, a_{H_2}) - J_4^{ind}(c_0, \theta_H) \text{ en } x=0 \quad (2.34),$$

y el balance de masa para el hidrógeno absorbido plantea que todo el hidrógeno que llega a las primeras capas del metal es igual a lo que difunde hacia el seno del mismo, $J(0,t)$ [^{††}]:

$$\frac{d(H_{abs})}{dt} = \frac{dC_0}{dt} = J_4^{dir}(E) + J_4^{ind}(c_0, \theta_H) - J(0,t) \quad (2.35),$$

donde se ha supuesto que el flujo de absorción directa de hidrógeno (J_4^{dir}) es solamente función del sobrepotencial y que la reacción inversa de desorción es despreciable. Esta suposición está justificada en los casos donde la difusión es el paso limitante de la velocidad de inserción; como lo son las experiencias realizadas en hierro que se discutirán en esta tesis.

Lo novedoso de este modelo es la propuesta de cerrar el triángulo de la *har* con la inserción directa, considerando que las absorciones directa e indirecta ocurren simultáneamente. Esto último ha sido demostrado a través del análisis de las funciones de transferencia de permeación para cualquier ámbito de potenciales y es independiente del espesor de la lámina.

2.3. Transporte de hidrógeno en metales

En general se considera que el transporte de hidrógeno absorbido en condiciones estáticas ocurre por *difusión intersticial*, cuya cinética es modificada por la presencia de trampas. Entre los distintos modelos de difusión de hidrógeno cabe mencionar el trabajo pionero de McNabb-Foster [49] y las interpretaciones posteriores provista por Oriani [76] e Iino [77,78]. Una breve descripción de estos modelos será presentada a continuación. La teoría de McNabb-Foster [^{††}] es la más utilizada para la interpretación de la difusión de hidrógeno en hierro y acero [79,80,81,82,83,84,85,86,87].

[^{††}] En este balance se ha diferenciado entre flujos de permeación referentes a las reacciones químicas que la generan afuera de la superficie del metal y el flujo que se encuentra absorbido a la entrada. La diferencia entre ambos está dada por el flujo asociado a la adsorción superficial, el cual solamente es de influencia en las mediciones de impedancia faradaica. En el caso de estado estacionario, $J(0,t)$ es idéntico al flujo de permeación a la salida de la membrana J_1 .

[^{††}] El trabajo de MacNabb-Foster se encuentra entre uno de los diez más citados en el mundo.

2.3.1. La teoría de McNabb-Foster

El gradiente de concentración de hidrógeno en un metal con el cual forma una aleación sólida intersticial puede expresarse según:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \text{div}(D_L \nabla C_L) \quad (2.36),$$

donde el subíndice L implica sitios intersticiales.

Suponiendo una concentración de hidrógeno nula en la superficie de salida ($C(L, t) = 0$), la concentración en la superficie de entrada constante e igual a C_0 (llamada condición de concentración constante) y un coeficiente de difusión constante; el flujo difusivo en la superficie de salida, $J(L, t)$, puede expresarse como:

$$\frac{J(L, t)}{J(L, t \rightarrow \infty)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-n^2 \pi^2 \frac{D_L t}{L^2}} \quad (2.37).$$

Definiéndose un tiempo característico t_{lag} , el cual representa el tiempo en que el flujo de permeación alcanzado es el 63% del flujo máximo, es decir:

$$\frac{J(L, t)}{J(L, t \rightarrow \infty)} = 0,63 \quad t = t_{\text{lag}} = \frac{L^2}{6D_L} \quad (2.38),$$

y D_L es el coeficiente de difusión de hidrógeno en la red cristalina en ausencia de trampas de hidrógeno.

McNabb y Foster [49] introdujeron el efecto de las trampas de hidrógeno, T_R , a partir del retraso que producen en la difusión intersticial considerando el siguiente intercambio:



Para una distribución uniforme de trampas de densidad, N_R , se cumple que:

$$\frac{\partial C_L + \partial C_R}{\partial t} = \frac{\partial C_L}{\partial t} + N_R \frac{\partial C_R}{\partial t} = \text{div}(D \nabla C) \quad (2.40),$$

y asumiendo una cinética de orden uno para el intercambio de hidrógeno entre las trampas y

los intersticios, la variación de la fracción de trampas ocupadas resulta:

$$\frac{d\theta_R}{dt} = k C_L (1 - \theta_R) - p \theta_R (1 - \theta_L) \quad (2.41),$$

donde:

θ_R : fracción de trampas ocupadas a tiempo t , siendo $\theta_R \times N_R = C_R$,

C_L : concentración de hidrógeno en los sitios intersticiales,

C_R : concentración de hidrógeno en las trampas reversibles,

k : constante de atrape de hidrógeno,

p : constante de deatrape de hidrógeno,

N_R : número de trampas por unidad de volumen.

La ec.2.40 no tiene una solución analítica, sin embargo se puede calcular el t_{lg} [49] según:

$$t_{lg} = \frac{L^2}{6D_L} \left(1 + \frac{N_R k}{p} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{N_R C_0 k^2 / p^2}{1 + \frac{N_R k}{p}} + 0 \left[\left(\frac{C_0 k}{p} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.42),$$

para el cual se ha considera la condición de concentración constante, que la cantidad de sitios intersticiales ocupados es mucho menor a la unidad, donde el término $0 \left[\left(\frac{C_0 k}{p} \right)^2 \right]$

implica órdenes de dependencia mayores en $\left(\frac{C_0 k}{p} \right)^2$, y la fracción de trampas ocupadas en estado estacionario, θ_R^{ss} , se expresa como una isoterma de tipo Langmuir según:

$$\theta_R^{ss} = \frac{k C_L / p}{1 + k C_L / p} \quad (2.43).$$

En estas condiciones, el flujo de difusión de hidrógeno se expresa como:

$$\frac{J(L, t)}{J(L, \infty)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{L^2}) \quad (2.44),$$

donde D ahora es un coeficiente de difusión de hidrógeno aparente.

Comparando la solución obtenida para el t_{lag} en presencia de trampas (2.42) y en su ausencia (2.38) se observa que las trampas actuarían retardando la difusión en un factor dado por:

$$\frac{D}{D_L} = \left(\left(1 + \frac{N_R k}{p} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{N_R C_0 k^2 / p^2}{1 + \frac{N_R k}{p}} + O \left[\left(\frac{C_0 k}{p} \right)^2 \right] \right\} \right)^{-1} \quad (2.45).$$

En el marco del modelo de McNabb-Foster, la presencia de mayor número de trampas, N_R , y/o mayor grado de atrape, k/p , demora la llegada al estado estacionario y disminuye el flujo del estado estacionario.

En el caso de que la fracción atrapada tienda a cero ($\theta_R \rightarrow 0$), el t_{lag} puede escribirse como:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D_L} \left(1 + \frac{N_R k}{p} \right) \quad (2.46),$$

y la ec. 2.45 se reduce a:

$$\frac{D}{D_L} = \left(1 + \frac{N_R k}{p} \right)^{-1} \quad (2.47).$$

2.3.2. El modelo de Oriani

En 1970, Oriani [76] propuso la hipótesis de equilibrio local entre los sitios intersticiales (L) y trampas (R), implicando una diferencia de flujo de hidrógeno neto nula para la reacción 2.39. Escribiendo esta condición a partir de las cinéticas elementales se obtiene que:

$$k \theta_L N_L (1 - \theta_R) N_R = p \theta_R N_R (1 - \theta_L) N_L \quad (2.48).$$

Considerando que la concentración de hidrógeno es proporcional al número de trampas, N_i , y su fracción ocupada, θ_i :

$$C_j = \theta_j N_j \quad (2.49),$$

siendo $j \equiv L$ para los sitios intersticiales y $j \equiv R$ para las trampas en equilibrio local, denominadas reversibles.

Puede definirse entonces, la constante de equilibrio de la reacción, K_R , como:

$$K_R = \frac{p}{k} = \left(\frac{1 - \theta_L}{\theta_L} \right) \left(\frac{\theta_R}{1 - \theta_R} \right) \quad (2.50).$$

La condición de diferencia de flujo de hidrógeno nulo puede expresarse a través de la ley de Fick según:

$$-D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} = -D \frac{\partial (C_L + C_R)}{\partial x} \quad (2.51),$$

o:

$$D = D_L \frac{dC_L}{d(C_L + C_R)} \quad (2.52),$$

donde D_L , D , C_L y C_R son el coeficiente de difusión de la red intersticial en ausencia y presencia de trampas, y las concentraciones de hidrógeno en los sitios intersticiales y en las trampas, respectivamente. La expresión anterior puede reescribirse utilizando la ec. 2.50, resultando:

$$D = D_L \frac{1}{1 + K_R \frac{(1 - \theta_R) N_R}{N_L}} \quad (2.53),$$

para lo que se ha considerado, además, que $(1 - \theta_L) \rightarrow 1$.

A partir de la ecuación 2.53, asumiendo una expresión de tipo Arrhenius para D_L y K_R , cuyas energías de activación se expresen como $E_{Dlattice}$ y E_T respectivamente, se obtiene la dependencia de la difusividad con la temperatura [76]:

$$\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} = - \frac{E_{Dlattice}}{R} - \frac{K_R (1 - \theta_R) N_R / N_L}{1 + K_R (1 - \theta_R) N_R / N_L} \frac{E_T}{R} \quad \text{con } \theta_L \ll 1 \quad (2.54).$$

El primer término de la derecha representa la energía de activación para la difusión intersticial, mientras que el segundo la energía de activación asociada a la difusión en presencia de trampas de hidrógeno. En otras palabras, la dependencia de D con la temperatura será función tanto de las condiciones del medio utilizadas (a través de θ_{II}), y por lo tanto de la actividad de hidrógeno, como de la energía de la trampa considerada.

Esta última ecuación puede obtenerse a partir del modelo de McNabb Foster asumiendo condiciones de equilibrio local [49]. La interpretación de Oriani permite evaluar la energía de trampas reversibles de una manera simple a partir del ajuste con la ecuación de difusión (Fick) de los transitorios de permeación a diferentes temperaturas; siempre que se cumpla la hipótesis de equilibrio local. Es por su simpleza tanto en el cálculo como en la interpretación que es ampliamente utilizada.

2.3.3. El modelo de lino

Dentro de los modelos simplificados está el de lino [77, 78] que resolvió analíticamente el modelo propuesto de McNabb-Foster considerando ciertas restricciones:

- a) baja fracción de trampas reversibles e irreversibles ocupadas ($\theta_i, \theta_R \rightarrow 0$), y
- b) baja fracción de trampas reversibles ocupadas ($\theta_R \rightarrow 0$) junto con un alto grado de ocupación para las trampas irreversibles ($\theta_i \rightarrow 1$);

considerando el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_R \frac{\partial \theta_R}{\partial t} + N_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \text{div}(D \nabla C) \quad (2.55),$$

donde la cinética de ocupación de las trampas irreversibles está dada por:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = k_i C_L (1 - \theta_i) \quad (2.56),$$

y la cinética de ocupación de las trampas reversibles según la ecuación 2.41.

Para el caso a), $\theta_i, \theta_R \rightarrow 0$, el flujo de hidrógeno a la salida resulta:

$$J(L, t) = \frac{\sqrt{\kappa}}{\sinh \sqrt{\kappa}} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2n^2 \pi^2}{s_n^- \left(1 + \frac{\xi \mu}{(s_n^- - \mu)^2} \right)} e^{-s_n^- \tau} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2n^2 \pi^2}{s_n^+ \left(1 + \frac{\xi \mu}{(s_n^+ - \mu)^2} \right)} e^{-s_n^+ \tau} \quad (2.57),$$

con:

$$-s_n^{\pm} = -\frac{1}{2} \left[n^2 \pi^2 + \kappa + \xi + \mu \pm \sqrt{(n^2 \pi^2 + \kappa + \xi + \mu)^2 + 4\xi \mu} \right],$$

$$\xi = N_R k L^2 / D_L,$$

$$\mu = p L^2 / D_L,$$

$$\kappa = N_i k_i L^2 / D_L.$$

En base a estas consideraciones Iino [77] concluye que el máximo del flujo de permeación resulta gobernado por el grado de atrape de las trampas irreversibles, es decir por el factor de la constante de atrape y la densidad de trampas irreversibles, $\kappa = k_i N_i L^2 / D$.

El t_{lag} para este sistema resulta entonces:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D_L} \left(1 + \frac{N_R k}{p} \right) \frac{3}{\kappa} \left(\frac{\sqrt{\kappa}}{\tanh \sqrt{\kappa}} - 1 \right) = \frac{L^2}{6D_L} \left(1 + \frac{N_R k}{p} \right) f(\kappa) \quad (2.58).$$

En este caso el t_{lag} contiene un factor multiplicativo para las trampas reversibles (idéntico al hallado por McNabb-Foster) y otro para las irreversibles, dado por $f(\kappa)$. La función $f(\kappa)$ tiende a uno cuando $\kappa < 0,2$ y resulta nula para $\kappa > 2000$, tal como se muestra en la Figura 2.3.

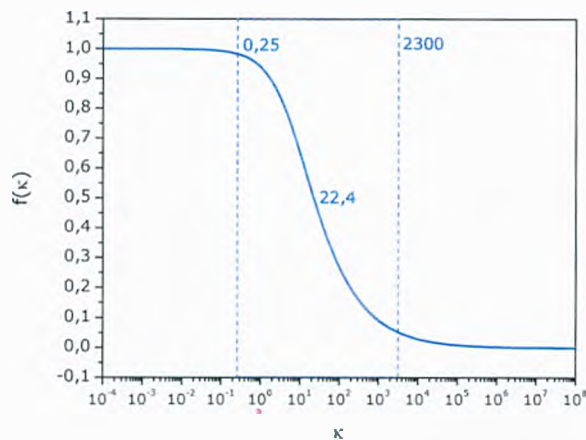


Figura 2.3. Función $f(\kappa)$ vs. el grado de atrape de las trampas irreversibles, κ .

Generalizando la solución para un caso donde se encuentren distintos tipos de trampas reversibles e irreversibles, el t_{lag} es igual a:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D_L} \left(1 + \sum_{j=1}^n \frac{N_j k_j}{p_j} \right) f\left(\sum_{k=1}^n \kappa_k\right) \quad (2.59).$$

Comparando la solución obtenida con la solución de la ecuación de Fick para el caso de difusión sin atrape, se obtiene que en la presencia de trampas reversibles e irreversibles, el coeficiente de difusión decrece en un factor dependiente del tipo de trampas presentes según:

$$\frac{D}{D_L} = \frac{1}{\left(1 + \sum_{j=1}^n \frac{N_j k_j}{p_j} \right) f\left(\sum_{k=1}^n \kappa_k\right)} \quad (2.60).$$

Para el caso b) en donde $\theta_R \rightarrow 0$ y $\theta_i \rightarrow 1$ se obtienen distintas soluciones de acuerdo al valor de θ_i [78]. Para altos grados de atrape (alta densidad de trampas irreversibles y/o altas energías de atrape), las trampas irreversibles tienden a llenarse inicialmente y para transitorios subsiguientes dejan de afectar la difusión, comportándose el sistema como lo predicho por la teoría clásica de McNabb-Foster. Para grados intermedios de atrape de las trampas irreversibles, se obtiene una meseta en el flujo.

2.3.4. Permeación de hidrógeno

La técnica de permeación de hidrógeno es una de las más usadas para determinar el coeficiente de difusión del hidrógeno en aleaciones. En esta técnica, el metal de interés actúa como membrana permeable al hidrógeno situado entre dos celdas [58,88,89]: la de inserción y la de detección, esquematizado en la Figura 2.4.

Para la detección del hidrógeno, la membrana se mantiene a un potencial anódico constante, el cual permite la oxidación del hidrógeno asegurando una concentración de hidrógeno nula a la salida de la misma ($x = L$). Esta corriente de oxidación provee una medición directa del flujo de hidrógeno que atraviesa dicha membrana, $J(L,t) = j(L,t)/F$. En estado estacionario, el flujo es máximo y puede asimilarse a una concentración de hidrógeno absorbida adyacente a la superficie de entrada. Dicha concentración, denominada c_0 , gobierna el gradiente de concentración y por lo tanto la fuerza impulsora para la difusión de hidrógeno. Si la concentración de hidrógeno se mantiene constante durante la experiencia

puede aplicarse entonces el modelo de McNabb-Foster.

La carga de hidrógeno puede hacerse mediante la utilización de hidrógeno gaseoso (carga gaseosa) o a partir de la generación *in situ* del mismo mediante carga electroquímica. La ventaja principal de la carga gaseosa es mantener la superficie de entrada inalterada, y además permitir temperaturas de ensayo mayores. La ventaja de utilizar cargas electroquímicas reside en alcanzar *presiones equivalentes de hidrógeno* que son superiores que las usadas con cargas gaseosas (del orden de los 10^5 bares); como inconveniente debe mencionarse que puede modificar la superficie por las reacciones producidas durante la descarga (disolución de inclusiones, adsorción de especies del medio, etc.). Una característica importante a tener en cuenta en el sistema hierro-hidrógeno es que la cantidad de hidrógeno que penetra en el metal es sólo una pequeña fracción de la cantidad total generada (j_g en la Figura 2.4). La mayor parte del hidrógeno producido se desprende como gas (denominado j_r en la Figura 2.4).

Otra técnica utilizada para el estudio de los mecanismos de descarga y transporte de hidrógeno es la de modulación electroquímica. Dicha técnica consiste en aplicar una pequeña perturbación sinusoidal de frecuencia conocida a una variable controlada de un sistema en estado estacionario; e interpretar la señal de relajación del sistema en función de los cambios de fase y amplitud respecto de la perturbación original. En el caso de estudiar la permeación de hidrógeno, se impone sobre la membrana un potencial catódico definido y alejado del potencial de corrosión. Se espera a que el flujo de permeación alcance un valor estacionario, aplicándose luego una perturbación sinusoidal del potencial de carga (control potencioestático). La perturbación sinusoidal puede también aplicarse sobre la corriente de carga (control galvanostático).

La ventaja de utilizar técnicas de modulación consiste en la separación de procesos con distintas constantes de tiempo ya que al hacer un barrido de frecuencias, cada uno de los procesos elementales que ocurren se relajan con una constante de tiempo característica, permitiendo separar en principio, procesos de superficie y de volumen.

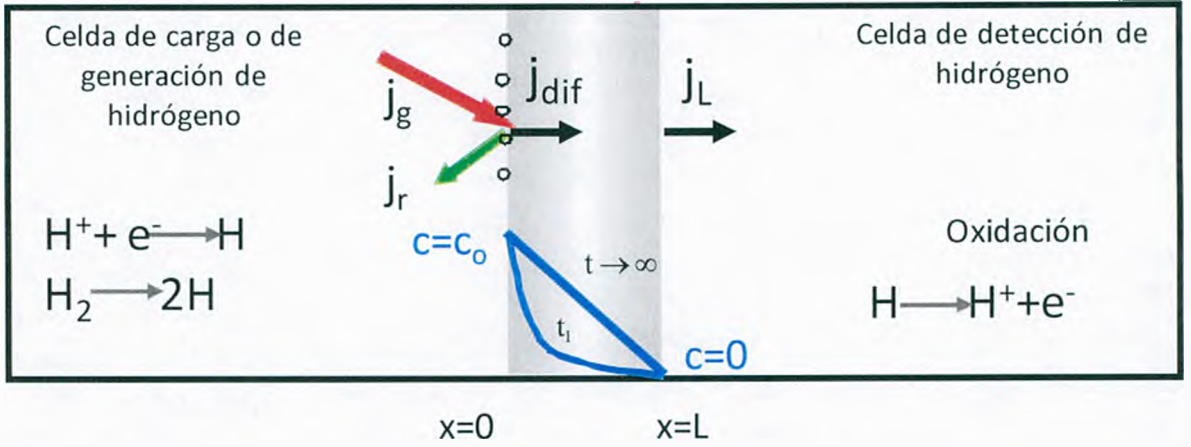


Figura 2.4. Esquema de la membrana de permeación donde se indican los procesos involucrados de entrada y salida de hidrógeno.

j_g : densidad de corriente de generación de hidrógeno, j_r : densidad de corriente de recombinación, j_{dif} : densidad de corriente de permeación de hidrógeno en $x=0$; j_L : densidad de corriente de permeación en $x=L$, C : concentración de hidrógeno; C_0 : concentración máxima de hidrógeno difusible en $x=0$; t : tiempo.

En las técnicas de modulación es usual definir estas dos magnitudes:

- a) La impedancia $Z(\omega)$; la cual relaciona el potencial ($E(0,t)$) y la corriente de carga catódica ($j_0(0,t)$) en la superficie de la muestra y se define como la transformada de Fourier (FT) de la respuesta obtenida:

$$Z(\omega) = \frac{FT\{E(0,t)\}}{FT\{j_0(0,t)\}} \quad (2.61),$$

- b) La función de transferencia de permeación, $H_{j_L, j_0}(\omega)$, la cual relaciona los flujos de corriente de hidrógeno a la entrada y a la salida de la membrana:

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = \frac{FT\{j_L(L,t)\}}{FT\{-j_0(0,t)\}} \quad (2.62),$$

siendo el cambio de fase expresado como:

$$\phi = \arctg \frac{\text{Im } H_{j_L, j_0}(\omega)}{\text{Re } H_{j_L, j_0}(\omega)} = \arctg \frac{\text{Im } Z(\omega)}{\text{Re } Z(\omega)} \quad (2.63).$$

Cuando una interfase es perturbada a través de una fuente externa de energía, aparece un flujo de carga y materia debido a:

- La existencia de reacciones electroquímicas de transferencia de carga entre el conductor eléctrico (electrodo) y el conductor iónico (solución).
- Los gradientes de potencial eléctrico y químico que permiten el transporte de las especies reactivas desde el seno de la solución a la interfase de reacción. Tanto las leyes que gobiernan la cinética de transferencia de masa y carga como la formación de complejos, adsorción de especies, tienen un comportamiento no lineal.

Si la perturbación aplicada es lo suficientemente pequeña, se cumple entonces, que:

- a) La respuesta del sistema sólo responde a la perturbación generada (causalidad).
- b) La respuesta-perturbación del sistema puede escribirse mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales (linealidad).
- c) Una vez que ha cesado la perturbación, el sistema debe regresar a su estado estacionario original (estabilidad).
- d) La respuesta del sistema debe poseer un valor finito cuando la frecuencia tiende a cero o a infinito. Debe ser además continua y finita en todas las frecuencias intermedias.

Matemáticamente, las condiciones de causalidad, linealidad y estabilidad del sistema que aseguran la confiabilidad de las mediciones, se expresan mediante la verificación de las relaciones de Kramers-Krönig [90,91], que establecen la relación entre la parte real y la imaginaria de la función respuesta del sistema [92]:

$$\operatorname{Re} H(\omega) - \operatorname{Re} H(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \operatorname{Im} H(x) - \omega \operatorname{Im} H(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.64),$$

$$\operatorname{Re} H(\omega) - \operatorname{Re} H(0) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\frac{x}{\omega} \operatorname{Im} H(x) - \operatorname{Im} H(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.65),$$

$$\operatorname{Im} H(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Re} H(x) - \operatorname{Re} H(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.66),$$

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln |H(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.67),$$

$$\operatorname{Re} H(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \operatorname{Im} H(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.68),$$

$$\operatorname{Im} H(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Re} H(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.69).$$

En otras palabras, bajo las condiciones de linealidad, causalidad y estabilidad, la función de transferencia y la impedancia reflejarán características intrínsecas del sistema independientemente de cuáles sean las variables elegidas para perturbar al sistema. El

desafío consiste entonces en establecer modelos que permitan describir las características electroquímicas del sistema y el posible mecanismo actuante, para lograr expresiones teóricas de $H(\omega)$ y $Z(\omega)$ que permitan interpretar los valores de las magnitudes medidas.

En las secciones siguientes se harán los desarrollos para vincular $H(\omega)$ y $Z(\omega)$ con los parámetros físico químicos del proceso de descarga y transporte de hidrógeno en aleaciones metálicas.

2.3.5. Técnicas de modulación aplicadas al transporte de hidrógeno

2.3.5.1. Circuitos equivalentes

En el caso de la interfase solución-metal generalmente se define un circuito eléctrico equivalente con elementos como capacidades, resistencias, inductancias, elementos de fase constante y elementos de transmisión. Estos elementos equivalentes resultan de una conceptualización del fenómeno electroquímico a través de una analogía con un circuito eléctrico pasivo, llamado equivalente, que no siempre resulta unívoco.

Considerando un punto de vista termodinámico, los procesos no disipativos que ocurren en la interfase pueden vincularse con capacidades (orientación de dipolos en la interfase, adsorción de hidrógeno, etc.), resultando dependientes de la frecuencia de medición. Por otra parte, los fenómenos irreversibles o disipativos son asociados con las resistencias de transferencia de carga, absorción, transporte de carga por iones en la solución, etc.

Los diagramas obtenidos pueden asociarse con varios circuitos eléctricos equivalentes, por lo que es necesario definir algún criterio basado en parámetros cinéticos y termodinámicos del sistema analizado para interpretar los resultados y por ende, la consistencia de los mismos.

Un circuito equivalente que represente la descarga de hidrógeno completa debe incluir los procesos de: transferencia de carga, adsorción, evolución y absorción y difusión de hidrógeno en la red metálica. El circuito de la Figura 2.5 es ampliamente utilizado para representar la inserción de hidrógeno [93,94,95] en donde R_{tc} , R_{ab} , R_{ev} representan la resistencia de transferencia de carga, la de absorción y la de evolución de hidrógeno; C_{dc} y C_{ad} las capacidades asociadas a la doble capa y a la adsorción de hidrógeno y Z_w la impedancia de Warburg con la que se representa la difusión de hidrógeno.

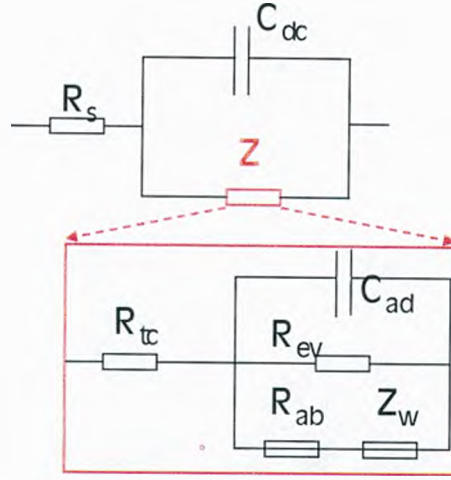


Figura 2.5. Circuito equivalente para la descarga de hidrógeno en metales [93-95]

La impedancia del circuito de la Figura 2.5 puede escribirse como:

$$Z(\omega) = R_{tc} + \frac{1}{i\omega C_{ad} + \frac{1}{R_{ev}} + \frac{1}{R_{ab} + Z_w}} \quad (2.70).$$

Para establecer la relación entre los parámetros de los circuitos equivalentes y las reacciones físico-químicas que ocurren en la interfase es necesario desarrollar la corriente faradaica como función del potencial y de las velocidades de reacción.

Para pequeñas perturbaciones el estado estacionario está desacoplado del perturbado pudiéndose tratar éstos dos en forma independiente. Si se linealiza alrededor del estado estacionario, teniendo en cuenta las dependencias plateadas en la ec. 2.19 (pág. 32), la ec. 2.20 (pág. 32) y los balances 2.34 y 2.35 (pág. 37) se obtiene un sistema lineal de ecuaciones diferenciales para las perturbaciones, que puede ser transformada en una ecuación algebraica más simple si se realiza la transformada de Fourier a ambos miembros de todas éstas ecuaciones, permitiendo esto obtener una solución puramente algebraica en el espacio de frecuencias.

A partir de la definición de corriente faradaica, ec. 2.20 (pág. 32), se tiene que:

$$\tilde{j}_b = \left(\frac{\partial j_1}{\partial \theta_H} + \frac{\partial j_2}{\partial \theta_{II}} \right) \tilde{\theta}_H + \left(\frac{\partial j_1}{\partial E} + \frac{\partial j_2}{\partial E} + \frac{\partial j_4^{\text{dir}}}{\partial E} \right) \tilde{E} \quad (2.71),$$

donde las derivadas parciales están especificadas a los valores del estado estacionario sobre el cual se realiza la perturbación y el símbolo " $\tilde{}$ " simboliza la perturbación en la variable que ahora es función de la frecuencia.

Utilizando el balance de masa expresado en 2.34 (pág. 37) y las dependencias de cada una de las reacciones presentadas en 2.19 (pág. 32), se obtiene que:

$$(i\omega\Gamma_m - \frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} + 2\frac{\partial J_3}{\partial \theta_H})\tilde{\theta}_H + \frac{\partial J_4^{ind}}{\partial \theta_H}\tilde{\theta}_H + \frac{\partial J_4^{ind}}{\partial c_0}\tilde{c}_0 - (\frac{\partial J_1}{\partial E} - \frac{\partial J_2}{\partial E})\tilde{E} = 0 \quad (2.72).$$

Por otro lado, del balance de masa para el hidrógeno absorbido (ec. 2.35, pág. 37) en estado estacionario, se obtiene que:

$$\frac{\partial J_4^{ind}}{\partial \theta_H}\tilde{\theta}_H + \frac{\partial J_4^{ind}}{\partial c_0}\tilde{c}_0 = H_v\tilde{c}_0 - \frac{\partial J_4^{dir}}{\partial E}\tilde{E} \quad (2.73),$$

donde se ha definido H_v como una relación directa entre el flujo de hidrógeno que entra en el material, $J(0, t)$ y c_0 , dada por la ley de Fick según:

$$H_v = \frac{J(0, \omega)}{\tilde{c}_0} \quad (2.74).$$

Considerando que el flujo directo (J_4^{dir}) es despreciable respecto al indirecto (J_4^{ind}), matemáticamente se tiene que:

$$J_4 \approx J_4^{ind} \quad (2.75),$$

por lo que de la ec. 2.73 se obtiene una relación entre $\tilde{\theta}_H$ y $\tilde{c}_0$:

$$\tilde{c}_0 = \frac{\frac{\partial J_4}{\partial \theta_H}}{(H_v - \frac{\partial J_4}{\partial c_0})}\tilde{\theta}_H \quad (2.76).$$

La justificación de esta simplificación está dada por el hecho que de todo el hidrógeno descargado sólo una pequeña fracción penetra dentro del metal (menos del 10%) y el resto descarga como hidrógeno gaseoso. Experimentalmente esto fue confirmado por Bruzzoni et al. [96] a través de experiencias de permeación y donde se demostró que para espesores relativamente altos (como los que se usan en esta tesis) la función de transferencia de permeación tiende a la solución de concentración constante, la cual es consecuencia de un flujo de entrada indirecto a través del estado adsorbido.

Reemplazando 2.76 en 2.72 se obtiene entonces que:

$$\left(i\omega\Gamma_m - \frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} + 2\frac{\partial J_3}{\partial \theta_H} + \left(\frac{\partial J_4}{\partial \theta_H} (1 - (H_v - \frac{\partial J_4}{\partial c_0})^{-1}) \right) \right) \tilde{\theta}_H - \left(\frac{\partial J_1}{\partial E} - \frac{\partial J_2}{\partial E} \right) \tilde{E} = 0 \quad (2.77),$$

permitiendo despejar la función de transferencia entre $\tilde{\theta}_H$ y $\tilde{E}$:

$$\frac{\tilde{\theta}_H}{\tilde{E}} = \frac{i\omega\Gamma_m - \frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} + 2\frac{\partial J_3}{\partial \theta_H} + \left(\frac{\partial J_4}{\partial \theta_H} (1 - (H_v - \frac{\partial J_4}{\partial c_0})^{-1}) \right)}{\left(\frac{\partial J_1}{\partial E} - \frac{\partial J_2}{\partial E} \right)} \quad (2.78).$$

Utilizando esta última en 2.71 se obtiene la expresión de la impedancia, $Z(\omega)$:

$$\frac{\tilde{j}_b}{\tilde{E}} = \left(\frac{\partial j_1}{\partial \theta_H} + \frac{\partial j_2}{\partial \theta_H} \right) \frac{i\omega\Gamma_m - \frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} + 2\frac{\partial J_3}{\partial \theta_H} + \left(\frac{\partial J_4}{\partial \theta_H} (1 - (H_v - \frac{\partial J_4}{\partial c_0})^{-1}) \right)}{\left(\frac{\partial J_1}{\partial E} - \frac{\partial J_2}{\partial E} \right)} + \left(\frac{\partial j_1}{\partial E} + \frac{\partial j_2}{\partial E} \right) \quad (2.79a),$$

la que puede reordenarse como:

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \left(\frac{\partial j_1}{\partial E} + \frac{\partial j_2}{\partial E} \right) \left[1 + \frac{\frac{1}{\Gamma_m} \left(\frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} \right) \left(\frac{\partial J_1}{\partial E} - \frac{\partial J_2}{\partial E} \right)}{\left(\frac{\partial J_1}{\partial E} + \frac{\partial J_2}{\partial E} \right)} \right] \quad (2.79b).$$

$$i\omega - \frac{1}{\Gamma_m} \left[\frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} - \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} - 2\frac{\partial J_3}{\partial \theta_H} - \frac{\partial J_4 / \partial \theta_H}{1 - \frac{\partial J_4 / \partial c_0}{H_v}} \right]$$

Definiendo convenientemente los factores χ , β , γ y δ según:

$$\chi = \frac{\frac{1}{\Gamma_m} \left(\frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} \right) \left(\frac{\partial J_1}{\partial E} - \frac{\partial J_2}{\partial E} \right)}{\left(\frac{\partial J_1}{\partial E} + \frac{\partial J_2}{\partial E} \right)} = \frac{\partial(-j_0/F)}{\partial \theta_H} \left(1 - 2 \frac{\partial(-j_2)/\partial E}{\partial(-j_0)/\partial E} \right) \quad (2.80a),$$

$$\beta = \frac{1}{\Gamma_m} \left(\frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} - \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} - 2\frac{\partial J_3}{\partial \theta_H} \right) = \frac{\partial(d\theta/dt + J_4/\Gamma_m)}{\partial \theta_H} \quad (2.80b),$$

$$\gamma = \frac{1}{\Gamma_m} \frac{\partial J_4}{\partial \theta_H} \quad (2.80c),$$

$$\delta = \frac{\partial J_4}{\partial c_o} \quad (2.80d).$$

La impedancia puede reescribirse entonces como:

$$Z(\omega) = \frac{R_{tc}}{1 + \frac{\chi}{i\omega - \beta + \frac{\gamma}{1 - \delta/H_v}}} = R_{tc} \left(\frac{i\omega - \beta + \frac{\gamma}{1 - \sigma/H_v} + \chi - \chi}{i\omega - \beta + \frac{\gamma}{1 - \delta/H_v} + \chi} \right) =$$

$$R_{tc} + \frac{1}{-\frac{i\omega}{\chi R_{tc}} + \frac{\beta}{\chi R_{tc}} - \frac{1}{R_{tc}} - \frac{\gamma}{\left(1 - \delta/H_v\right) R_{tc} \chi}} \quad (2.81),$$

donde la resistencia de transferencia de carga, la capacidad de adsorción, la resistencia de evolución y la de absorción y la impedancia para la difusión según:

$$R_{tc} = \frac{\partial E}{\partial(-j_0)} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial j_1}{\partial E} + \frac{\partial j_2}{\partial E}\right)} \quad (2.82),$$

$$C_{ad} = \frac{1}{|\chi| R_{tc}} \quad (2.83),$$

$$R_{ev} = R_{tc} \frac{1}{\frac{\beta}{\chi} - 1} \quad (2.84),$$

$$R_{ab} = \frac{|\chi|}{\gamma} R_{tc} \quad (2.85),$$

$$Z_w = -\frac{\delta \chi}{\gamma H_v} R_{tc} \quad (2.86).$$

En caso de efectuar la carga catódica lejos del potencial de corrosión, es válido suponer que

las reacciones 2.14, 2.15 y 2.16 (pág. 31) estarán desplazadas hacia la formación de FeH_{ads} e H_2 respectivamente; por lo que sólo se considerará la rama catódica de cada una de ellas, obteniéndose:

$$\frac{1}{R_{\text{tc}}} = -\frac{\partial(j_1 + j_2)}{\partial E} = F \left(\frac{\alpha_1 F}{RT} J_1 + \frac{\alpha_2 F}{RT} J_2 \right) \quad (2.87a).$$

Si $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ entonces

$$\frac{1}{R_{\text{tc}}} = F \frac{\alpha F}{RT} (J_1 + J_2) = -\frac{\alpha F}{RT} (j_1 + j_2) \quad (2.87b).$$

En otras palabras, se espera una relación lineal entre la resistencia de transferencia de carga obtenida de los ajustes de los diagramas de impedancia con este modelo, y la inversa de la corriente catódica faradaica.

2.3.5.2. Desarrollo de la función de transferencia de permeación

El desarrollo de la función de transferencia aplicada a la permeación de hidrógeno requiere establecer los flujos de entrada y salida de hidrógeno de la membrana en estudio ($x = 0$ y $x = L$ respectivamente).

Si la perturbación aplicada es lo suficientemente pequeña, la variación de la densidad de corriente resulta de una combinación lineal de la variación del potencial y la fracción de hidrógeno adsorbido. A partir de la definición de corriente faradaica (ec 2.20, pág. 32) y el balance de masa (2.34, pág. 37) la perturbación en el flujo de hidrógeno respecto del estado estacionario (denotado con el subíndice ss) puede expresarse en función de las variaciones del potencial y del intermediario adsorbido según:

$$dJ_0(\theta_H, E) = \left(\frac{\partial \left(\Gamma_m^0 \frac{d\theta_H(0, t)}{dt} + 2J_2 + 2J_3 + J_4 \right)}{\partial \theta_H} \right)_{\text{ss}} d\theta_H + \left(\frac{\partial (2J_2 + J_4^{\text{dir}})}{\partial E} \right)_{\text{ss}} dE \quad (2.88).$$

Considerando además que la variación del potencial puede escribirse:

$$dE = \frac{dJ_0 - \left(\frac{\partial J_0}{\partial \theta_H} \right)_{ss} d\theta_H}{\left(\frac{\partial J_0}{\partial E} \right)_{ss}} \quad (2.89),$$

la variación del flujo de hidrógeno puede expresarse entonces como:

$$dJ_0(\theta_H, E) = \left(\frac{\partial(\Gamma_0^m \frac{d\theta_H(0, t)}{dt} + 2J_2 + 2J_3 + J_4)}{\partial \theta_H} \right)_{ss} d\theta_H + \left(\frac{\partial(2J_2 + J_4^{dir})}{\partial E} \right)_{ss} \frac{dJ_0 - \left(\frac{\partial J_0}{\partial \theta_H} \right)_{ss} d\theta_H}{\left(\frac{\partial J_0}{\partial E} \right)_{ss}} \quad (2.90).$$

Definiendo convenientemente el parámetro k_1 :

$$k_1 = 1 - \left(\frac{\partial(2J_2 + J_4^{dir})/\partial E}{\partial(J_1 + J_2 + J_4^{dir})/\partial E} \right)_{ss} \quad (2.91).$$

Se puede obtener otra expresión de k_1 a partir de la evaluación de las derivadas parciales utilizando las expresiones de los flujos de las reacciones involucradas (2.14 a 2.17, pág. 31). Despreciando las reacciones inversas, las derivadas de los flujos de Volmer, Heyrovsky y de la reacción de absorción directa son:

$$\left(\frac{\partial J_1}{\partial E} \right)_{ss} = -\frac{F}{RT} \alpha_1 J_1^{ss} \quad (2.92),$$

$$\left(\frac{\partial J_2}{\partial E} \right)_{ss} = -\frac{F}{RT} \alpha_2 J_2^{ss} \quad (2.93),$$

$$\left(\frac{\partial J_4^{dir}}{\partial E} \right)_{ss} = -\frac{F}{RT} \alpha_{dir} J_{dir}^{ss} \quad (2.94),$$

obteniéndose la nueva expresión de k_1 :

$$k_1 = 1 - \frac{2J_2^{ss} \alpha_2 + \alpha_{dir} J_{dir}^{ss}}{J_2^{ss} \alpha_2 + J_1^{ss} \alpha_1 + \alpha_{dir} J_{dir}^{ss}} \quad (2.95).$$

Reemplazando la expresión precedente en 2.90, la variación del flujo a la entrada de la membrana resulta:

$$dJ_0(\theta_H, E) = \left(\frac{\partial(\Gamma_{in}^0 \frac{d\theta_H(0,t)}{dt} + 2J_2 + 2J_3 + J_4)}{\partial\theta_H} \right)_{ss} d\theta_H + (1 - k_1) \left(dJ_0 - \left(\frac{\partial J_0}{\partial\theta_H} \right)_{ss} d\theta_H \right) \quad (2.96).$$

Considerando que:

$$\frac{\partial J_0}{\partial\theta} = \frac{\partial(J_1 + J_2 + J_4^{dir})}{\partial\theta} \quad (2.97),$$

y que J_4^{dir} no depende de la fracción de hidrógeno adsorbido, se puede definir k'_c según:

$$k'_c = 2 \left(\frac{\partial J_1}{\partial\theta_H} \right)_{ss} + (1 + k_1) \left(\frac{\partial J_2}{\partial\theta_H} \right)_{ss} - (1 - k_1) \left(\frac{\partial J_1}{\partial\theta_H} \right)_{ss} \quad (2.98a)$$

A partir de la evaluación de las derivadas parciales utilizando las expresiones de los flujos de las reacciones involucradas (2.14 a 2.17, pág. 31) se obtiene otra expresión de k'_c :

$$k'_c = \frac{2J_3^{ss}}{\theta_{H_{ss}}} + (1 + k_1) \frac{J_2^{ss}}{\theta_{H_{ss}}} + (1 - k_1) \frac{J_1^{ss}}{1 - \theta_{H_{ss}}} \quad (2.98b).$$

Para el caso en que $\theta_H \ll 1$, la variación de $\left(\frac{\partial J_1}{\partial\theta_H} \right)_{ss}$ es nula por lo que k'_c se simplifica según:

$$k'_c = \frac{2J_3^{ss}}{\theta_{H_{ss}}} + (1 + k_1) \frac{J_2^{ss}}{\theta_{H_{ss}}} \quad (2.98c).$$

Reemplazando 2.98a en la ec. 2.96 se obtiene que:

$$dJ_0 = \frac{\left(\Gamma_{in}^0 \left(\frac{\partial(d\theta_H/dt)}{\partial\theta_H} \right)_{ss} + k'_c \right) d\theta_H + dJ_4}{k_1} \quad (2.99).$$

En forma análoga, el balance de masa para el hidrógeno en la superficie de salida puede escribirse como:

$$\Gamma_m^L \frac{d\theta_H(L,t)}{dt} = J_4^{ss} - 2J_{H_2}^{ss} - J_{ox}^{ss} \text{ en } x = L \quad (2.100),$$

donde J_4^{ss} y J_{ox}^{ss} son el flujo de hidrógeno en estado estacionario que llega a la superficie de salida y el flujo de oxidación controlado por el potencial aplicado respectivamente. Como reacción paralela a la oxidación puede considerarse una reacción de desprendimiento de hidrógeno con una cinética similar a la reacción de Tafel y considerando una perturbación lineal se obtiene:

$$dJ_{ox}(L,t) = \frac{-\partial \left(\Gamma_m^L \frac{d\theta_H(L,t)}{dt} + 2k_L (\Gamma_m^L)^2 (\theta_H(L,t))^2 \right)}{\partial \theta_H(L,t)} d\theta_H(L,t) + dJ_4 \quad (2.101).$$

Es decir, la diferencia entre la corriente de oxidación y el flujo que llega a la superficie externa de la membrana es el flujo debido a la recombinación o a la adsorción de hidrógeno en la superficie externa.

Combinando las ec. (2.99) y (2.101), realizando la Transformada de Fourier de las mismas y considerando la perturbación respecto del estado estacionario (denotado con supraíndice $\tilde{\theta}, \tilde{J}$) se obtiene la función de transferencia:

$$H_{jLjn}(\omega) = \frac{[-i\omega\Gamma_m - 4k_L]\tilde{\theta}_H(L,\omega) + \tilde{J}_4(L,\omega)}{[i\omega\Gamma_m + k'_c]\tilde{\theta}_H + \tilde{J}_4(0,\omega)} k_1 \quad (2.102).$$

Si el potencial elegido para la detección del hidrógeno es el adecuado y además se coloca un recubrimiento de paladio en dicha superficie se asegura de que no habrá reacción competitiva a la oxidación por lo que $J_4(L,t) = J_{ox}(L,t)$, y la expresión precedente se simplifica a:

$$H_{jLjn}(\omega) = \frac{\tilde{J}_4(L,\omega)}{[i\omega\Gamma_m + k'_c]\tilde{\theta}_H + \tilde{J}_4(0,\omega)} k_1 \quad (2.103).$$

Suponer que el paso determinante de la inserción es el de absorción de hidrógeno, la

concentración de hidrógeno absorbido en las primeras capas atómicas del metal puede considerarse en equilibrio con el hidrógeno adsorbido, es decir:

$$c_0 = c(0, t) = f[\theta_H(0, t)] \quad (2.104).$$

En el caso más simple puede considerarse una relación de tipo Langmuir (con entalpía de adsorción independiente de θ_H) que para bajos recubrimientos superficiales de hidrógeno resulta:

$$c_0 = c(0, t) = \frac{k_4}{k_{-4}} \frac{\theta_H}{1 - \theta_H} = \frac{1}{K_{eq}} \frac{\theta_H}{1 - \theta_H} \quad (2.105a),$$

$$c_0 \approx \frac{\theta_H}{K_{eq}} \quad (2.105b).$$

Definiendo por conveniencia:

$$H_{J_L, J_0}(\omega) = \frac{J_4(L, \omega)}{J_4(0, \omega)} \quad (2.106),$$

$$H_{J_L, c_0}(\omega) = \frac{J_4(L, \omega)}{c(0, \omega)} \quad (2.107),$$

y reemplazando (2.106) y (2.107) en (2.103), se obtiene la siguiente expresión de $H_{j_L, j_0}(\omega)$:

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = \frac{H_{J_L, c_0}(\omega) H_{J_L, J_0}(\omega)}{[i\omega\Gamma_m + k'_c] K_{eq} H_{J_L, J_0}(\omega) + H_{J_L, c_0}(\omega)} k_l \quad (2.108).$$

De esta manera se ve que la función de transferencia medida experimentalmente es una combinación no lineal de las funciones de transferencia a flujo y a concentración, multiplicadas por el parámetro k_l :

$$\frac{1}{H_{j_L, j_0}(\omega)} = \frac{1}{k_l} \left(\frac{(i\omega\Gamma_m K_{eq} + k_c)}{H_{J_L, c_0}(\omega)} + \frac{1}{H_{J_L, J_0}(\omega)} \right) \quad (2.109),$$

donde se ha definido un nuevo parámetro k_c que resulta:

$$k_c = k'_c K_{eq} \quad (2.110).$$

Un análisis detallado de la ec. (2.109) indica que la función tiene dos contribuciones: una que depende de la concentración superficial de hidrógeno (la función H_{J_L, c_0}) y otra que depende de los flujos de hidrógeno a la entrada y a la salida de la membrana (H_{J_L, J_0}) además de los dos parámetros reales k_c y k_1 , los cuales dependen de las reacciones químicas involucradas en la absorción. El parámetro k_1 depende de la reacción de Heyrovsky y de la inserción directa; mientras que k_c/k'_c están relacionados con las reacciones de evolución de hidrógeno a partir del intermediario adsorbido.

La función H_{J_L, c_0} puede asociarse con una condición de concentración constante y H_{J_L, J_0} con una condición de flujo constante. Para el caso de una inserción puramente directa k_c/k'_c serían nulos.

El mecanismo indirecto para la entrada de hidrógeno que involucra la presencia del intermediario adsorbido implica un cambio de fase de la corriente de carga debido a que funciona como un elemento capacitivo nuevo en la interfase sólido/solución. Por otro lado, el mecanismo directo o lo que es lo mismo ausencia de intermediario adsorbido, no implica cambio de fase alguno entre la corriente de carga y de permeación, sólo un cambio de módulo relacionado con la absorción del hidrógeno en el metal. En el hierro y sus aleaciones se ha encontrado que en la mayoría de las condiciones experimentales ensayadas, la entrada de hidrógeno procede mediante un mecanismo indirecto; mientras que en el paladio la entrada de hidrógeno puede resultar directo o indirecto dependiendo este último de la formación de una fase con alta solubilidad de hidrógeno en la superficie de entrada. Es importante destacar que la inserción de hidrógeno por vía directa o indirecta deriva de considerar cuál es la especie que se forma en la reacción catódica, H_{abs} o H_{ads} .

La relación explícita entre el coeficiente de difusión y las funciones $H_{J_L, J_0}(\omega)$ y $H_{J_L, c_0}(\omega)$ están desarrolladas en el Anexo 1. A partir de sus expresiones se deduce que en el límite de baja frecuencia:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{k_1}{H_{J_L, J_0}(\omega)} = \frac{k_c L}{D} + 1 \quad (2.111).$$

2.4. Evaluación de la fragilización

2.4.1. Factor crítico de intensidad de tensiones

Un concepto fundamental en la mecánica de fractura es el de fuerza impulsora para el

crecimiento de la fisura, denominada K . Este parámetro caracteriza el campo de tensiones en la punta de una fisura a partir de las tensiones aplicadas, σ y del tamaño del defecto considerado, a , para una dada geometría de probeta. Según cómo se realiza la aplicación de la carga, K tiene diversas expresiones. Asumiendo el sistema de coordenadas mostrado en la Figura 2.6, se pueden definir tres modos de aplicación de carga, en donde r es la coordenada esférica ^[55]:

Modo I: el cual se caracteriza por desplazamientos simétricos en los planos xy y xz ($u \neq 0, v \neq 0, w = 0$):

$$K_I = \lim_{r \rightarrow 0} [\sigma_{yy} (2\pi r)^{1/2}] \quad (2.112).$$

Modo II: caracterizado por desplazamientos simétricos respecto del plano xy y de hélice respecto del plano xz ($u \neq 0, v \neq 0, w = 0$):

$$K_{II} = \lim_{r \rightarrow 0} [\tau_{xy} (2\pi r)^{1/2}] \quad (2.113).$$

c) Modo III: caracterizado por deformación no plana asociada a desplazamientos de hélice simétrica respecto de los planos xy y xz ($u = 0, v = 0, w \neq 0$ y $\partial w / \partial z = 0$):

$$K_{III} = \lim_{r \rightarrow 0} [\tau_{yz} (2\pi r)^{1/2}] \quad (2.114),$$

donde r es la distancia desde la punta de la fisura al punto donde la tensión es calculada, y σ_{ij} y τ_{ij} las tensiones normales y de corte en los planos ij respectivamente.

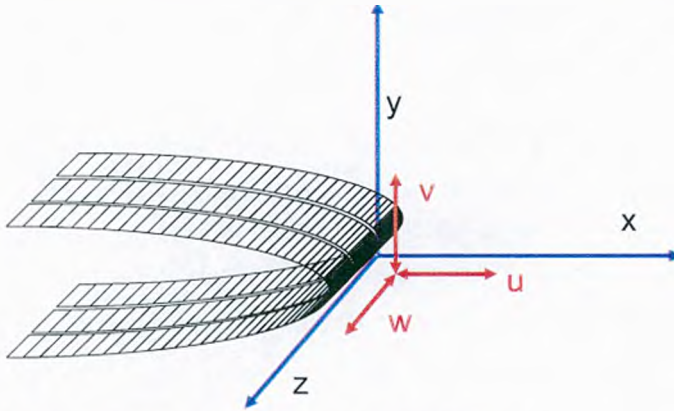


Figura 2.6. Sistema de referencia en la punta de la fisura.

El otro concepto fundamental es el de factor de intensidad de tensiones crítico o K_c ;

^[55] $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

parámetro que representa un umbral a partir del cual se produce el crecimiento inestable de una fisura cuando se alcanza una particular combinación de σ y a . Este parámetro depende de las características del material, de la temperatura, de la velocidad y del modo de carga. El parámetro K_{IC} [97,98] resulta de particular importancia para caracterizar la resistencia de los materiales en condiciones de fractura plana lineal elástica.

Usando conceptos de la mecánica de fractura lineal elastoplástica, la fuerza impulsora crítica para el crecimiento de la fisura o el trabajo necesario por unidad de área para extender la fisura (K_c) puede expresarse de forma general en función la tensión crítica requerida (σ_c), la geometría de la probeta utilizada ($f(g)$) y la longitud de la fisura (a) según:

$$K_c = \sigma_c f(g) \sqrt{\pi a} \quad (2.115).$$

Las tensiones críticas en presencia de elementos fragilizantes como es el caso del hidrógeno para el hierro y sus aleaciones, disminuyen y en consecuencia se presentan fallas aún cuando las tensiones aplicadas son mucho menores que las de diseño. En la fragilización por hidrógeno se distinguen dos casos: Fractura asistida por Hidrógeno Externo (Hydrogen Environment Assisted Cracking-HEAC) si el hidrógeno se encuentra inicialmente fuera de la probeta y; Fractura asistida por Hidrógeno Interno (Internal Hydrogen Assisted Cracking-IHAC) si el mismo se encuentra ya presente en el material como consecuencia de algún proceso de fabricación o de protección catódica y se evidencia a partir de la aplicación de una tensión.

Los fenómenos de IHAC y HEAC son afectados de igual manera por variables como la tensión aplicada, la velocidad de carga aplicada, el tipo de aleación, temperatura, concentración de hidrógeno, efecto de impurezas. La diferencia principal entre ambos fenómenos se debe a la cinética de crecimiento de la fisura [99] y la localización del daño en la punta de la fisura [100,101].

La concentración de hidrógeno absorbido modifica tanto el factor de intensidad crítico como el crecimiento subcrítico [***] de la fisura en IHAC. Gran cantidad de resultados experimentales en aceros AISI 4340, 300M y en aceros maraging [102,103,104,105], muestran que el factor crítico de intensidad de tensiones en presencia de hidrógeno interno, K_{IHAC} disminuye con el aumento de la cantidad de hidrógeno total absorbido, c_{H-TOT} (en las trampas reversibles e irreversibles presentes). Este comportamiento se representa por una relación del tipo:

$$K_{IHAC} (c_{H-TOT})^p = cte \quad (2.116),$$

[***] Se denomina crecimiento subcrítico cuando la fisura avanza de manera controlada; en contraposición de cuando se produce la fractura catastrófica.

donde las constantes son parámetros determinados experimentalmente [106] y la concentración de hidrógeno total es determinada por extracción en vacío o con gas inerte a altas temperaturas.

Experiencias sistemáticas en acero AerMet®100 [107,108,109] ensayado en aire húmedo mostraron que el K_{IIHAC} no solamente disminuye con el hidrógeno total sino con el hidrógeno difusible, c_{H-DIFF} :

$$K_{IIHAC} (MPa m^{0.5}) = 40 (c_{H-DIFF})^{-0.54} \text{ (ppm)} \quad (2.117),$$

$$K_{IIHAC} (MPa m^{0.5}) = 100 (c_{H-TOT})^{-0.49} \text{ (ppm)} \quad (2.118).$$

La misma dependencia entre el factor de intensidad crítico y la concentración de hidrógeno se da en el caso EHAC. En este caso, la absorción de hidrógeno es controlada por las variables de los gases o de las soluciones electrolíticas utilizadas. En aceros sometidos a carga de hidrógeno gaseoso se ha observado un incremento de la velocidad de crecimiento subcrítico y un K_{IEHAC} decreciente con el aumento de la presión del gas [106, 110, 111, 112, 113].

Si bien las experiencias mencionadas anteriormente están de acuerdo con la teoría de fragilización por hidrógeno: menor resistencia con el aumento de la concentración de la especie fragilizante; es reconocido que la presencia de una fisura incrementa las tensiones elásticas en la punta de la fisura alterando la red cristalina y por lo tanto la solubilidad del hidrógeno. Más aún, en el caso de medios electrolíticos la concentración de los reactantes de interés en la punta de la fisura podría diferir de la del seno de la solución. De manera de obtener concentraciones de hidrógeno que representen las condiciones fisicoquímicas en la punta de la fisuras y relacionarlas con K_{IEHAC} , se han realizado estudios que pretenden incorporar dichos efectos. Algunos simulando las soluciones de ensayo que se presentan en la punta de la fisura [114, 115], y otros, incorporando mediante cálculo el efecto de la tensión sobre la solubilidad del hidrógeno a partir de los valores obtenidos a partir de la permeación de hidrógeno en el medio de interés [106,116,117]. Un ejemplo de este último caso se muestra en la Figura 2.7 se muestra la relación entre K_{IEHAC} para un acero AISI 4340 ensayo en medio gaseoso y electrolítico [3,106,118] en función de la cantidad de hidrógeno absorbido a partir de ensayos de permeación, incluyendo un factor de $2,4\sigma_{YS}$ para el incremento de solubilidad debido a la tensión hidrostática en la punta de la fisura. Las correlaciones obtenidas para el caso de carga con hidrógeno gaseoso y a potencial de corrosión en 3,5% (p/p) de NaCl con adición de H_2S fueron:

$$K_{IEHAC} (MPa m^{0.5}) = 23,9 (c_{H-DIFF})^{-0.25} \text{ (ppm)}, \quad (2.119),$$

$$K_{IEHAC} (MPa m^{0.5}) = 21,4 (c_{H-DIFF})^{-0.15} \text{ (ppm)}, \quad (2.120),$$

respectivamente.

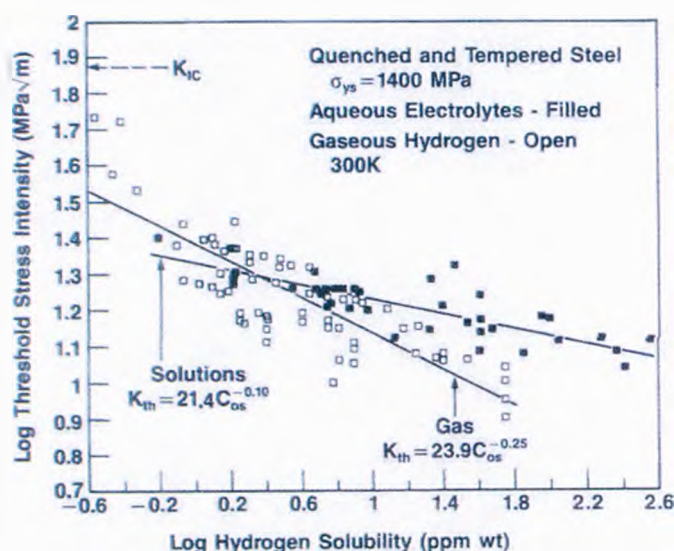


Figura 2.7. Correlación entre K_{IEHAC} y la concentración de hidrógeno en la punta de la fisura en acero AISI 4340 (σ_{YS} 1400 MPa/203 ksi) ensayado en distintos medios según [3]. La cantidad de hidrógeno en la punta de la fisura fue obtenida a partir de ensayos de permeación y corregida por la presencia de tensión hidrostática en la punta de la fisura, la que se tomó como $2,4\sigma_{YS}$.

Gangloff [3] menciona que es usual corregir la concentración de hidrógeno obtenida a partir de los ensayos de permeación por un factor que depende de la tensión hidrostática; como el mostrado en el ejemplo anterior. Uno de los trabajos fundamentales que avalan la introducción de este factor de corrección, fue el de Beck et al. [119] quienes evaluaron el efecto de la tensión elástica en hierro puro y acero AISI 4340 en los flujos y coeficientes de permeación de hidrógeno. Dichos autores no encontraron variaciones significativas del coeficiente de difusión al aplicar la carga mientras que observaron un aumento del flujo de hidrógeno como consecuencia de la tensión elástica aplicada. A raíz de estos hallazgos propusieron que el incremento de solubilidad estaba dado por la distorsión de los sitios intersticiales de la red y le asignaron una dependencia del tipo exponencial con la tensión aplicada según:

$$\frac{c_H^\sigma}{c_H} = \exp(3\sigma^2 V / ERT) \quad (2.121),$$

donde σ , V e E son la tensión aplicada, el volumen molar del hierro y el módulo de Young, respectivamente. Para las constantes utilizadas por los mencionados autores, una tensión aplicada de 686 MPa (99,5 ksi) produciría un incremento del 25% en la solubilidad del hidrógeno.

Aún cuando las tensiones utilizadas en los ensayos de Beck et al. [119] estaban en el rango elástico, el comportamiento del flujo de permeación al retirar la carga aplicada resultó dependiente de la misma. Para tensiones elásticas menores al 30% de la tensión de fluencia del acero AISI 4340, el flujo de permeación disminuyó al valor inicial al retirar la carga; mientras que se mantuvo sin cambios al retirar cargas mayores al 65% de su tensión de fluencia. Estas observaciones pueden explicarse a partir de la generación de micro-plasticidad durante la carga y descarga en el rango elástico, producto de la formación de dislocaciones [120,121].

Un tercer parámetro utilizado en la evaluación de la fragilización es la velocidad de crecimiento de la fisura en función del factor de intensidad aplicado (K), particularmente importante para la predicción de la vida de los materiales sometidos a cargas cíclicas en medios hidrogenados. Si bien se conoce que la velocidad de crecimiento de fisura (da/dt) en función de K tiene tres etapas mostradas en la Figura 2.8, la velocidad de crecimiento subcrítico, es decir de crecimiento controlado que es independiente del factor de intensidad aplicado, $(da/dt)_{II}$, es la que permite identificar el mecanismo que gobierna el proceso de crecimiento. Es por esta razón que gran cantidad de trabajo teórico y experimental ha sido dedicado a estudiar la velocidad de crecimiento de fisura en la región II [122]; algunos de los cuales se presentarán a continuación.

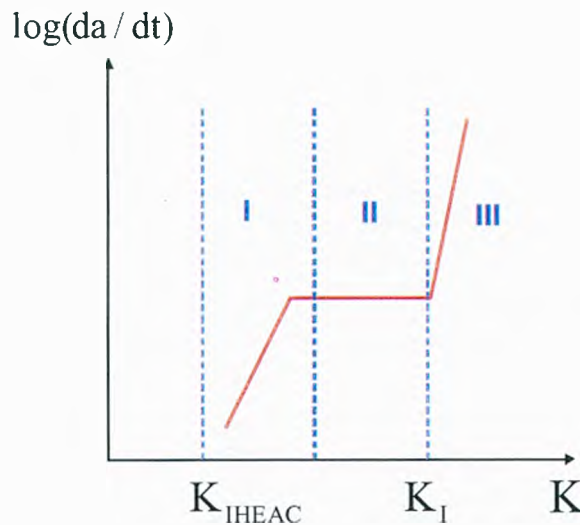


Figura 2.8. Esquema cinético de crecimiento de la fisura en función del factor de intensidad de tensiones aplicado.

Wei et al. [123, 124] estimaron la velocidad de crecimiento subcrítico, $(da/dt)_{II}$, considerando distintas situaciones de HEAC:

- Quando el transporte de reactante hacia la punta de la fisura es lenta, el potencial químico del mismo en la superficie está disminuida respecto de la del seno de la

solución y $(da/dt)_{II}$ resulta:

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{II} = \frac{pC_1}{\sqrt{T}} \quad (2.122),$$

donde p es la presión de la especie fragilizante en el caso del gas o la fugacidad resultante utilizando una ley de Sieverts para el caso de carga electroquímica, T es la temperatura y C_1 es una constante electroquímica que refleja la cinética electroquímica y las condiciones de borde. Esta última puede depender de la temperatura, el pH, el potencial de electrodo o la presión de gas.

- b) Cuando el transporte del reactante (de presión p) hacia la punta de la fisura es rápida, el limitante de la velocidad de crecimiento de la fisura es la reacción superficial, la cual se expresa por una constante de velocidad k_s que depende exponencialmente de la temperatura con una energía de activación característica para la reacción, E_{surface} :

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{II} \propto p^m k_s = p^m \exp(-E_{\text{surface}}/RT) \quad (2.123).$$

- c) En el caso de que la producción de hidrógeno en la punta de la fisura sea rápida y se alcance el equilibrio rápidamente entre la concentración superficial y la absorbida, el limitante de la velocidad es la velocidad de difusión de hidrógeno hacia la zona crítica, por lo que $(da/dt)_{II}$ resulta:

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{II} \propto \sqrt{pD} = \sqrt{pD_0} \exp(-E_D/2RT) \quad (2.124),$$

donde p es la presión del gas o la fugacidad equivalente en el caso de carga electroquímica, D es el coeficiente de difusión de hidrógeno y E_D es la energía de activación para la difusión.

Cuando existen múltiples etapas y/o reactantes que limitan la velocidad subcrítica de crecimiento de la fisura, pueden requerir formulaciones más complejas que las ecuaciones presentadas anteriormente [125]. Por ejemplo, en caso de que la fragilización se produzca a partir de un gas disuelto que debe transportarse a la punta de una fisura y reaccionar para producir la especie fragilizante (como es el caso del ácido sulfhídrico y del hidrógeno), $(da/dt)_{II}$ dependerá tanto del control difusivo del hidrogeno dentro del material como por la adsorción y reacción superficial de la especie fragilizante. Si bien en determinadas condiciones uno de los factores puede dominar la velocidad de crecimiento, existirá una zona de transición donde ambos procesos serán importantes, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.9. Esta zona de transición dependerá de la presión y la

temperatura para cada medio de ensayo o servicio y del material considerado.

Para la fragilización por hidrógeno asistida por el medio (HEAC), numerosos investigadores [126,127,128,129,130,131] sugieren que el régimen de crecimiento de la fisura está limitado por la velocidad de la reacción superficial que produce el hidrógeno. Por el contrario, Vehoff y colaboradores [13, 14] argumentan que la velocidad de propagación está determinada por la difusión de hidrógeno (de corto alcance) hasta la zona plástica. Gangloff y Wei [132] adhieren a esta última hipótesis a partir de las experiencias que realizaron en aceros maraging.

En los últimos años, a partir del desarrollo de cálculo a partir de elementos finitos [25-27] han surgido modelos micromecánicos que intentan calcular la velocidad de crecimiento subcrítico en medios hidrogenados. A continuación se presentan los conceptos y suposiciones para este modelado.

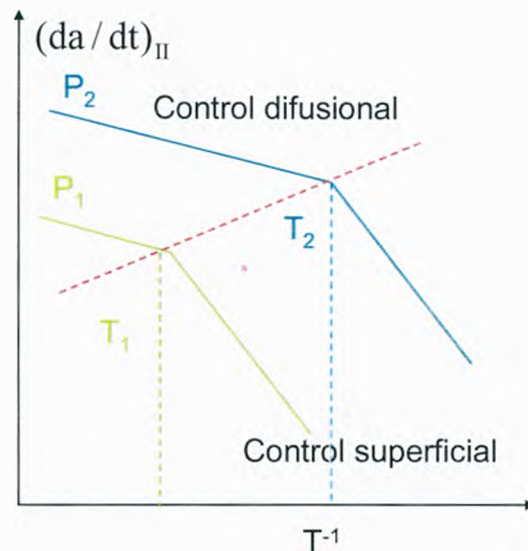


Figura 2.9. Esquema de la variación de la velocidad subcrítica de crecimiento de fisura en función de la temperatura para el fenómeno de fragilización por hidrógeno asistido por el medio, según referencia [125].

2.4.2. Modelado micromecánico y químico de la fragilización asistida por hidrógeno

El objetivo del modelado micromecánico y químico de la fragilización asistida por hidrógeno es predecir dependencias de la velocidad subcrítica de crecimiento de la fisura $(da/dt)_{II}$ y valores de factores de intensidad críticos en función de las variables del medio, del material y la forma de carga.

Para lograr este objetivo es necesario desarrollar relaciones que permitan obtener: a) la distribución de tensiones y deformaciones en la punta de la fisura, b) mapas de distribución de hidrógeno, c) localización del daño a una distancia crítica de la zona de fractura plástica (Fracture Plastic Zone, FPZ) y; d) un criterio de fragilización que involucre al hidrógeno.

El modelado debe incluir los factores críticos que gobiernan el EHAC e IHAC: a) la producción electroquímica del hidrógeno, b) el transporte y la solubilidad de hidrógeno en presencia de trampas, c) el crecimiento microscópico de la fisura, d) el acople entre mecánica del continuo y el avance de fisura a través de la formación de dislocaciones, e) el mecanismo de daño por hidrógeno, basado en plasticidad o decohesión. El modelado de K_{IEHAC} y K_{IIHAC} debe asumir condiciones de equilibrio mientras que $(da/dt)_{II}$ debe incluir formulaciones cinéticas.

Las complicaciones que surgen de este modelado multidisciplinario se deben en primer lugar, a la necesidad de integrar reacciones de generación y transporte de hidrógeno que conducen al crecimiento de la fisura. En segundo lugar, los factores considerados cambian abruptamente en rangos muy pequeños de acuerdo a la posición desde la punta de la fisura (0,05 a 20 μm); y finalmente, la posición donde se produce la localización del daño es controversial. Es por este conjunto de razones que los modelos resultan de tipo informativo y no totalmente predictivo para su uso en el análisis de integridad estructural.

Las descripciones de las tensiones y deformaciones en la punta de la fisura son de vital importancia para los modelos micromecánicos que involucran hidrógeno [3]. Un correcto tratamiento de la plasticidad para predecir las tensiones de apertura (σ_{YY}), las tensiones hidrostáticas (σ_{II}), y la deformación plástica (ϵ_p) es crítico. Se han utilizado tres formas de abordar este tema: a) mecánica de fractura elasto-plástica con análisis de elementos finitos; b) gradiente de deformación (Strain Gradient Plasticity-SGP), c) deslizamiento de dislocaciones.

a) Mecánica de fractura elasto-plástica

Rice [133] propuso las relaciones básicas para el tratamiento elasto-plástico que ha sido utilizado para EHAC e IHAC durante décadas (Figura 2.10). El campo de tensiones elasto-plásticas Hutchinson-Rice-Rosengren (HRR) describe las tensiones y deformaciones en la punta de la fisura en la zona plástica basada en la integral J. La tensión de apertura, σ_{YY} , aumenta desde la punta de la fisura partiendo del valor de la tensión de fluencia (σ_{YS}) hasta alcanzar un máximo a una distancia $x \propto K^2/\sigma_{YS}E$, y luego decrece como $1/x^{1/(1+n)}$ al fusionarse con el campo HRR, siendo n es el coeficiente de endurecimiento [***]. La distribución de tensión hidrostática refleja el comportamiento de σ_{YY} , siendo su valor

***] $n=1$ para la deformación elástica y está entre 10 y 20 para aleaciones de alta tensión

máximo un múltiplo de la σ_{YS} , dependiendo además del coeficiente de endurecimiento. Valores típicos de σ_H se encuentran entre $2,4\sigma_{YS}$ y $3,5\sigma_{YS}$ para aleaciones de alta fluencia [3].

Gerberich et al. [134, 135], y Akhurst y Baker [136] acoplaron el modelo de decohesión con la descripción mecánica del continuo de las tensiones en la punta de la fisura considerando un comportamiento elasto-plástico para calcular el K_{IEHAC} . En este modelo, a una distancia crítica, χ_{crit} , la fisura comienza a crecer cuando la tensión excede la fuerza cohesiva del material. El perfil de tensiones se caracteriza por un máximo (Figura 2.10), que resulta independiente del factor de tensión aplicado ($K_{Iapplied}$) y el ancho que se incrementa junto con el valor de $K_{Iapplied}$. La distancia crítica se concibe como una constante que depende de las características del material; mientras que la reducción de fuerza cohesiva en presencia del hidrógeno se calcula como:

$$\sigma_c^H = \sigma_c - A\sqrt{p_{H_2}} \exp(V_H(2,66\sigma_{YY} - 1,3\sigma_{YS})/3RT) \quad (2.125),$$

donde σ_c es la fuerza cohesiva en ausencia de hidrógeno, A es una constante, V_H es el volumen parcial del hidrogeno en el metal y p_{H_2} la presión parcial de hidrógeno. Este modelo se extendió para el uso en electrolitos utilizando las concentraciones de hidrógeno absorbidas obtenidas por permeación [106].

Este tipo de modelo fue usado para estudiar el efecto del hidrógeno en el flujo plástico, la coalescencia de microcavidades y la triaxialidad de la tensión macroscópica de acero A533 utilizado en recipientes de presión [137], relacionar tiempos de iniciación y crecimiento de fisura con la tensión aplicada y la fluencia en la fragilización por hidrógeno [138]; así como en modelado de K_{ISSC} [139].

b) Gradiente de deformación (Strain Gradient Plasticity-SGP)

En la formulación SGP, la tensión de apertura de la fisura puede alcanzar valores de $7\sigma_{YS}$ y $10\sigma_{YS}$ como consecuencia de la deformación de la punta de la fisura (Figura 2.10). Esto se debe al endurecimiento adicional causado por la acomodación de dislocaciones de acuerdo a las grandes deformaciones que se producen [140, 141, 142].

c) Deslizamiento de dislocaciones

En esta aproximación las dislocaciones son las que determinan la tensión elasto-plástica en la punta de la fisura [143, 144]. Las tensiones de apertura en la punta de la fisura alcanzan

entre 6,5 y 9 GPa para materiales con tensiones de fluencia de 1500 MPa. Es de aceptación general que la acumulación de hidrógeno en la FPZ está determinada por dos fuerzas impulsoras: la tensión hidrostática y la alta densidad de dislocaciones presentes.

La concentración de hidrógeno en la punta de la fisura ($c^{\text{crack tip}}$) se incrementa exponencialmente con la tensión hidrostática (σ_H) respecto de la concentración en sitios intersticiales (c_L) [145]:

$$\frac{c^{\text{crack tip}}}{c_L} \propto \exp(\sigma_H V_H / RT) \quad (2.126),$$

donde σ_H es aproximadamente $\approx 3\sigma_{YS}$ para el caso de la teoría convencional elastoplástica o $\approx 8\sigma_{YS}$ usando modelos plásticos.

El hidrógeno también se acumula debido a la presencia de trampas (con energía E_T) asociadas a la alta deformación plástica producida, teniendo una dependencia exponencial con la temperatura y la energía de la trampa considerada [3]:

$$\frac{c^{\text{crack tip}}}{c_L} \propto \exp((E_T + (\sigma_H V_H)) / RT) \quad (2.127).$$

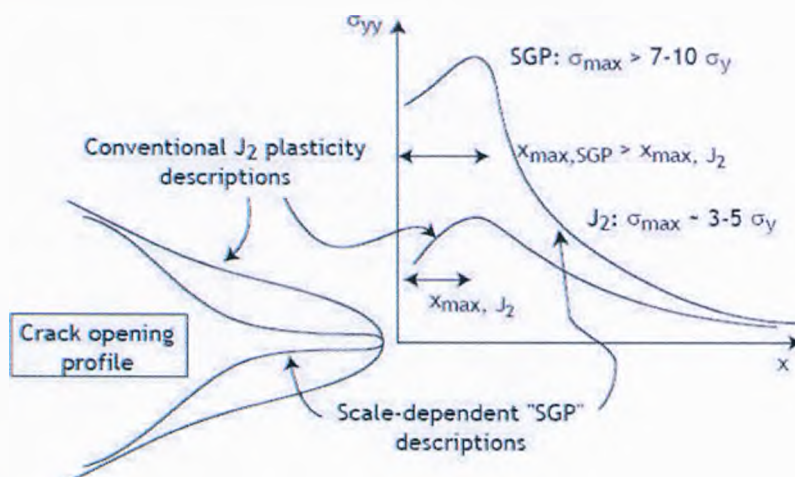


Figura 2.10. Diagrama esquemático de la tensión de apertura en la punta de una fisura para la descripción elastoplástica convencional (J_2) y para el modelo de gradiente de deformación (Strain Gradient Plasticity-SGP) según Gangloff [3].

Si bien es usual considerar solamente el efecto de las tensiones hidrostáticas en la distribución y difusión del hidrógeno, se reconoce que las tensiones de corte pueden incrementar también la solubilidad del hidrógeno [146]. Recientemente [147] se ha visto que las tensiones de corte incrementarían la solubilidad del hidrógeno y que la distribución de

hidrógeno respondería tanto a las tensiones hidrostáticas como de corte.

2.5. Mecanismos asistidos por sulfuro

El azufre es un elemento que se encuentra en la mayoría de los materiales y en gran cantidad de ambientes. La presencia azufre (tanto en forma molecular como iónica) puede provenir del medio de servicio, por ej., H_2S , $S_2O_3^{2-}$, SO_2 , HSO_4^- , SO_4^{2-} ; o formar parte del material: el azufre en solución sólida, el segregado por difusión hacia la superficie a alta temperatura o por disolución anódica preferencial de los bordes de granos enriquecidos en azufre.

La presencia de azufre se vincula con numerosas fallas por corrosión requiriendo en todos los casos que la especie fragilizante se encuentre adsorbida a la superficie del metal. Tanto el azufre atómico adsorbido como el sulfuro son reconocidas especies fragilizantes [148].

Un paso necesario para que la fragilización sea efectiva es el transporte de la especie hasta la superficie del metal y su posterior transformación a sulfuro/azufre. El azufre/sulfuro puede adsorberse por reducción de sulfatos o tiosulfatos o por adsorción de sulfuro presente en el medio. Una vez que la especie fragilizante se encuentra adsorbida, su efecto resulta independiente de cuál fue la especie original. En la Tabla 2.2 se resumen las especies fragilizantes junto con los procesos que involucra su adsorción en la superficie y las industrias que son afectadas por las mismas.

Origen del S	Especie	Proceso de transporte hacia la superficie	Áreas de implicancia práctica
En el ambiente	H_2S	Difusión en líquido	Gas y petróleo
	$S_2O_3^{2-}$	Difusión en líquido	Papel
	SO_2	Difusión en líquido y en la atmósfera	Atmosférica
	HSO_4^-	Difusión en líquido	Atmosférica
	SO_4^{2-}	Difusión en líquido	Agua a alta temperatura
Dentro del material	S en solución sólida	Difusión a alta temperatura en estado sólido o segregación anódica	Todas las industrias
	Segregación S en borde de grano	Difusión a alta temperatura en estado sólido o segregación anódica	Todas las industrias
	Inclusiones con S	Disolución y re-adsorción	Todas las industrias

Tabla 2.2. Fragilización producida por especies azufradas.

Se reconoce que la adsorción de sulfuro/azufre produce tres efectos:

1) Aumento de la velocidad de disolución anódica.

Los primeros estudios realizados en monocristales de Ni [149,150,151] y en aleaciones de Ni-Fe [152] demuestran que el anión sulfuro acelera la disolución anódica del metal. Este incremento en la velocidad de disolución se observa cuando la superficie está cubierta sólo por una monocapa de azufre adsorbido la cual permanece inalterada durante la disolución del metal. Es decir, una monocapa de azufre puede promover la disolución macroscópica de material, actuando como un catalizador. El efecto catalítico de sulfuro en la disolución de metales ha sido observado en cobre ensayado en soluciones de borato alcalino [153] y en el hierro ensayado en medio ácido con ácido sulfhídrico [154].

2) Aumento de la absorción de hidrógeno.

Se ha observado que el ácido sulfhídrico, aumenta considerablemente la cantidad de hidrógeno absorbido [155,156,157,158,159,160,161,162,163]. Si bien se reconoce el efecto negativo del ácido sulfhídrico en la resistencia a la fisuración por hidrógeno, todavía hoy existen controversias acerca del mecanismo de penetración de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico [164,165,166,167] y del mecanismo que produciría la fragilización. Se ha argumentado que el efecto altamente fragilizante del ácido sulfhídrico está vinculado con su capacidad de adsorción en los metales de transición [168,169] sería una de las formas en que favorece la fragilización. Esta adsorción [170] prevendría la adsorción de otras especies, evitando además la migración superficial de otras especies, reduciendo al mismo tiempo la energía de enlace de la superficie metálica en los sitios libres de azufre. Se han observado adsorciones superficiales de azufre respecto del hidrógeno tanto en hierro [171] como en rutenio [172].

Existen por lo menos seis mecanismos que tratan de explicar el aumento de la absorción de hidrógeno por el ácido sulfhídrico. Dos de ellos proponen al anión HS^- como la especie clave para el aumento de la absorción. En el caso de Iofa y Kam [173] el ión HS^- sería el agente acelerador de la reducción del protón aún cuando el dominio de pH donde se observa mayor incremento en la absorción de hidrógeno sea el cual en donde la especie mayoritaria es el H_2S . Por su parte Bolmer [174] propone un mecanismo de reacción donde a corrientes menores que el límite difusional de la especie H_2S , la evolución de hidrógeno está dada por la relación $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$.

Bockris et al. [59] explican el incremento de la absorción de hidrógeno como consecuencia de la disminución de la unión M-H_{ads} en presencia de azufre. Sus suposiciones indican que el sobrepotencial de descarga hidrógeno se incrementaría

con la concentración de ácido sulfhídrico, contrario a la evidencia experimental [118,175,176].

Otros dos mecanismos se basan en que el H_2S puede actuar como puente para la descarga de protón, a través de la especie $(Fe-H_2S)^-_{ads}$. El mecanismo original fue planteado por Kawashima et al. [118], en el cual una vez ocurrida la adsorción de H_2S , se produce la reducción del complejo adsorbido, luego la protonación del mismo y finalmente la absorción según:



Este mecanismo estaría de acuerdo con el aumento del sobrepotencial catódico sin alteraciones de la pendiente de Tafel observado por dichos autores en medio ácido con pequeños agregados de ácido sulfhídrico. Iyer et al. [177] adoptaron el modelo de Kawashima et al. [118] proponiendo una adsorción de tipo Frumkin-Temkin para el intermediario adsorbido. Por su parte Collet-Lacoste et al. [178] propusieron un aumento de absorción de hidrógeno por ácido sulfhídrico (proporcional a su fracción adsorbida) que ocurriría en paralelo a la absorción por protón.

Por último, Crolet y colaboradores [179,180,181,182] proponen un mecanismo directo de entrada de hidrógeno en presencia de sulfhídrico en el cual se produce una reducción y deprotonación simultánea del complejo (H_2S-Fe) adsorbido en la superficie, según:



Estos complejos adsorbidos actúan como catalizadores de la reacción catódica ya que promueven la adsorción del protón.

3) Incremento de la velocidad de crecimiento de fisura.

Se ha observado que la presencia de ácido sulfhídrico gaseoso incrementa $(da/dt)_{II}$ [123,124], mostrado en la Figura 2.11. En esta figura se observa que la dependencia de dicha velocidad con la temperatura varía según la presión de sulfhídrico, pudiéndose identificar distintos mecanismos limitantes, a partir de usar las aproximaciones planteadas en la sección 2.4.1. En el caso de la curva (a) para 0,026

bar de H_2S el mecanismo limitante sería la difusión de hidrógeno a la zona crítica. En el caso de la curva (b), para bajas presiones de sulfhídrico, el mecanismo limitante para el crecimiento de la fisura sería el transporte de gas hasta la punta de la fisura; mientras que en el caso (c) sería la reacción superficial de absorción de hidrógeno. Baer et al. [183] sugieren que $(da/dt)_{II}$ está controlada por la adsorción de H_2S durante el crecimiento de la fisura. Lu et al. [184] encontraron que la velocidad de crecimiento de la fisura a temperatura ambiente en acero AISI 4340 es proporcional a la presión de ácido sulfhídrico.

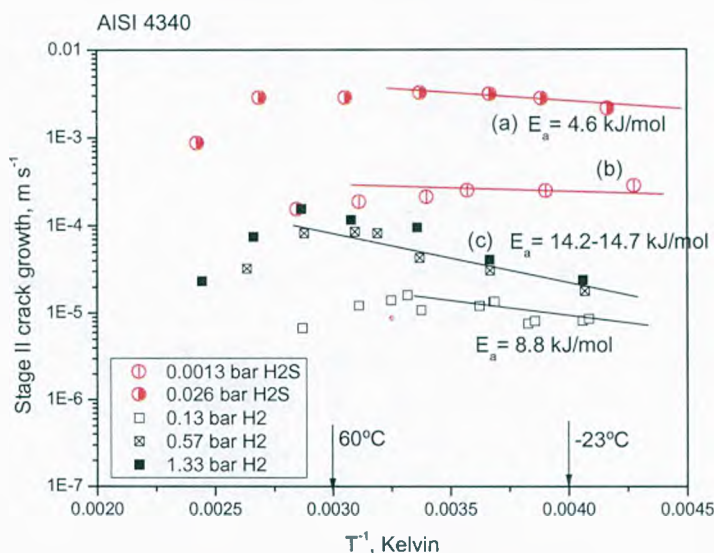


Figura 2.11. Velocidad de crecimiento de fisura en presencia de ácido sulfhídrico para un acero AISI 4340 de 195 ksi (1345 MPa) de fluencia. Según referencias [123,124].

La razón por la cual el ácido sulfhídrico es tan estudiado como agente fragilizante consecuencia de las fallas catastróficas que produce en los aceros de la industria del petróleo y del gas, y de sus consecuencias económicas. Fenomenológicamente se identifican tres tipos de falla en presencia de ácido sulfhídrico: *Fractura Inducida por Hidrógeno* (*Hydrogen Induced Cracking-HIC*), *Fisuración bajo Tensión por Sulfhídrico* (*Sulfide Stress Cracking-SSC o SSCC*) [185-186], y la combinación de los dos ya mencionadas, denominado *Fractura Inducida por Hidrógeno bajo Tensión Orientada* (*Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking-SOHIC*) [187,188].

En el caso de fragilización por *HIC*, se observan ampollas en la superficie del acero [189] y/o fisuras escalonadas dentro del material [190], las cuales se inician y propagan a partir de la formación de hidrógeno molecular. Es por esta razón que también es llamada fisuración por ampollado (o *Blistering*). El *SSC* resulta en una fractura catastrófica que no tiene asociado cambios en la superficie del metal o grandes reducciones de espesor asociadas a la corrosión por el medio sulfhídrico. Este tipo de fragilización es consecuencia de la absorción de

hidrógeno y tensiones a las que el material está sometido; y hoy en día se la clasifica como un caso particular de fragilización por hidrógeno. Los aceros con más de 95 ksi (650 MPa) de tensión de fluencia resultan particularmente susceptibles al SSC.

2.6. Referencias

- [1] J. Friedel, *Adv. in Physics* 3, 446 (1954).
- [2] S. P. Lynch, *Corrosion NACE* 2007, Paper No. 07493, Nashville, March 11-13 (2007).
- [3] R.P. Gangloff, *Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys* en *Comprehensive Structural Integrity*, I. Milne, R.O. Ritchie and B. Karihaloo, Editors-in-Chief, J. Petit and P. Scott, Volume Editors, Vol. 6, Elsevier Science, New York, NY, pp. 71 (2003).
- [4] R. P. Fromberg, W. J. Barnett, A. R. Troiano, *Trans. ASM* 47, 892 (1955).
- [5] A. R. Troiano, *Trans. ASM* 52, 54 (1960).
- [6] A. R. Troiano en *Hydrogen in Metals*, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, ASM International, Materials Park, OH, pag. 3 (1974).
- [7] R. A. Oriani, *Ver. Bunsenges. Phys. Chem.* 76, 848 (1972).
- [8] R. A. Oriani en *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, R. W. Staehle et al. eds., NACE, Houston, p. 32 (1977).
- [9] R. A. Oriani, *Corrosion* 43, 390 (1987).
- [10] R. A. Oriani en *Environmental Induced Cracking of Metals*, R. P. Gangloff and M. B. Ives eds., NACE, Houston p 439 (1990).
- [11] L. B. Pfeil, *Proc. Royal Society of London* A112, 128 (1926).
- [12] G. M. Pressouyre, *Acta Metall.* 28, 891 (1980).
- [13] H. Vehoff, W. Rothe, *Acta Metall.*, 31, 1781 (1983).
- [14] H. Vehoff, P. Newmann, en *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, R. A: Oriani, J. P. Hirth, S. Smialowska eds., Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 686-711 (1985).
- [15] W. W. Gerberich, R. A. Oriani, J. J. Lii, X. Chen, T. Foecke, *Phil. Mag. A*, 63, 363 (1991).
- [16] S. P. Lynch in *Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials*, R. R. Swann, F. P Ford, A. R. C. Westwood (eds), The Metal Society, London (1977).
- [17] S. P. Lynch, *Corrosion Science* 22, 925 (1982).
- [18] S. P. Lynch, *Acta Metall* 32, 79 (1984).
- [19] S. P. Lynch, *Acta Metall.* 36, 2639 (1988).
- [20] C. D. Beachem, *Metall. Trans.* 3, 437 (1972).
- [21] H. K. Birnbaun, *Mechanisms of hydrogen related fracture of Metals*, pp. 639-658 en *Hydrogen Effects on Materials Behaviour*, N. R. Moody, A. W. Thomson (eds.), TMS (1990).
- [22] H. K. Birnbaun, P. Sofronis, *Mater. Sci. Eng.*, A176, 191 (1994).
- [23] H. K. Birnbaun, P. Sofronis, *Hydrogen dislocation interactions* en *Hydrogen Effects in Materials*, A. W. Thompson, N. R. Moody (eds) (1996).
- [24] I. M. Robertson, *Engr. Frac. Mech.* 68, 671 (2001).
- [25] P. Sofronis, Y. Liang, N. Aravas, *Eur. J. Mech. A-Solids* 20, 857 (2001).
- [26] Y. Liang, P. Sofronis, N. Aravas, *Acta Mater.* 51, 2717 (2001).
- [27] Y. Liang, P. Sofronis, R. H. Dodds Jr, *Materials Science and Engineering* A366, 397 (2004).

- [28] E. Lunarska, *Effects on hydrogen upon mechanical properties* en *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, R. A. Oriani, J. P. Hirth, S. Smialowska eds., Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 332 (1985).
- [29] J. P. Hirth, *Metall. Trans. A*. 11A, 861 (1980).
- [30] P. J. Ferreira, I. M. Robertson, H. K. Birnbaun, 11th *Conference on Fracture*, Turín (Italy), March 20-23 (2003).
- [31] G. Pressouyre, J. Dollet, B. Vieillard-Baron, *Mém. Scient. Revue de Métallurgie*, April-May, p. 161 y 217 (1982).
- [32] H. Sugimoto, Y. Fukai, *Phys. Rev. B* 22, 670 (1980).
- [33] M. J. Puska, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* 29, 5382 (1984).
- [34] D. E. Yiang, E. A. Carter, *Surface Science* 547, 85 (2003).
- [35] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties*, 2nd Edition, Springer, 2005, Chapter 5.
- [36] S. Koike, T. Suzuki, *Acta Metall.* 29, 553 (1981).
- [37] E. Yagi, T. Kobayashi, S. Nakamura, Y. Fukai, K. Watanabe, *Phys. Rev. B* 31, 1640 (1985).
- [38] E. Yagi, T. Kobayashi, S. Nakamura, F. Kano, K. Watanabe, Y. Fukai, S. Koike, *Phys. Rev. B* 33, 5121 (1985).
- [39] S. Olafsson, G. Reynaldsson, H. Zabel, *Lattice expansion and thermodynamics of hydrogen uptake in vanadium layers in a $\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.5}/\text{V}$ superlattice*, theochem.org/bragasetur/ritaskra.htm (2003).
- [40] A. W. Thompson, I. M. Bernstein, *Advanced in Corrosion Science and Technology*, Vol. 7, R. W. Staehle and M. Fontana eds., Plenum Publising, New York, p.53 (1980).
- [41] E. Riecke, K. Bohnekamp., *Z. Metallkde.* 75, 76 (1976).
- [42] R. S. Chaudhary, E. Riecke, *Werkstoffe und Korrosion* 32, 66 (1981).
- [43] G. M. Pressouyre, *Met. Trans.* 10A, 1571 (1979).
- [44] G. M. Pressouyre, *Met. Trans* 12A, 835 (1981).
- [45] S. M. Lee, J. Y. Lee, *Acta Metall.*, 35 (11), 2695 (1987).
- [46] G. M. Pressure, I. M. Bernstein, *Met. Trans. A*, 9A, 1571 (1978).
- [47] G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein, *Met. Trans. A*, 12A, 835 (1981).
- [48] G. M. Pressouyre, *Acta Metall.* 28, 895 (1980).
- [49] A. McNabb, R. P. Foster, *Trans. Metall. Soc. AIME* 227, 618 (1963).
- [50] H. J. Grabke, E. Riecke, *Materiali in Tehnologije* 34 (6), 331 (2000).
- [51] K. Takai, *Hydrogen in trapping states harmful and resistant to environmental degradation of high strength steels*, en *Environmental Induced Cracking of Materials*, S. Shipilov, R. H. Jones, J. M. Olive, R. B. Rebak eds., Elsevier, p. 273 (2008).
- [52] C. Wagner, *Z. Phys.* 193, 386 (1944); 193, 407 (1944).
- [53] K. Christmann, *Hydrogen Effects in Catalysis* (Z. Paal and P. G. Menon, eds.), Marcel Dekker, NY, 1988, Chapter 1, pp. 3-55; *Surf. Sci. Rep* 9 (1988); *Electrocatalysis* (J. Lipkowski and P. N. Ross, eds), Wiley-VCH, NY, chapter 4, 1-41 (1998).
- [54] A. Sieverts, *Z. Physick. Chem.* 77, 591 (1911).
- [55] E. Martin, *Arch. Eisenhütten* 3, 407 (1929-30); *Metalls and Alloys* 1, 831 (1981).
- [56] O. Kubachewski, *Iron Binary Phase Diagrams*, Springer Verlag, Berlin 46 (1982).

- [57] J' O M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2, New York (1970).
- [58] M. A. V. Devanathan, L Stachurski, *Proc. R. Soc. (London)* A 270, 90 (1962).
- [59] J. O' M. Brockis, J. Mc Breen, L. Nanis, *J. Electrochem. Soc.* 112, 1025 (1965).
- [60] J' O M. Bockris, M. A. V. Devanathan, *ONR Technical Report 4*, ONR No. 551 (22) NR 036-028 (1962).
- [61] I. A. Bagotskaya, *Zh. Fiz. Khim.* 36, 3667 (1962).
- [62] A. N. Frumkin, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay ed, Vol. 3, Interscience, New York, p. 379 (1963).
- [63] E. G. Dafft, K. Bohnenkamp, H. J. Engel, *Corrosion Science*, 19, 591-612 (1979).
- [64] J. R. Collet-Lacoste, M. J. Cancio, E. Welti, private communication.
- [65] M. Bodestein, *Z. Elektrochem.* 28, 517 (1922).
- [66] R. N. Iyer, H. W. Pickering, M. Zamanzadeh, *J. Electrochem. Soc.* 136 (9), 2463 (1989).
- [67] P. K. Subramanyan, *Comprehensive Treatise on Electrochemistry*, J. O. M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White eds., Vol 4, Plenum, New York, Capítulo 8, pp. 411 (1981).
- [68] M. H. Abd Elhamid, B.G-. Ateya, K. G. Weil, H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (6), 2148 (2000) y 147 (8), 2959 (2000).
- [69] S. Y. Quian, B. E. Conway, G. Jerkiewicz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94, 2945 (1998).
- [70] G. Zheng, B. N. Popov, R. E White, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1), 154 (1995).
- [71] B. J. Berkowitz, H.H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.* 129, 468 (1982).
- [72] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 593, 159 (2006).
- [73] L. Birry, A. Lasia, *Electrochim. Acta* 51, 3356 (2006).
- [74] H. Duncan, A. Lasia, *Electrochim. Acta* 52, 6195 (2007).
- [75] N. Amokrane, C. Gabrielli, E. Ostermann, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 53, 700 (2007).
- [76] R. A. Oriani, *Acta Metall.* 18, 147 (1970).
- [77] M. Iino, *Acta Metall.* 30, 367 (1982).
- [78] M. Iino, *Acta Metall.* 30, 377 (1982).
- [79] G. R. Caskey, W. L. Pillinger, *Met. Trans A*, 6A, 467 (1975).
- [80] P. Bruzzoni, PhD thesis, *Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas*, Universidad de Buenos Aires (2003).
- [81] A. J. Kumnick, H. H. Johnson, *Acta Metall.* 28, 33 (1980).
- [82] P. Bruzzoni, Primer Congreso Nacional de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía, *HYFUSEN* 2005.
- [83] M. Enomote, D. Hirakami, T. Tarui, *ISIJ International* 46 (9), 1381-1387 (2006).
- [84] A. J. Kumminck, H. H. Johnson, *Met. Trans. A*, 6A, 1087 (1975).
- [85] W. M. Robertson, *Scripta Metallurgica* 15, 137 (1981).
- [86] W. M. Robertson, A. W. Thomson, *Met. Trans. A*, 11A (4), 553 (1980).
- [87] A. H. M. Krom, A. D. Bakker, *Met. Trans. B*, 31, 1475 (2000).
- [88] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *J. Electrochem Soc.* 110, 883 (1963).
- [89] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *J. Electrochem Soc.* 111, 619 (1964).
- [90] R. De L. Krönig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, 547 (1926).
- [91] H. A. Kramers, *Physik. Z.*, 30, 52 (1929).
- [92] E. A. Crespo, Tesis de Maestría: *Estudio de la Permeación de hidrógeno en hierro puro*

- por espectroscopia de impedancia electroquímica, Univ. Nac. Gral. San Martín, Argentina (1996).
- [93] C. Gabrielli, P. P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.* 151 (11), A1943 (2004).
- [94] M. H. Martin, A. Lasia, *Electrochim. Acta* 53, 6317 (2008).
- 95 C Lim, S. I. Pyun, *Electrochim. Acta* 38, 2645 (1993) y 39,363 (1994).
- [96] P. Bruzzoni, R. M. Carranza, J. R. Collet-Lacoste, *Electrochim. Acta*, 44, 2693 (1999).
- [97] *Standard Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{IC} of Metallic Materials*, ASTM E 399.
- [98] ASTM E 1820: "Test Method for Measurement of Fracture Toughness".
- [99] G. Sandoz, en *Second International Congress on Hydrogen and Materials*, ed. P. Azou, *l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures*, Paris, 335 (1977).
- [100] R. A. Page, W. W. Gerberich, *Metall. Trans. A*, 13 A, 305 (1982).
- [101] R. P. Gangloff, *Mat. Scie. Eng.* A103, 157 (1988).
- [102] D. P. Dautovich, S. Floreen, *Metall. Trans. B*, 4 (11), 2627 (1973).
- [103] D. P. Dautovich, S. Floreen, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys*, R. W. Stahele et al. eds., NACE, Houston, TX, 798 (1977).
- [104] Y. Yamaguchi, H. Nonaka, K. Yamakawa, *Corrosion* 53, 147 (1997).
- [105] W. W. Gerberich, T. Livne, X. F. Chen, M. Kaczorowski, *Met. Trans. A*, 19A, 1319 (1988).
- [106] R.P. Gangloff, A. Turnbull, en *Modeling Environmental Effects on Crack Initiation and Propagation*, R. H. Jones and W. W. Gerberich Eds., The Minerals, Metal & Material Society, Warrendale, p. 55 (1986).
- [107] R. L. S. Thomas, *Internal Hydrogen Embrittlement of a Trap-Rich Ultrahigh-Strength Steel AerMet®100*, MS Thesis, University of Virginia, Charlottesville, VA (2000).
- [108] R. L. S. Thomas, J. R. Scully, R. P. Gangloff, *Metall. Trans. A*, 34A 327, (2003),
- [109] R. L. S. Thomas, D. Li, R. P. Gangloff, *Metall. Mater. Trans. A*, 33A, 1991 (2002).
- [110] W. G. Clark, *J. Matls. Energy Sys.*, 1, 33 (1979).
- [111] R. Oriani, P. H. Josephic, *Acta Metall.* 22, 1065 (1974).
- [112] N. Bandyopadhyay, J. Kameda, C. J. McMahon Jr, *Metall. Trans. A*, 14 A, 881 (1983).
- [113] N. R. Moody, M. W. Perra, S. L. Robinson en *Hydrogen Effects on Material Behaviour*, N. R. Moody, A. W. Thomson Eds., The Mineral, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, p. 625 (1990).
- [114] J. R. Scully, P. J. Moran, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 1337 (1988).
- [115] D. J. Kolman, J. R. Scully, *Metall. Mater. Trans. A*, 28A, 2645 (1997).
- [116] K. Yamakawa, S. Yonezawa, S. Yoshizawa, *International Congress on Metallic Corrosion*, National Research Council, Toronto, Canada, 254 (1984).
- [117] K. Yamakawa, H. Tsubakino, S. Yoshizawa, *Critical Issues in Reducing the Corrosion of Steels*, H. Keidheiser Jr. S. Haruyana eds., NACE, Houston, TX, 348 (1986).
- [118] A. Kawashima, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *Corrosion* 32, 321 (1976).
- [119] W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nani, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Volume 290, Issue 1421, pp. 220 (1966).
- [120] H. K. Birbaun, M. K. Grossbeck, M. J. Amano, *Less Common Met.* 49, 357 (1976).

- [121] T. B. Flanagan, B. S. Bowerman, G. E. Biehl, *Scr. Metall.* 14, 443 (1980).
- [122] *Hydrogen embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, R. Gibala, R. F. Hehemann eds., American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1984.
- [123] R. P. Wei en *Hydrogen Effects in Metals*, I. M. Bernstein and A. W. Thomson eds, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 677-689 (1981).
- [124] R. P. Wei, M. Gao en *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, R. A. Oriani, J. P. Hirth, S. Smialowska, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 579 (1985).
- [125] M. Gao, R. P. Wei, *Metall. Trans. A*, 16A, 2039 (1985).
- [126] R. W. Pasco, P. J. Ficalora, *Surface Science* 134, 476 (1983).
- [127] R. W. Pasco, K. Sieradzki, P. J. Ficalora, *Scripta Metall.* 16, 881 (1982).
- [128] R. W. Pasco, P. J. Ficalora, *Acta metall.* 31 (4), 541 (1983).
- [129] H. W. Nelson, D. P. Williams, A. Tetelman, *Met. Trans.* 2, 953 (1971).
- [130] D. P. Williams, H. W. Nelson, *Met. Trans.* 1, 63 (1970).
- [131] A. Turnbull, D. H. Ferris, H. Anzai, *Mat. Scie. and Eng.* A206, 1 (1996).
- [132] R.P. Gangloff, R. P. Wei, *Met. Trans.* 8A, 1043 (1977).
- [133] J. R. Rice en *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, R. W. Staehle et al. eds., NACE, Houston, TX, pag. 11 (1977).
- [134] W. W. Gerberich en *Hydrogen in Metals*, I. M. Bernstein, A. W. Thompson eds., ASM International, Materials Park, Ohio, p. 115 (1974).
- [135] W. W. Gerberich, A. G. Wrigth en *Environmental Degradation of Engineering Materials in Hydrogen*, M. R. Louthan, R. P. McNitt y R. D. Sisson eds. VPI Press, Blacksburg, VA, p. 183 (1981).
- [136] K. N. Akhurst, T. J. Baker, *Metall. Trans. A*, 12A, 1059 (1981).
- [137] D.C. Ahn, P. Sofronis, R. H. Dodds Jr., *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (16) 3734 (2007).
- [138] S. Serebrinskya, E.A. Carter, M. Ortiz, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52, 2403 (2004).
- [139] S. Cravero, R. Bravo, H. Ernst, M. J. Cancio, T. Perez, Paper #09309, *Corrosion NACE* 2009, Atlanta, GA (2009).
- [140] J. W. Hutchinson, *Intl. J. Sol. Struc.* 37, 225 (2000).
- [141] N. A. Fleck, J. W. Hutchinson, *J. Mech. Phys. Sol.* 49, 2245 (2001).
- [142] A. Needleman, J. G. Sevillano, *Scripta Mater.* 48, 109 (2003).
- [143] A. W. Thomson en *Fracture 1977: Advances in Research on the Strength and Fracture of Materials*, Vol. II, Pergamon, NY, p. 237 (1978).
- [144] I. Kameda, *Acta Metall.* 34, 867 (1986).
- [145] J. C. M. Li, R. A. Oriani, L. S. Darken, *Z. Physik. Chem.* 49, 271 (1966).
- [146] F. de Kazinczy, *Jernkont. Annl.* 139, 885 (1955).
- [147] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki, *Acta Materialia* 56, 3761 (2008).
- [148] P. Marcus ed., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Cap. 9, *Sulfur Assisted Corrosion Mechanisms*, Marcel Dekker (2002).
- [149] P. Marcus, N. Barbouth, J. Oudar, *C.R. Acad.Sci. Paris* 280, 1183 (1975).
- [150] J. Oudar, P. Marcus, *Appl. Surf. Sci.* 3, 48 (1979).
- [151] P. Marcus, J. Oudar, *Fundamental Aspects of Corrosion Protection by Surface*

- Modification*, E. McCafferty, C. R. Clayton, J. Oudar, eds., The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 173 (1984).
- [152] P. Marcus, A. Teissier, J. Oudar, *Corros. Sci.* 24, 259 (1984).
- [153] G. Seshadri, H. C. Xu, J. A. Kelber, *J. Electrochem. Soc.* 146, 1762 (1999).
- [154] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Wuan, S. Zhao, L. Niu, *Corros. Sci.* 42, 1669 (2000).
- [155] J. F. Newman, L.L. Sheir, *Corros. Sci.*, 9, 631-641(1969).
- [156] Z. A. Foroulis, *Werkstoffe und Korrosion* 31, 463 (1980).
- [157] C. Kato, H. J. Grabke, B. Egert, G. Panzner, *Corros. Sci.* 24, 591 (1984).
- [158] Ken Nobe, I. P. Pearson, Y. Saito, *Werkstoffe und Korrosion*, 31, 763 (1980).
- [159] T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski, *Werkstoffe und Korrosion*, 27, 625 (1976).
- [160] G. Wranglen, *Corros. Sci.*, 14, 331 (1974).
- [161] D. J. Lees, *Proc. Intern. Congress on "The mechanisms of environment sensitive cracking of materials"*, University of Surrey 557 (1977).
- [162] B. D Craig, *Corrosion*, 34, 282 (1978).
- [163] P. H. Pumphrey, *Corrosion*, 36, 537 (1980).
- [164] Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski, *Bull. Acad. Poi. Sci. CL*, III 2 73-76 (1954).
- [165] B. Le Boucher, *Rev. Inst. Français du Pétrole*, 18 (4), 1 (1963).
- [166] J. L. Crolet, *Rev. Mét. – CIT/SGM* 501-518 (May 2001).
- [167] X. L. Cheng, H. Y. Ma, J. P. Zhang, X. Chen, H. Q. Yang, *Corrosion* 54 (5) 369 (1998).
- [168] J. Benziger, R. J. Madix, *Surface Science* 94, 119 (1980).
- [169] J. A. Schwarz, *Surface Science* 87, 525 (1979).
- [170] T. E. Fisher, S. R. Kelemen, *J. Catal.* 53, 24 (1978).
- [171] J. Benziger, R. J. Madix, *Surface Science* 94, 119 (1980).
- [172] J. A. Schwarz, *Surface Science* 87, 525 (1979).
- [173] Z. A Iofa, F.L. Kam, *Zashchita Metallov* 10, 17 (1974).
- [174] P. W. Bolmer, *Corrosion* 21, 69 (1965).
- [175] B. J. Berkowitz, H. H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.* 129, 468 (1982).
- [176] J. O'M. Bockris, en *International Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, R. W. Stahele et al. eds, NACE -5, Houston TX, p. 28, NACE (1977).
- [177] R. N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh, H. W. Pickering, *Corrosion* 46 (6), 460-468 (1990).
- [178] G. S. Duffó, J. R. Collet-Lacoste, *Rev. Metallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, 250 (1997).
- [179] J. L. Crolet, G. G. Maisonneuve, *Corrosion* 2000, Paper No. 127, NACE International (2000).
- [180] J. L. Crolet, G. G. Maisonneuve, *Eurocorr* 2000, London (2000).
- [181] M. R. Bonis, J. L. Crolet, *NACE* 2002, Paper No. 02036, NACE International (2002).
- [182] J. L. Crolet, M. R. Bonis, *Corrosion NACE* 2001, Paper No. 01067 y 01072, NACE International (2001).
- [183] D. R. Baer, M. T. Thomas, R.H. Jones, *Met. Trans. A*, 15°, 853 (1984).

- [184] M. Lu, P. S. Pao, T. W. Weir, G. W. Simmons, R. P. Wei, *Met Trans. A*, 12A, 805 (1980).
- [185] *ASM Handbook*, Vol. 13, 9th Edition, p. 1232.
- [186] A. Ikeda, M. Kowata, *Chemical & Economical Engineering Review*, **10**, No. 5-6, 12 (1978).
- [187] M. Iino, *Metall. Trans A*, 9 A, 1581 (1978).
- [188] M. Iino, *Metall. Trans A*, 10 A, 1691 (1979).
- [189] T. Sikei, A. Watcher, W. A. Bonner, H. D. Brunham, *Corrosion* 9, 163 (1953).
- [190] F. Terasaki, *Bulletin JIM*, 16 No. 1 (1977).

3. Procedimiento Experimental

Se utilizaron tanto técnicas de caracterización de materiales y de superficie, como de caracterización de la interacción hidrógeno y microestructura y de evaluación de la resistencia a la fisuración por hidrógeno en medios sulfhídricos. A continuación se hará una breve descripción del esquema experimental de acuerdo con los objetivos planteados en la introducción; mientras que más adelante se detallan los materiales y cada una de las técnicas utilizadas.

Para el desarrollo de modelos de descarga y transporte de hidrógeno y la evaluación del efecto del ácido sulfhídrico en dichos mecanismos, se utilizaron Técnicas de modulación Electroquímica en hierro puro recocido. El uso de hierro puro recocido permitió caracterizar además la difusión intersticial del hidrógeno; ya que es un material libre trampas como consecuencia de su alta pureza y de su tratamiento térmico.

Para el estudio de la interacción microestructura-hidrógeno se utilizaron aceros del tipo AISI 4130, los cuales son ampliamente utilizados en medios sulfhídricos como consecuencia del balance costo y resistencia. La microestructura de dichos aceros se caracterizó con técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión y de Difracción de Rayos X. El estudio de la interacción con el hidrógeno se realizó mediante ensayos de permeación introduciendo hidrógeno gaseoso a 1 bar y a potencial de corrosión en soluciones NACE (habitualmente utilizadas para la evaluación de la resistencia al SSC), determinándose energía de activación y coeficientes de difusión en los dos medios mencionados.

Para el estudio del efecto de la deformación en la interacción con el hidrógeno se seleccionó el acero 1Cr-0,7Mo (acero C, Tabla 3.1). Para generar las muestras deformadas se maquinaron probetas de 38 mm de ancho según ASTM E8/E8M-Figura 13 de dicho acero, las cuales se deformaron hasta el 3% y el 6% en forma uniforme; maquinándose las probetas de permeación del centro de la zona calibrada, como se muestra en la Figura 3.1.

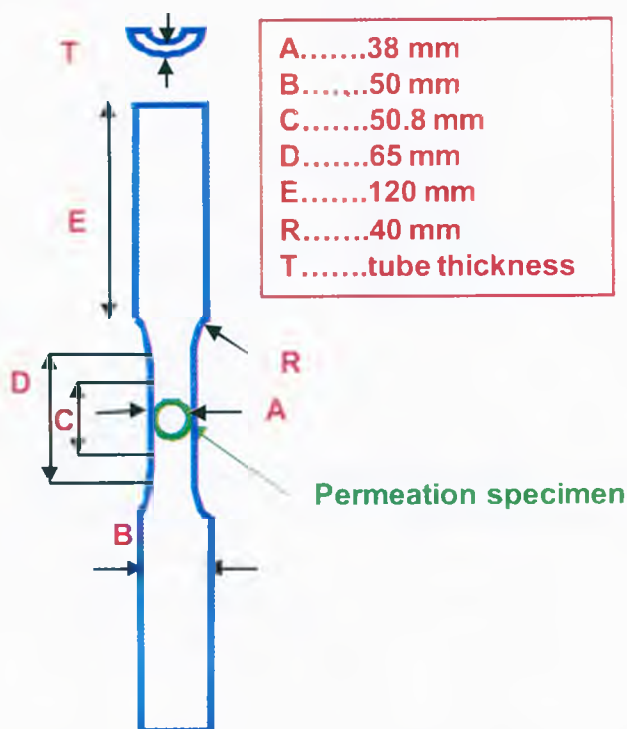


Figura 3.1. Esquema de la probetas utilizada para la generación de muestras deformadas.

Para el estudio del efecto del ácido sulfhídrico en la corrosión y absorción de hidrógeno en el acero de tipo AISI 4130 se realizaron ensayos de pérdida de peso, caracterizándose los productos de corrosión formados utilizando Difracción de Rayos X, Espectroscopía Mössbauer e Infrarroja así como Espectroscopía de foto-electrones.

Por último, la resistencia al SSC se evaluó mediante el método D de la Norma NACE TM0177, utilizándose distintas composiciones de ácido sulfhídrico (0%, 3%, 10%, 100%) saturando la solución a 1 bar utilizándose un balance de nitrógeno en todos los casos necesarios. Se realizaron ensayos estandarizados a 24°C, incluyéndose ensayos a 10°C y 40°C.

3.1. Materiales

3.1.1. Hierro puro

Membranas con espesores entre 100 y 250 μm de Fe puro (99,995%) fueron recocidas en vacío a 860°C durante 24 horas.

3.1.2.Aceros

Se utilizaron cinco tipos distintos de aceros microaleados del tipo AISI/SAE 4130 cuyas composiciones químicas se muestran en la Tabla 3.1

Acero	C	Cr	Mo	Mn	Si	Cu	Otros
A	0,25	0,93	0,45	0,43	0,31	0,02	Ti, Nb, B
B	0,27	1,00	0,48	0,57	0,24	0,12-0,14	Ti, Nb, B, Fe
C	0,22-0,23	0,96- 0,97	0,66-0,73	0,38- 0,42	0,19-0,21	0,04-0,05	Ti, Nb, B
D	0,24-0,26	0,90- 0,95	0,67-0,69	0,50	0,22-0,30	0,11- 0,17	Ni, Ti, Nb, B
E	0,25	1,00- 1,02	0,70-0,79	0,25- 0,40	0,21	0,08- 0,09	Ti, Nb, V, B,
F	0,24	0,99- 1,02	0,8-1,1	0,38- 0,42	0,22	0,05	0,5%Ni, Ti, Nb, B
G	0,22-0,23	0,99- 1,02	0,7-0,72	0,25- 0,40	0,20	0,08	0,5%W, Ti, Nb, B,V

Tabla 3.1. Composición química de los aceros utilizados (%p/p), balance hierro.

3.2. Caracterización del acero

La determinación de la composición química se realizó en el Laboratorio Químico de Siderca (LAQU). Para la misma se utilizaron los siguientes equipos: un espectrómetro de emisión atómica ARL 3640 para la determinación de los elementos metálicos y los metaloides, un analizador de gases LECO TC-136 para la determinación de oxígeno y nitrógeno, y un analizador LECO CS-114 para la determinación de carbono y azufre.

La caracterización microestructural de los aceros estudiados se realizó en la dirección radial del tubo. Las microestructuras se revelaron con 2%(v/v) de ácido nítrico (concentrado) en etanol y el tamaño de grano austenítico se reveló con una solución de solución acuosa de 2%(p/v) de ácido pícrico en agua y 2%(v/v) de tensioactivo aproximadamente a 50°C. La determinación del tamaño de grano se realizó a partir de la medición del diámetro de grano (la magnificación se eligió de tal manera de poder analizar 20 a 30 granos por micrografía); asumiendo granos de tipo esférico/ovalado. Se realizó una distribución lognormal (entre 150 y 200 mediciones) con los valores calculados obteniéndose el valor medio de la misma. El valor medio obtenido por este método (utilizando un número suficiente de granos) es similar al obtenido por el método de Intersección de líneas (Mean linear intercept) de la norma ASTM E112 “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”.

Las microestructuras fueron analizadas con el microscopio electrónico de barrido Philips/FEI XL-30 CP. Dicho equipo consta de una fuente termoiónica de tungsteno con tensiones de aceleración de hasta 30 KV y un sistema de Microanálisis Dispersivo en Energía (Energy Dispersive Spectrometry-EDS) que utiliza un detector de silicio dopado con litio (Si(Li)) con ventana ultrafina que permite la detección de boro hasta el uranio (EDAX-DX4).

Para el estudio de composición y tamaño de los precipitados se utilizó la técnica de réplica extractiva. Para la preparación de réplicas, las probetas pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio (hasta #600) y con pasta de diamante (hasta 1 μ m) se atacaron con Nital 2%. Se les depositó luego, una fina capa de grafito en la cual se marcó una grilla de 2x2 mm (p: 5.10⁻⁵ Torr, Metalizadora Edwards Spidvac Modelo 12E6/1229). Las probetas se sumergieron en Nital 5% hasta que se observó el despegue parcial de la capa depositada, sumergiéndolas luego en metanol (Merk, grado analítico) para completar el proceso. Las réplicas se tomaron con grillas de cobre y se lavaron dos veces con metanol para ser inmediatamente secadas con lámpara. Este último procedimiento restringe el movimiento de las partículas una vez que se adhieren a la lámina de carbón.

La observación de la réplica se realizó con un microscopio JEOL JEM 2100F con cátodo de emisión de campo (FEG) operado a 200 kV, con un detector Thermo Noran y un Espectrómetro de electrones Gatan GIF Tridiem. Se emplearon las técnicas de convencionales de transmisión (CTEM), alta resolución (HRTEM), filtro de energía (electron filtered TEM- EFTEM) y barrido en transmisión (scanning TEM-STEM) usando detector de filtro anular de alto ángulo para campo oscuro (high angular annular dark field- HAADF), técnicas de EDS, y de pérdida de energía de los electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy- EELS), análisis cuantitativo y cualitativo de rayos X (X-Ray imaging), difracción de área selecta (SAD) y difracción con haz convergente (nano beam diffraction-NBD).

La determinación de propiedades mecánicas se realizó con mini-probetas roscadas de 80 mm de largo, 4 mm de diámetro y 16 mm de longitud calibrada. Se utilizó una máquina INSTRON 1131 de 300 kg de capacidad máxima.

Las mediciones de macrodureza se realizaron en el Laboratorio Físico de Siderca con los durómetros GNEHM OM 250 y WILSON 600. La macrodureza reportada es el resultado del promedio de las nueve mediciones tomadas en el espesor del tubo, tal como se muestra en la Figura 3.2. Las mediciones de microdureza Vickers se realizaron en un microdurómetro LECO LM247-AT. Se utilizaron patrones de dureza traceables al NIST.

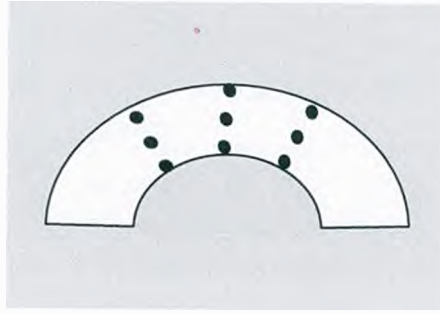


Figura 3.2. Distribución de las mediciones de dureza en el espesor del tubo.

3.3. Determinación de la densidad de dislocaciones por difracción de RX

El ensanchamiento de los picos de difracción medidos tiene un componente instrumental y otro físico, siendo éste último el que se relaciona con características de la muestra estudiada. Es por esta razón que la determinación precisa del ensanchamiento físico requiere la determinación del ensanchamiento instrumental que es función de las características del equipo utilizado y del ángulo de difracción entre otros factores.

Por su parte el ensanchamiento físico tiene una contribución debida al tamaño del cristal y otra debida a la micro-deformación. Hall [1,2] fue el primero en proponer un método utilizando la siguiente expresión:

$$\text{FWHM}_{\text{físico}}^{hkl} \cos \theta = \frac{\text{cte}}{d} + \langle \epsilon \rangle \sin \theta \quad (3.133),$$

donde:

$\text{FWHM}_{\text{físico}}^{hkl}$: ancho medio físico de pico a la mitad de altura para el pico hkl (eliminando el ancho instrumental).

θ : ángulo de difracción.

d : tamaño del cristal en la dirección del haz incidente.

$\langle \epsilon \rangle$: micro-deformación.

La obtención del tamaño del cristal y la microdeformación a partir de un gráfico de $\text{FWHM}_{\text{físico}}^{hkl} \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ es conocido como el método de Williamson-Hall (W-H) [2]; siendo uno de los métodos más utilizados debido a su simplicidad y rápida evaluación cualitativa. La ordenada de origen está en relación inversa con el tamaño del cristal, y la pendiente con el

grado de micro-deformación dentro del mismo. En este método se utiliza tanto el valor del ancho medio a la mitad de altura, $FWHM_{físico}^{hkl}$ como el "integral breadth", $(\beta_{físico}^{hkl}) [^{\circ}]$.

Un supuesto implícito del método W-H es que el ensanchamiento debido a la deformación es uniforme, es decir, que las dislocaciones se distribuyen de manera similar en todos los sistemas de deslizamiento. En la práctica, la deformación ocurre según direcciones y planos preferenciales resultando en una distribución heterogénea de dislocaciones y por lo tanto un ensanchamiento diferente para los distintos planos cristalinos; limitando la aplicación del método por pérdida de linealidad.

Recientemente, Ungár [3,4,5] propuso una forma de evaluar dicha heterogeneidad al considerar explícitamente la anisotropía provocada por las dislocaciones en el método de Williamson-Hall a través del factor de contraste de las dislocaciones, C_{hkl} [6,7,8,9]. Este factor considera las propiedades elásticas del material, el campo de desplazamiento producida por la dislocación y la orientación geométrica del vector del sistema de deslizamiento respecto del vector de difracción de contraste, determinando la "visibilidad" de las dislocaciones. Tanto el cálculo de los factores de contraste y su validación como el estudio de otros métodos de análisis de los picos de difracción [10] ha sido un tema de investigación importante en los últimos años [10,11,12,13].

Incluyendo el factor de anisotropía sugerido por Ungar en el método W-H, el ensanchamiento resulta entonces:

$$FWHM_{físico}^{hkl} \cos \theta = \frac{\lambda}{d} + 2 \left(\frac{\pi b^2}{2} \rho \right)^{1/2} \sqrt{\bar{C}_{hkl}} \sin \theta \quad (3.134)$$

donde:

$FWHM_{físico}^{hkl}$: ancho medio físico de pico a la mitad de altura para el pico hkl de Fe (eliminando el ancho instrumental).

θ : ángulo de difracción.

λ : longitud de onda de la radiación incidente de la fuente de RX.

d : tamaño del cristal en la dirección del haz incidente.

b : módulo del vector de Burger.

ρ : densidad de dislocaciones.

$\bar{C}_{hkl} = \left(\sum_i m_i C_{hkl}^i \right)$: factor de contraste medio para las dislocaciones de borde o hélice del plano hkl considerado, afectado por un peso estadístico m .

[β] Se define como la integral del pico de difracción normalizado por la intensidad máxima según

$$\beta_{físico}^{hkl} = \frac{1}{I_{p\max}} \int_{-\infty}^{\infty} I_p(s, d) ds$$

En otras palabras, este método permite evaluar la microdeformación al asociarla con una densidad de dislocaciones aparente.

En el presente trabajo, el ancho instrumental ($FWHM_{\text{instrum}}$) del equipo Philips/PANalytical X'Pert usado se obtuvo con un patrón certificado: SRM 1976 (National Institute of Standards and Technology, NIST). Se utilizó una fuente de Cu K α generada con 40 KV and 45 mA en una configuración de Bragg Brentano (rendija $\frac{1}{4}^\circ$ - $\frac{1}{4}^\circ$) con monocromador para la detección de los haces difractados. Se utilizó una rendija programable de 0,05 mm, una rendija divergente de 0,04 rad y el paso fue de 0,01° en 2 θ . En las mencionadas condiciones experimentales, el ancho instrumental puede representarse por la siguiente relación en donde $FWHM_{\text{instrum}}$ y θ se expresan en grados:

$$(FWHM_{\text{instrum}})^2 = 0,00525 \tan \theta + 0,00376 \quad (3.135).$$

El ancho físico del pico se determinó a partir de considerar deconvoluciones mixtas Cauchy-Gauss [14], según:

$$FWHM_{\text{físico}}^{\text{hkl}} = FWHM_{\text{medido}}^{\text{hkl}} \left(1 - \left(\frac{FWHM_{\text{instrum}}^{\text{hkl}}}{FWHM_{\text{medido}}^{\text{hkl}}} \right)^2 \right) \quad (3.136).$$

Los factores de contraste utilizados para las dislocaciones de hélice y borde ($C_{\text{hkl}}^{\text{screw}}$ y $C_{\text{hkl}}^{\text{edge}}$ respectivamente) son los correspondientes al sistema más común de deslizamiento en las redes bcc: $\{110\} \langle 111 \rangle$ [15], mostrados en la Tabla 3.2. En dicha tabla se presentan además los anchos instrumentales para los picos de hierro. La deconvolución de los picos de difracción se realizó con el programa Philip Profile Fit® de PANalytical utilizando una función de tipo pseudo-Voigt (componentes Cauchy-Gauss). La relación $FWHM_{\text{físico}}^{\text{hkl}} / \beta_{\text{físico}}^{\text{hkl}}$ para una función pseudo-Voigt puede variar entre 0,5 y 0,776 de acuerdo con el porcentaje de componente gaussiana o lorentziana de la función. Valores mayores implican una subestimación del factor Gaussiano que conducen a una deconvolución incorrecta [16]. En todos los casos analizados relación $FWHM_{\text{físico}}^{\text{hkl}} / \beta_{\text{físico}}^{\text{hkl}}$ se mantuvo entre 0,66 y 0,76.

hkl	$2\theta, ^\circ$	$C_{hkl}^{screw} \{110\} \langle \bar{1}11 \rangle$	$C_{hkl}^{edge} \{110\} \langle \bar{1}11 \rangle$	$FWHM_{instrum}, ^\circ$
110	44,674	0,1781	0,104	0,06816
200	65,023	0,2648	0,3055	0,07673
211	82,335	0,1781	0,104	0,08813
220	98,949	0,1781	0,104	0,10452
310	116,39	0,2335	0,233	0,13172
222	137,144	0,1492	0,384	0,19375

Tabla 3.2. Factores de contraste para dislocaciones de hélice y borde (C_{hkl}^{screw} y C_{hkl}^{edge} respectivamente) y el ancho instrumental para las familias de planos de la red *bcc* del Fe (ICDD #00-006-0696); incluyendo el ángulo de difracción para radiación de Cu.

La densidad de dislocaciones aparente mínima calculada a partir de este método está determinada por el ancho instrumental del equipo. En el caso presente es del orden de 10^{12} m^{-2} .

Las muestras se pulieron en forma usual hasta obtener una terminación con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ para luego ser electropulidas a 5°C con una solución de 6%(v/v) de ácido perclórico, 10%(v/v) de 2-butoxietanol [[†]], 14%(v/v) de agua destilada en etanol.

La estimación de la densidad de dislocaciones por difracción de rayos X ha sido validada para aceros de alto cromo [5] –de 9 a 12% Cr– mediante la comparación con los valores obtenidos por Microscopía Electrónica de Transmisión. En particular, la medición de densidad de dislocaciones en los aceros 1Cr-0,7Mo fue validada en R&D Argentina mediante la comparación con las predichas por la fórmula de Taylor [17].

3.4. Resistencia a la fisuración por hidrógeno

La resistencia a la fisuración por hidrógeno se evaluó de acuerdo a la norma NACE TM0177-2005 (método D).

El método D, ensayo DCB de la norma NACE TM 0177, permite evaluar la resistencia a la propagación de fisura en un medio fragilizante. La resistencia se expresa en función de un factor de intensidad crítico denominado K_{ISSC} , el cual se basa en conceptos de arresto de fisura de la mecánica de fractura. Éste es un ensayo a desplazamiento constante a partir de la introducción de una cuña, la que se muestra en la Figura 3.3 junto con la geometría de la probeta utilizada en el ensayo. El desplazamiento inicial especificado por la norma NACE TM 0177 es función del grado/fluencia del acero, siendo mayor para menores fluencias

[†] También llamado butilcellosolve.

(Figura 3.4). Menores desplazamientos implican menores fuerzas impulsoras para el crecimiento de la fisura. El crecimiento de la fisura se acelera en presencia de ácido sulfhídrico el cual es un promotor de la entrada de hidrógeno. En este ensayo el hidrógeno se genera a expensas de la corrosión del acero.

Se utilizaron probetas DCB (Figura 3.3) de espesor completo (9,53 mm) prefisuradas; realizándose cada ensayo por triplicado y utilizando cuña media para materiales de distinta fluencia (según la Figura 3.4). Para los ensayos realizados a distintas temperaturas se utilizó 1Cr-0,7Mo con dos tensiones de fluencia: 103 ksi (710 MPa) y 129 ksi (889 MPa). En este caso se utilizaron desplazamiento de 0,72-0,74 mm y 0,38-0,42 mm respectivamente. Para otras tensiones de fluencia se utilizó una interpolación en el rango medio de desplazamiento aceptable por la norma NACE TM0177, mostrado en la Figura 3.4.

Después de introducir la cuña en la probeta DCB, las probetas se desengrasan y limpian con acetona. Una vez colocadas las probetas en la cuba de ensayo, se introduce la solución, manteniéndose una relación volumen solución/área expuesta de 13 ml cm^{-2} y un volumen total siempre menor a 10 litros. Luego de introducida la solución se mantiene un burbujeo de gas inerte durante aproximadamente una hora y luego se introduce el gas con el que se realiza el ensayo. En este caso se utilizó nitrógeno y ácido sulfhídrico. El tiempo de ensayo es de 14 días de inmersión manteniéndose el burbujeo de gas durante ese período. Se realizaron ensayos a temperaturas entre 10°C y 40°C con una precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

En las soluciones NACE se especifican las masas mínimas de ácido acético (HAcO) y acetato de sodio (NaAcO) a utilizar con una cantidad fija de cloruro de sodio (NaCl). El pH se logra mediante el agregado de NaOH o HCl según corresponda. Las concentraciones establecidas por la norma son:

- pH 2,7 (2,6-2,8) (Solución A): 5% (p/p) de cloruro de sodio (NaCl) y 0,5%(p/p) de ácido acético glacial (HAcO),
- pH 3,5 (3,4-3,6) (Solución B): 5% (p/p) de cloruro de sodio (NaCl) y 2,5%(p/p) de ácido acético glacial (HAcO) y 0,41%(p/p) de acetato de sodio anhidro (NaAcO),
- Para las soluciones de pH 4,0 y pH 5,0 se preparó la solución B y se le agregó NaOH y/o HCl (c) para alcanzar el pH deseado.

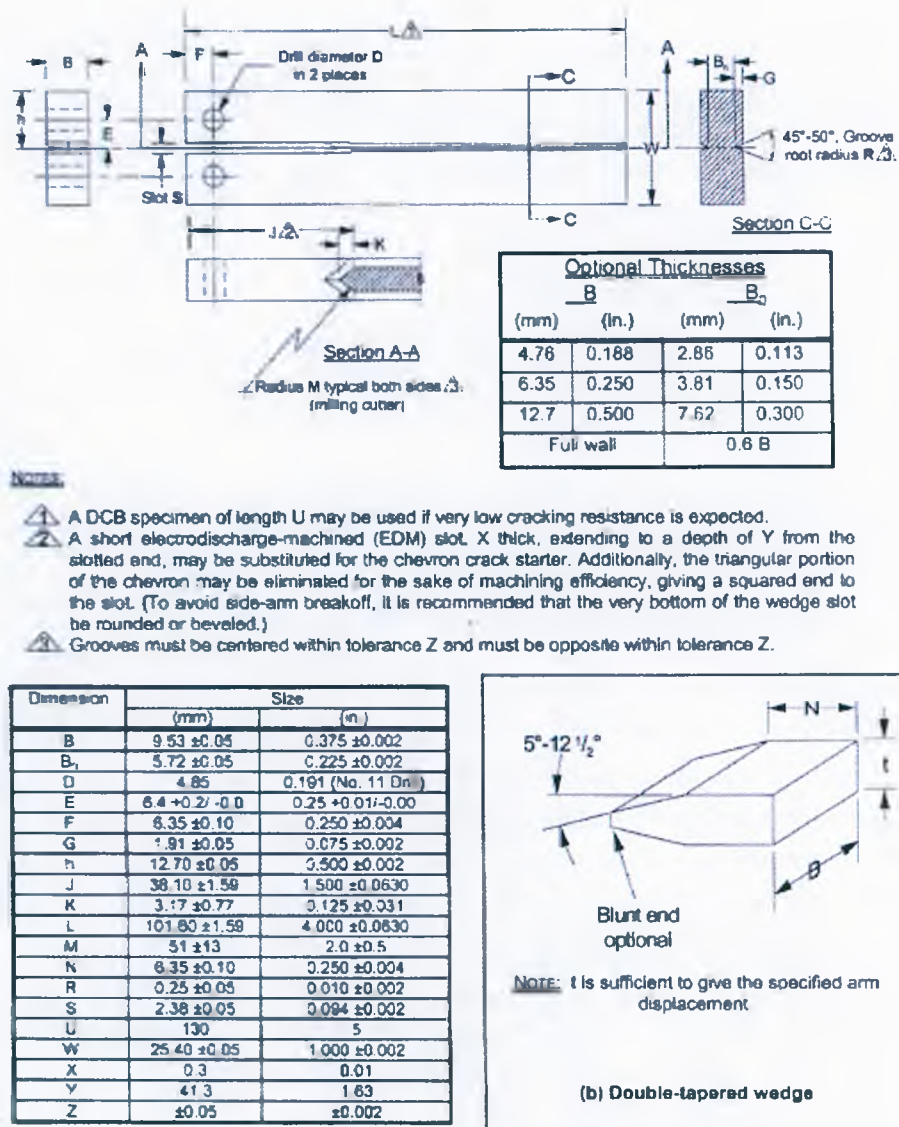


Figura 3.3. Esquema de la probeta DCB según norma NACE TM0177.

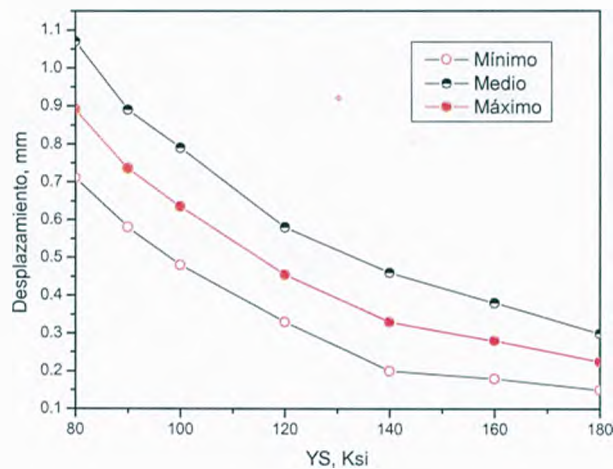


Figura 3.4. Rango de desplazamiento permitido para ensayo DCB, según norma NACE TM0177.

3.5. Ensayos de pérdida de peso

Se realizaron dos tipos de ensayo de pérdida de peso: a partir de probetas especialmente diseñadas para tal fin (cupones) y con las mismas probetas DCB. El protocolo de ensayo fue el mismo que el utilizado en los ensayos DCB.

Los cupones (se utilizaron al menos duplicados) para pérdida de peso tenían una terminación superficial de #1200 y 500 mm largo, 254 mm ancho y 95,3 mm de espesor.

Las temperaturas se variaron entre 10°C y 40°C con una precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

La velocidad de corrosión se calculó usando la pérdida de peso sufrida luego de los 14 días de ensayo y el área expuesta inicial. Mediante el uso de la constante de Faraday puede calcularse la conversión entre dos unidades comúnmente utilizadas para expresar la velocidad de corrosión ($1 \text{ mm/año} = 92 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2} \text{ mol H}_2$). La fracción de hidrógeno absorbido al potencial de corrosión, f_H , es definida como el cociente entre la corriente de permeación y la corriente de generación de hidrógeno:

$$f_H = \frac{j_L}{j_{\text{corr}}} \quad (3.137).$$

Los productos de corrosión se removieron a temperatura ambiente por inmersión en una solución de 50 g/L SnCl_2 + 20 g/L Sb_2O_3 en HCl (conc.).

3.6. Caracterización de los productos de corrosión

3.6.1. Difracción de Rayos X

Se utilizó el difractómetro Philips/PANalytical X'Pert con fuente de Cu generada a 40 KV and 45 mA. Se realizó un barrido de 5° a 120° en 2θ con un paso de $0,05^\circ$, una rendija física de 1° - 1° con una rendija programable de 0,2 mm, y una rendija divergente de 0,04 rad. Para la determinación de los parámetros de red se utilizó la siguiente expresión (válida para estructuras cúbicas y tetragonales):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2 (h^2 + k^2)} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \left(\frac{l^2}{h^2 + k^2} \right) \quad (3.138)$$

donde d_{hkl} es la distancia entre planos con índices de Miller hkl , a y c son los parámetros de la celda considerada (para el caso de celda cúbica $a = c$).

Las muestras analizadas fueron polvos generados a partir de la corrosión de los aceros presentados en la Tabla 3.1 en los ensayos de pérdida de peso y en los ensayos DCB. En algunos casos los espectros de difracción se realizaron cuando los productos se encontraban adheridos sobre la muestra metálica y en otros, los polvos fueron previamente extraídos mediante abrasión mecánica. En todos los casos, las muestras se analizaron entre los dos primeros días de haber sido retiradas de la solución.

3.6.2. Espectroscopía de transmisión Mössbauer (TMS)

La espectroscopia Mössbauer es una técnica espectroscópica basada en la absorción resonante de rayos gama por un núcleo. Para el estudio del hierro se usa una muestra de ^{57}Co como fuente primaria de un isótopo del hierro, ^{57}Fe . El ^{57}Co se desintegra lentamente (vida media de 270 días) para formar un estado excitado del ^{57}Fe , designado $^{57}\text{Fe}^*$. Este se desintegra muy rápidamente a su estado fundamental (vida media 0,2 μs) y emite un rayo gama. Cuando este fotón golpea un núcleo de ^{57}Fe en estado fundamental situado en otra parte del espectrómetro, se absorbe de forma resonante si su energía coincide con la diferencia de energía $^{57}\text{Fe}^* - ^{57}\text{Fe}$, pero no en otro caso.

La razón de una resonancia tan nítida se debe a varios factores. En primer lugar, el tiempo de vida media del $^{57}\text{Fe}^*$ es suficiente para que su energía esté bien definida (un tiempo de vida media de 0,2 μs corresponde a una incertidumbre de sólo 2 MHz). El fotón gama emitido por el $^{57}\text{Fe}^*$ tiene una frecuencia de $3,5 \cdot 10^{18}$ Hz (o una energía de 14,4 KeV) por lo que el ancho de la línea es sólo $1/10^{12}$ de la frecuencia del fotón. Sin embargo, el factor que hace posible la espectroscopia Mössbauer, es la ausencia de energía de retroceso por el núcleo emisor debido a que tanto el núcleo emisor como el objetivo están rígidamente atrapados en la red cristalina y por lo tanto, el momento es absorbido por todo el cristal. Pequeñas variaciones de la energía del fotón emitido se logra utilizando el efecto Doppler de un modo controlado, lo que se logra montando la fuente en un soporte y desplazándola a una velocidad conocida. Normalmente basta con unos cuantos mm s^{-1} para lograr la coincidencia del emisor y el absorbente. Es por ello que los espectros Mössbauer se expresan según velocidad relativa de la fuente (en mm s^{-1}).

Los espectros Mössbauer se describen con tres parámetros: a) corrimiento isomérico (I.S.), b) el desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.), c) el interacción magnética hiperfina (BHF) característico de los materiales magnéticos. El IS representa un cambio en la posición de resonancia: los núcleos del estado excitado y en estado fundamental difieren en sus radios, de modo que su interacción electrostática con los electrones s (los más próximos al núcleo) varía con la excitación. En otras palabras, midiendo el desplazamiento isomérico se puede valorar la contribución de los orbitales s a la densidad electrónica del núcleo. El desdoblamiento cuadrupolar se produce como consecuencia de los espines nucleares de los

isótopos del $^{57}\text{Fe}^*$ y ^{57}Fe : $3/2$ y $1/2$ respectivamente. Este cambio de espín trae consigo un cambio en la distribución de carga del núcleo, siendo esférica para el ^{57}Fe y concentrada en los polos para el $^{57}\text{Fe}^*$. En un entorno octaédrico la energía de un núcleo cuadrupolar es independiente de su orientación, pero si el entorno tiene sólo simetría axial, la energía depende de la orientación. El análisis del desdoblamiento del cuadripolo eléctrico de un espectro ofrece una visión de la simetría en la distribución electrónica cercana al núcleo activo.

Los espectros Mössbauer fueron adquiridos en una geometría estándar de transmisión usando una fuente de $10\text{ mCi } ^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ a temperatura ambiente. Las muestras analizadas fueron polvos obtenidos en los ensayos de pérdida de peso. Los espectros fueron ajustados con líneas de sextetos y dobletes Lorentzianos, en los cuales se consideraron los tamaños cristalinos y las distribuciones de campo hiperfinas. Se informan los desplazamientos isoméricos referidos al $\alpha\text{-Fe}$.

3.6.3. Espectroscopía de foto-electrones (*Photoelectron Spectroscopy-XPS*).

La espectroscopía de fotoelectrones es una técnica cuantitativa que permite medir la composición, el estado químico y electrónico de los elementos en un dado material. Los espectros se obtienen irradiando la muestra de interés con una fuente de rayos X y registrando la energía cinética de los electrones emitidos que escapan de una región superficial de la misma (de 1 a 10 nm de espesor; electrones emitidos en zonas más profundas son absorbidas en la trayectoria en el material sólido). Esta técnica requiere de ultra alto vacío para poder coleccionar los electrones emitidos.

Los espectros XPS se presentan como intensidad en función de la energía de enlace del electrón (binding energy). La energía de enlace (E_b) se calcula a partir de la energía del rayo X incidente ($E_{h\nu}$) y la energía cinética del electrón coleccionado (E_c) según:

$$E_b = E_{h\nu} - (E_c + \phi) \quad (3.139),$$

donde ϕ es la función trabajo del espectrómetro.

La energía de enlace es sensible tanto al estado de oxidación del elemento considerado así como de la electronegatividad de los átomos a los que se encuentra enlazado; permitiendo identificar variaciones locales de química.

Los espectros XPS se obtuvieron con un equipo Vacuum Generator usando fotones de radiación $\text{Al K}\alpha$ (1486,6 eV). El equipo consiste en un analizador semiesférico ($R = 100\text{ mm}$) con un detector channeltron para la detección de electrones. Las líneas espectrales fueron

calibradas usando el nivel de Fermi y las líneas $2p_{3/2}$ del cobre metálico (Resolución de 1,6 eV). La región fina del espectro fue registrada con un paso de 20 a 50 eV y el espectro completo con un paso de 100 eV. Se realizaron ajustes gaussianos de los picos obtenidos.

Los espectros XPS de los productos de corrosión se realizaron mientras los mismos se encontraban adheridos a la muestra metálica.

3.7. Técnica de permeación de hidrógeno

Se utilizó el sistema de doble celda desarrollado por Devanathan y Stachurski [18,19,20], esquematizado en la Figura 3.5. La muestra o membrana se coloca entre la celda de carga (o generación) de hidrógeno y la de detección de hidrógeno.

La membrana fue de 1000 a 2000 μm de espesor para el acero y de 100 a 250 μm para el Fe puro. Luego del tratamiento de recocido, la lámina de Fe puro se decapó con HCl (1:1). La membrana de acero fue extraída según se muestra en la Figura 3.6; de manera de que la permeación de hidrógeno fuese en forma radial al tubo, como ocurre en la práctica de servicio. Las membranas de acero fueron pulidas en forma usual hasta pasta diamantada de 1 μm . Sobre la superficie de detección se depositó una fina capa de paladio de manera de evitar la oxidación del Fe/acero durante la detección del hidrógeno [21]. El protocolo de deposición de Pd se detalla en el Anexo 3.

A partir de los transitorios registrados pueden obtenerse los siguientes parámetros:

$$D_{\text{lag}} = L^2 / 6t_{\text{lag}} \quad (3.140)\text{a},$$

$$D_{\text{bth}} = L^2 / 15t_{\text{bth}} \quad (3.140)\text{b},$$

$$D_{\text{tang}} = L^2 / 2\pi^2 t_{\text{tang}} \quad (3.140)\text{c},$$

$$c_o = j_{L\text{max}} L / F D_{\text{lag}} \quad (3.141),$$

donde:

D_{lag} : coeficiente de difusión aparente utilizando el time-lag.

L : espesor de la muestra de permeación (membrana).

t_{lag} : time-lag definido según [22].

c_o : concentración máxima de hidrógeno en equilibrio con el medio.

$j_{L\text{max}}$: densidad de corriente de permeación máxima.

F : constante de Faraday.

El error en la determinación de cada uno de los D_{lag} puede estimarse en $\pm 20\%$.

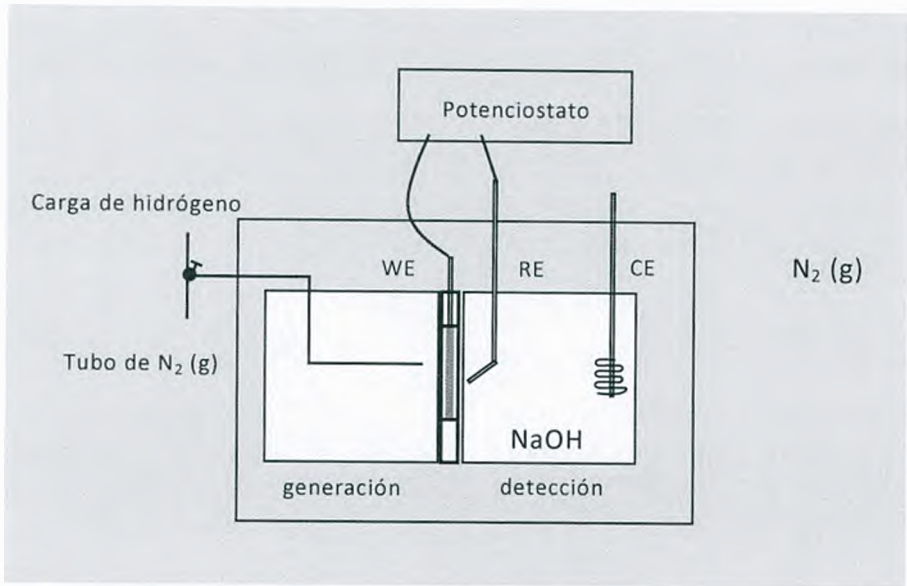


Figura 3.5. Esquema del ensayo de permeación de hidrógeno.

La muestra ensayada o electrodo de trabajo actúa como una membrana permeable al hidrógeno entre los compartimentos de generación y de detección de hidrógeno. WE: electrodo de trabajo o probeta. RE: electrodo de referencia. CE: contraelectrodo.

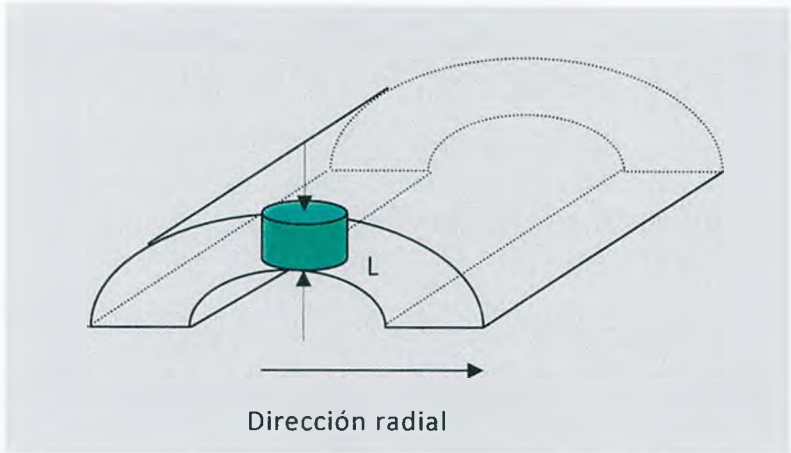


Figura 3.6. Esquema de extracción de las membranas para permeación de hidrógeno a partir de tubos de acero.

Se utilizaron dos condiciones de carga de hidrógeno: hidrógeno gaseoso y a potencial de corrosión en solución NACE; tratándose la superficie de entrada de acuerdo a la condición utilizada. La carga con hidrógeno gaseoso permite estudiar las propiedades de transporte sin alterar la superficie de entrada, introduciendo pequeñas cantidades de hidrógeno en el material. La carga a potencial de corrosión brinda información acerca de cómo son las condiciones de generación de hidrógeno en los medios utilizados para la calificación de aceros en la industria del petróleo.

Una forma de estimar la severidad en distintos medios de ensayo es a través del parámetro

denominado actividad de hidrógeno (a_H). La actividad de hidrógeno se define como la raíz cuadrada de la fugacidad equivalente de hidrógeno gaseoso requerida ($\sqrt{f_{H_2}}$) para lograr una concentración de hidrógeno absorbido en el material (c_0), tomando como referencia la obtenida a 1 bar de hidrógeno gaseoso (c_0^*) según:

$$a_H = \left(\frac{f_{H_2}}{p_{H_2}^*} \right)^{1/2} = \left(\frac{c_0}{c_0^*} \right) = \frac{j_{L,max} L / F}{\Phi} \quad (3.142),$$

donde se ha utilizado la e. 3.141, y se ha definido el coeficiente de permeabilidad, Φ ($\text{mol H s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{bar}^{-0.5}$) como:

$$\Phi = (j_{L,max} L)_{\text{gas}} / (F \sqrt{1 \text{ bar}}) \quad (3.143).$$

La relación 3.142 se deriva a partir de expresar la solubilidad de hidrógeno utilizando la ley de Sieverts:

$$c_0 = S \sqrt{f} = \frac{\Phi}{D} \sqrt{f} \quad (3.144),$$

donde S es el coeficiente de Sieverts.

Para un medio distinto del gaseoso, puede definirse una permeabilidad equivalente como el producto de la permeabilidad en medio gaseoso y la actividad según:

$$\Phi_{eq} = \Phi a_H \quad (3.145).$$

3.7.1. Carga con hidrógeno gaseoso

Se utilizaron membranas de 1 cm^2 de área expuesta, las que se recubrieron de paladio en ambas caras luego de ser decapadas HCl (1:1) a temperatura ambiente. La detección de hidrógeno se efectuó a 0,200 V/SHE in NaOH 0,1 M bajo control potencioestático utilizando un contra-electrodo de Pt y un electrodo paladio/hidrógeno como electrodo de referencia.

Antes de la inserción de hidrógeno gaseoso, la membrana fue desgasada por un mínimo de 16 horas a 70°C dentro de la doble celda. Se realizaron dos cargas consecutivas, cada secuencia de carga se esquematiza en la Figura 3.7. El desgasado se realizó insertando nitrógeno gaseoso en la celda de carga.

Se realizaron ensayos con carga de hidrógeno gaseoso a 1 bar a 30, 50 y 70°C con una precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ en la medición de temperatura.

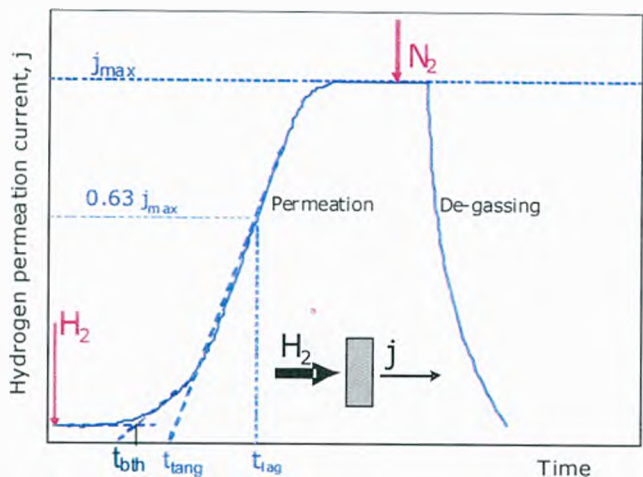


Figura 3.7. Esquema utilizado para la permeación de hidrógeno en carga gaseosa.

3.7.2. Carga a potencial de corrosión

Se utilizaron membranas de acero de 3 cm^2 de área expuesta. El flujo de permeación unidireccional fue asegurado tomando una relación radio/espesor de la membrana mayor a 19 [23]. Antes de la inserción en la doble celda, la superficie de entrada fue decapada con HCl (1:10). La relación volumen solución/área expuesta fue aproximadamente de 150 ml cm^{-2} .

Luego de introducir la membrana en la doble celda, se cargó el NaOH 0,1 M en la celda de detección junto con un burbujeo de nitrógeno, el que se mantuvo durante toda la experiencia. La membrana se potenciostató entre +0,200 y +0,250 V vs. Hg/HgO usando un contraelectrodo de Pt. Una vez estabilizada la corriente de detección de base a la temperatura de ensayo utilizada, se introdujo la solución en la celda de carga junto con un burbujeo de nitrógeno. Se utilizaron las mismas soluciones que para la determinación de K_{ISSC} (descriptas en la sección 3.4). Una vez estabilizada la corriente de detección del hidrógeno se permutó el burbujeo de nitrógeno por el gas sulfhídrico (3% H_2S/N_2 , 10% H_2S/N_2 y 100% H_2S , según el caso) registrándose un segundo transitorio como el mostrado en la Figura 3.8.

El potencial en la celda de carga se registró con un electrodo de sulfato de mercurio saturado (SSE) ; midiéndose el pH al comenzar y al finalizar el ensayo. Las soluciones fueron preparadas con reactivos grado analíticos y agua con $18\text{ M}\Omega\text{cm}$ de resistividad. Las temperaturas de ensayo se variaron entre 10°C y 60°C utilizándose un calentador en conjunto con un enfriador para lograr temperaturas menores a 30°C . La precisión del control

térmico fue de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, controlándose con un termómetro calibrado.

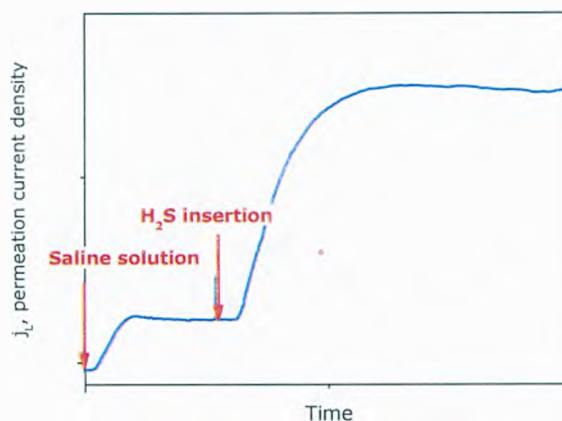


Figura 3.8. Esquema de ingreso de hidrógeno utilizado para la carga a potencial de corrosión.

3.8. Técnicas de modulación

Se utilizó el mismo sistema de doble celda mencionado anteriormente. Tanto en la celda de carga como en la de detección se empleó un sistema de triple electrodo: contra-electrodo de Pt, un electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo fue una membrana de Fe puro recocido (según 3.1.1) de 1 cm^2 de área expuesta. La superficie de carga fue decapada con HCl (1:1) a temperatura ambiente y sobre la superficie de salida se aplicó una fina capa de Pd siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior [21]. La detección de hidrógeno se realizó a $+0,250\text{ V}$ vs. Hg/HgO en una solución de NaOH $0,1\text{ M}$.

La carga de hidrógeno se efectuó por control potencioestático en cuatro medios diferentes:

- $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4/\text{Fe-Pd}/0,1\text{M NaOH}$, con y sin el agregado de $3,610^{-6}\text{ M}$ de H_2S .
 - $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4/\text{Fe-Pd}/0,1\text{M NaOH}$, con y sin el agregado $2,710^{-5}\text{ M}$ de H_2S .
 - $0,1\text{M NaAcO}+0,1\text{M HAcO}+0,07\text{M K}_2\text{SO}_4/\text{Fe-Pd}/0,1\text{M NaOH}$.
 - $0,1\text{M NaAcO}+0,1\text{M HAcO}+0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4/\text{Fe-Pd}/0,1\text{M NaOH}$.
- con y sin el agregado 10^{-4} M de H_2S

La concentración de ácido sulfhídrico se obtuvo solubilizando una cantidad equivalente de sulfuro de sodio hidratado en una solución ligeramente básica, la cual se agregó en la solución de carga.

Las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico y con agua desionizada de $18\text{ M}\Omega\text{cm}$ de resistividad. La temperatura de ensayo se mantuvo constante a 30°C con una precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Una vez alcanzada la corriente estacionaria al potencial de carga aplicado, se realizaron las mediciones de impedancia (Z) y las de transferencia de permeación (H_{j_0, j_L}) *simultáneamente*. La impedancia faradaica se mide en condiciones de permeabilidad de hidrógeno; a diferencia de lo habitualmente utilizado.

Para aplicar las perturbaciones se utilizó un FRA Solartron-Schlumberger 1254 de cuatro canales; aplicándose una perturbación sinusoidal de 0,010V (pico a pico), variándose la frecuencia entre 2 kHz to a 0,5 mHz. Los diagramas de Nyquist se ajustaron con cuadrados mínimos no lineales usando la ecuación 2.109 (pág. 57), minimizándose el error, χ^2 , para cada una de las frecuencias:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{P} \left\{ \left(\text{Im} X_{\text{exp}}(\omega_j) - \text{Im} X_{\text{calc}}(\omega_j) \right)^2 + \left(\text{Re} X_{\text{exp}}(\omega_j) - \text{Re} X_{\text{calc}}(\omega_j) \right)^2 \right\} \quad (3.146),$$

donde:

$$P = \left(\text{Re} X_{\text{exp}}(\omega_j) \right)^2 + \left(\text{Im} X_{\text{exp}}(\omega_j) \right)^2 \text{ y } X = Z, H_{j_0, j_L} \text{ respectivamente} \quad (3.147).$$

3.9. Referencias

- [1] W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 62, 741 (1949).
- [2] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metallurgica* 1, 22-31 (1953).
- [3] T. Ungár, *International Union of Crystallography*, Newsletter No. 24 page 14, (December 2000).
- [4] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, A. Borbély, *J. Appl. Cryst.* 32, 992 (1999).
- [5] J. Pesicka, A. Kuzel, A. Dronhofer, G. Eggeler, *Acta Materialia* 51, 4847 (2003).
- [6] T. Ungár, and A. Borbély, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3173 (1996).
- [7] M. A. Krivoglaz, *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real crystals*, Plenum Press, N Y (1969), *X-ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, N Y (1996).
- [8] M. Wilkens, *Phys. Stat. Sol. (A)* 2, 359 (1970).
- [9] R. Kuzel, Jr. and P. Klimanek, *J. Appl. Cryst.* 21, 363; 22, 299. (1988/89).
- [10] E. J. Mittermeijer, P. Scardi (eds.), *Diffraction Analyses of the Microstructure of Materials*, Springer, N. Y. (2003).
- [11] G. K. Williamson, R. E. Smallman, *Acta Cryst.* 7, 574 (1954).
- [12] D. Louër, N. Audebrand, *JCPDS International Centre for Diffraction Data*, 556 (1999).
- [13] D. Balzar in *Microstructure Analysis from Diffraction*, R. L. Snyder, H. J. Bunge, J. Fiala (eds.), International Union of Crystallography (1999).
- [14] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous*

Materials, second ed., John Wiley & Sons, New York, 618–687 (1974).

[15] J. W. Steeds, *Introduction to anisotropic elastic theory of dislocation*, Clarendon, Oxford (2001).

[16] D. Balzar, *Defect and Microstructure Analysis from Diffraction*, R. L. Snyder, H. J. Bunge, J. Fiala, Oxford University Press (1999).

[17] M. A. Vicente Alvarez, M. Marchena, T. Perez, *Met. Trans. A* 39(13), 3283 (2008).

[18] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *Proc. Roy. Soc. A* 270, 90 (1962).

[19] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *J. Electrochem Soc.* 110, 883 (1963).

[20] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *J. Electrochem Soc.* 111, 619 (1964).

[21] P. Bruzzoni, *PhD Thesis, Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas*, Universidad de Buenos Aires, Argentina (2003).

[22] ISO 17081: "Method for measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metal by an electrochemical technique".

[23] R. B. Hutchings, D. H. Ferris, A. Turnbull, *British Corr. Journal.* 28 (4) 309 (1993).

4. Inserción y transporte de hidrógeno en Fe y sus aleaciones

En esta sección se muestra cómo las variables electroquímicas y microestructurales modifican la generación y el transporte del hidrógeno. En una primera parte, se presenta la inserción de hidrógeno en hierro puro recocido cargado catódicamente en medios ácidos y el efecto del ácido sulfhídrico sobre la misma. En una segunda parte, se presenta la interacción microestructura-hidrógeno en los aceros del tipo AISI 4130, la cual incluye la caracterización de precipitados, fases, dislocaciones y segregación seguida de la identificación de las trampas de hidrógeno presentes a partir de ensayos de permeación con carga de hidrógeno gaseoso a 1 bar. Por último, se presenta el transporte de hidrógeno en las soluciones NACE utilizadas para la calificación de los productos de uso en medios *sour*.

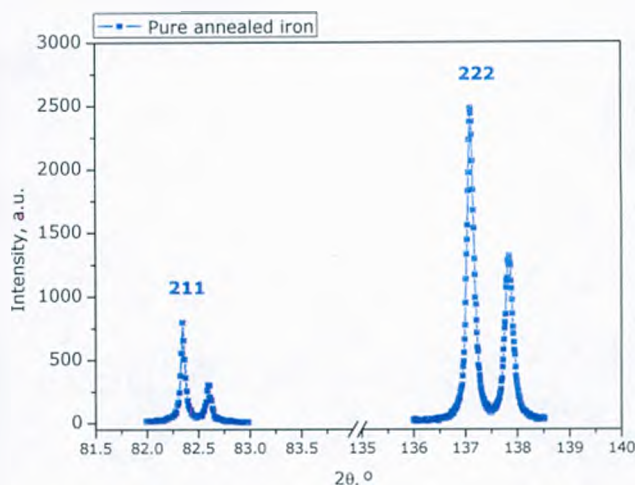
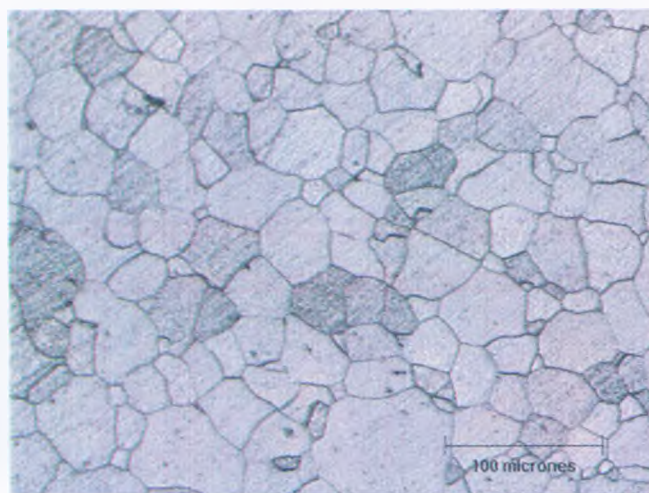
4.1. Inserción y transporte de hidrógeno en hierro puro

4.1.1. Caracterización microestructural del hierro puro recristalizado

El hierro puro recocido presentaba un tamaño medio de grano ferrítico de $(28,6 \pm 13,6) \mu\text{m}$ (Figura 4.1a) [°], una densidad de dislocaciones menor a $1,3 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ (valor usualmente encontrado en aceros recocidos [1]) y una textura cristalográfica según los planos {222} y {211}, mostrado en la Figura 4.1b.

Como consecuencia de la baja proporción de dislocaciones y la ausencia de carburos, este material puede considerarse como una matriz ferrítica libre de trampas; en el cual la difusión de hidrógeno se produce por saltos intersticiales en la red cristalina.

[°] El tamaño de grano austenítico previo se estimó en $75 \mu\text{m}$.



a) Micrografía óptica, 5%(p/V) de ácido nítrico en etanol.

b) Espectro difracción de Rayos X

Figura 4.1. Características del hierro puro recristalizado utilizado en este trabajo.

4.1.2. Inserción y transporte en medio ácido

4.1.2.1. Impedancia

Los diagramas de impedancia para la descarga de hidrógeno en hierro puro en condiciones de permeabilidad [[†]] en medio ácido (0,05M y 0,5M de ácido sulfúrico; buffer acético acetato) presentan un semicírculo simple tal como se muestra en la Figura 4.2a. Comparando el circuito RRC obtenido con el presentado en la Figura 2.5 (pág. 49), la descarga de hidrógeno en hierro en medio ácido se simplifica a un sistema (Figura 4.2b) donde se identifica la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y la de evolución de hidrógeno (R_{ev}) junto con la ausencia de elementos eléctricos asociados a la adsorción de hidrógeno ni a fenómenos difusivos (C_{ad} , R_{ab} y Z_w respectivamente). La ausencia de impedancias de Warburg (Z_w), asociadas a fenómenos de transferencia de masa, implicaría que la difusión de hidrógeno está desacoplada de la descarga de hidrógeno en el hierro. Este desacople se produciría como consecuencia de constantes de tiempo muy disímiles para ambos procesos.

El diámetro del semicírculo o la resistencia de polarización (R_p) quedaría determinado por la suma de R_{tc} y R_{ev} ; es decir, la reducción de protón y el desprendimiento de hidrógeno gaseoso serían los principales fenómenos en la descarga de hidrógeno en el hierro; evidenciando que los procesos asociados con la difusión y absorción de hidrógeno en hierro no pueden evaluarse a través de la impedancia faradaica.

Los valores de R_p y R_s obtenidos para las soluciones con ácido sulfúrico (0,05M y 0,5M) se

[[†]] Condiciones de permeabilidad implica que el hidrógeno puede atravesar la lámina. Esta condición de medición no es la usual para la determinación de la impedancia.

muestran en la Tabla 4.1 y los obtenidos en buffer acético acetato en la Tabla 4.2. En la Figura 4.3 se muestra la capacidad asociada a la doble capa y la resistencia de la solución de las experiencias mencionadas.

Si bien hasta el momento se ha presentado a la capacidad de la doble capa electroquímica como una capacidad pura, en realidad en las superficies reales, ésta queda mejor representada por un elemento de fase constante (CPE, constant phase element) cuya admitancia es función de la frecuencia utilizada. El origen del CPE es diverso ya que puede relacionarse con la no-homogeneidad en alguna propiedad del sistema o la existencia de una distribución (dispersión) en el valor de alguna propiedad física del sistema, como la rugosidad superficial de la muestra, distribución de las velocidades de reacción, variación del espesor o la composición, distribución de corriente no-uniforme. La expresión matemática de la admitancia de un CPE es:

$$\frac{1}{Z} = Y_{\text{CPE}} = B_o (i\omega)^\beta \quad (4.148).$$

En los casos analizados, la doble capa se comportó como un CPE presentando un menor B_o las soluciones con ácido sulfúrico (Tabla 4.1) respecto de las de buffer acético acetato (Tabla 4.2). A partir de los parámetros B_o , β , R_s y R_{tc} puede calcularse la capacidad de la doble capa, C_{dc} , según [2]:

$$C_{dc} = \left(\frac{B_o}{\left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{tc}} \right)^{1-\beta}} \right)^{1/\beta} \quad (4.149).$$

La capacidad de la doble capa calculada con la expresión precedente se muestra en la Figura 4.3, resultando mayor para los ensayos de buffer acético acetato respecto de los realizados en ácido sulfúrico. La resistencia de la solución fue de 120-180 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ para los ensayos con buffer acético acetato (Tabla 4.2) y con ácido sulfúrico 0,05 M (Tabla 4.1); mientras que se redujo a 11-14 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ para la solución 0,5 M de ácido sulfúrico (Tabla 4.1).

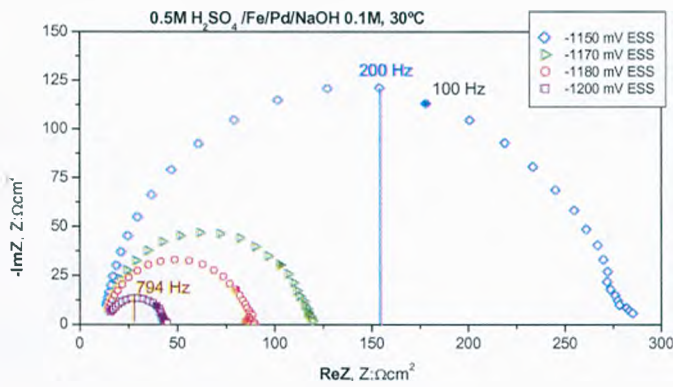
La resistencia de polarización disminuyó con el aumento del potencial de descarga de hidrógeno; favoreciendo la reducción del protón. Dicho efecto se muestra gráficamente en la Figura 4.2c para las experiencias realizadas en ácido sulfúrico 0,05 M; mostrándose para cada una de las experiencias en la Tabla 4.1 y en la Tabla 4.2.

Medio	Archivo	E _E (mV)	j ₀ ^{ss} (μA cm ⁻²)	j _L ^{ss} (μA cm ⁻²)	k ₁ ^{exp}	k _e ^{exp} (cm s ⁻¹)	D (cm ² s ⁻¹)	R _s , Ω.cm ²	R _p Ω.cm ²	Y _{CPE} ; B _o (iω) ^β B _o β	χ ² r ^o	
0,5M	fepd291	-1275	4555	83,7	-	-	10 10 ⁻⁵	14,34	18,7	5,94	0,90	1,2
0,5M	fepd292	-1250	1835	37,0	-	-	8,1 10 ⁻⁵	13,80	23,8	6,10	0,91	1,2
0,5M	fepd293	-1225	2360	65,9	0,214	0,085	10 10 ⁻⁵	14,03	30,1	6,24	0,93	1,2
0,5M	fepd294	-1225	1770	62,5	0,287	0,095	9,8 10 ⁻⁵	14,69	37,8	5,81	0,92	1,6
0,5M	fepd295	-1200	1345	49,6	0,196	0,059	10 10 ⁻⁵	15,16	45,8	6,03	0,96	0,7
0,5M	fepd296	-1200	1280	51,1	-	-	-	15,24	51,2	6,09	0,96	0,9
0,5M	fepd297	-1175	830	41,1	0,218	0,043	9,9 10 ⁻⁵	14,08	82,2	5,62	0,95	1,4
0,5M	fepd298	-1175	726	42,0	0,246	0,041	9,8 10 ⁻⁵	13,92	92,1	5,50	0,93	1,5
0,5M	fepd299	-1150	227	28,0	0,248	0,014	9,9 10 ⁻⁵	13,41	29,7	4,37	0,95	1,5
0,5M	fepd300	-1150	228	28,2	0,234	0,014	10 10 ⁻⁵	13,45	262,0	4,40	0,95	1,4
0,5M	fepd301	-1150	199	27,6	0,246	0,013	10 10 ⁻⁵	12,92	299,4	4,42	0,95	0,9
0,5M	fepd302	-1130	123	20,1	0,232	0,007	11 10 ⁻⁵	12,82	473,0	4,37	0,95	1,5
0,5M	fepd303	-1130	103	19,4	0,228	0,005	11 10 ⁻⁵	12,83	566,3	4,16	0,95	1,6
0,5M	fepd304	-1110	59	14,1	0,241	0,002	9,9 10 ⁻⁵	11,99	1026,9	4,03	0,95	2,7
0,5M	fepd305	-1190	1175	57,5	0,228	0,048	10 10 ⁻⁵	-	-	-	-	-
0,5M	fepd306	-1180	890	52,9	0,254	0,043	9,9 10 ⁻⁵	13,59	74,0	5,63	0,94	1,3
0,5M	fepd307	-1180	774	52,2	-	-	-	13,56	83,3	5,44	0,93	1,5
0,5M	fepd308	-1170	606	47,9	0,233	0,027	10 10 ⁻⁵	14,09	103,9	5,26	0,93	1,2
0,5M	fepd309	-1160	452	40,0	0,256	0,025	9,8 10 ⁻⁵	14,62	128,5	5,04	0,94	0,9
0,05M	fepd318	-1400	1530	51,0	-	-	-	170,46	54,9	8,31	0,86	0,7
0,05M	fepd319	-1300	1145	46,5	0,331	0,058	8,5 10 ⁻⁵	151,19	62,3	11,34	0,88	0,6
0,05M	fepd320	-1275	965	50,6	0,480	0,082	8,5 10 ⁻⁵	153,85	71,5	11,05	0,90	0,7
0,05M	fepd321	-1260	900	49,0	-	-	-	152,16	73,0	11,27	0,93	0,5
0,05M	fepd322	-1250	753,5	49,3	-	-	-	168,11	88,5	10,62	0,92	0,4
0,05M	fepd323	-1225	661	45,7	0,570	0,069	8,7 10 ⁻⁵	173,04	107,4	10,60	0,93	0,5
0,05M	fepd324	-1210	655	46,3	0,350	0,036	9,5 10 ⁻⁵	156,22	103,7	11,52	0,94	0,2
0,05M	fepd326	-1200	621	45,5	0,650	0,067	8,2 10 ⁻⁵	153,05	105,9	12,47	0,94	0,2
0,05M	fepd327	-1190	555	45,8	0,618	0,055	8,3 10 ⁻⁵	151,95	116,1	12,17	0,94	0,3
0,05M	fepd328	-1180	496	45,5	0,446	0,038	8,1 10 ⁻⁵	156,07	135,7	11,48	0,94	0,4
0,05M	fepd329	-1170	476	43,8	0,528	0,047	8,1 10 ⁻⁵	151,89	139,0	12,12	0,94	0,2
0,05M	fepd330	-1160	436	42,4	0,544	0,046	8,1 10 ⁻⁵	150,40	149,4	12,41	0,95	0,2
0,05M	fepd331	-1150	374	40,6	0,630	0,087	8,1 10 ⁻⁵	155,50	180,1	11,57	0,94	0,2

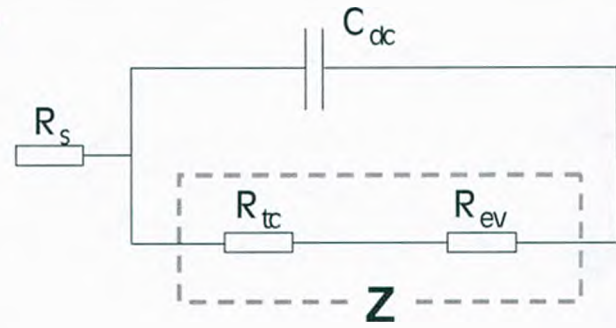
Tabla 4.1. Ensayos de impedancia y permeación de hidrógeno en hierro puro recocido realizados en soluciones de ácido sulfúrico a 30°C.

Archivo	E_F (mV)	J_0^{ss} ($\mu A\ cm^{-2}$)	J_L^{ss} ($\mu A\ cm^{-2}$)	k_l^{exp}	k_c^{exp} ($cm\ s^{-1}$)	D ($cm^2\ s^{-1}$)	$Y_{CPE} : B_o(i\omega)^\beta$				$\chi^2, \%$
							$R_s, \Omega.cm^2$	$R_p, \Omega.cm^2$	B_o	β	
fepd407	-1500	753	33,5				141,0	166,0	11,0	0,82	2,0
fepd408	-1600	417	14,6	0,054	0,009	$9,32\ 10^{-5}$	150,0	211,9	15,3	0,81	0,9
fepd409	-1600	403	15,6	0,076	0,011	$8,87\ 10^{-5}$	148,1	248,0	14,8	0,80	1,
fepd410	-1600	354	15,0	0,062	0,007	$9,32\ 10^{-5}$	150,8	160,4	14,4	0,80	1,5
fepd411	-1800	905	13,7	--	--	--	147,0	98,5	22,7	0,82	1,5
fepd412	-1650	685	14,6	--	--	--	123,8	145,8	27,8	0,82	1,4
fepd413	-1600	533	17,4	0,127	0,004	$8,67\ 10^{-5}$	120,1	161,8	22,3	0,82	0,9
fepd414	-1575	387	17,1	0,174	0,004	$8,31\ 10^{-5}$	122,2	203,2	22,2	0,82	1,5
fepd415	-1550	423	18,1	--	--	--	120,5	209,1	21,9	0,80	1,6
fepd416	-1525	399	20,9	0,219	0,004	$8,32\ 10^{-5}$	119,5	213,8	28,8	0,82	2,7
fepd417	-1750	945	31,4	0,137	0,005	$8,62\ 10^{-5}$	123,3	102,6	26,6	0,82	1,9
fepd418	-1700	800	28,8	0,108	0,003	$8,99\ 10^{-5}$	119,4	115,5	25,0	0,81	1,3
fepd419	-1650	460	24,8	0,124	0,019	$8,98\ 10^{-5}$	128,3	172,0	22,0	0,82	1,5
fepd420	-1760	619	49,6	0,076	0,005	$10,1\ 10^{-5}$	119,8	156,8	24,9	0,82	2,2
fepd421	-1800	710	59,4	0,101	0,004	$9,00\ 10^{-5}$	121,6	144,0	23,5	0,81	4,2
fepd422	-1800	614	56,1	0,103	0,004	$9,10\ 10^{-5}$	124,2	168,8	21,7	0,80	0,7
fepd423	-1800	657	46,4	0,081	0,007	$8,67\ 10^{-5}$	121,7	157,7	19,9	0,82	0,9
fepd424	-1800	615	46,2	0,076	0,005	$9,15\ 10^{-5}$	119,4	148,4	19,8	0,82	1,8
fepd425	-1775	515	44,2	0,087	0,005	$8,84\ 10^{-5}$	121,8	186,6	20,2	0,82	2,8
fepd426	-1750	519	44,8	0,086	0,004	$9,08\ 10^{-5}$	122,9	189,2	19,8	0,82	2,3
fepd427	-1725	437	38,2	0,099	0,006	$8,55\ 10^{-5}$	122,5	205,0	21,1	0,79	1,8
fepd428	-1725	520	37,5	0,098	0,008	$8,27\ 10^{-5}$	118,2	198,1	22,2	0,80	1,6
fepd429	-1700	447	32,6	0,095	0,005	$8,65\ 10^{-5}$	124,1	240,0	18,4	0,810	0,8
fepd430	-1700	440	33,3	0,083	0,004	$8,89\ 10^{-5}$	118,9	208,5	20,5	0,80	0,9
fepd431	-1675	343	28,5	0,099	0,006	$8,28\ 10^{-5}$	121,1	243,0	20,7	0,80	0,9
fepd432	-1650	373	25,8	0,086	0,006	$8,66\ 10^{-5}$	122,9	247,0	20,2	0,82	0,9
fepd433	-1650	341	24,7	0,102	0,008	$8,21\ 10^{-5}$	125,6	256,3	20,2	0,80	1,3
fepd434	-1625	311	22,1	0,100	0,006	$8,45\ 10^{-5}$	126,8	321,2	18,8	0,80	1,7
fepd435	-1800	676	38,1	0,100	0,006	$8,46\ 10^{-5}$	119,7	169,9	21,6	0,82	1,9
fepd436	-1760	495	32,8	0,050	0,004	$8,87\ 10^{-5}$	122,1	189,5	19,0	0,80	1,5
fepd437	-1760	557	34,6	0,050	0,003	$9,29\ 10^{-5}$	118,9	168,3	20,7	0,80	1,2

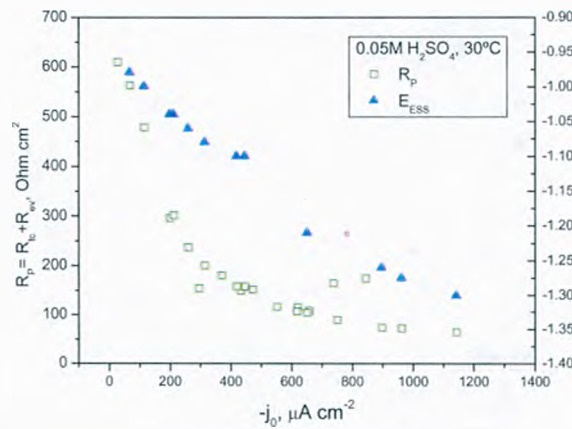
Tabla 4.2. Ensayos de impedancia y permeación de hidrógeno en hierro puro recocido realizados en soluciones de buffer 0,1M buffer acético acetato+0,1M Na₂SO₄ a 30°C.



a) diagrama de Nyquist de permeación para la inserción de hidrógeno en 0,5M H₂SO₄

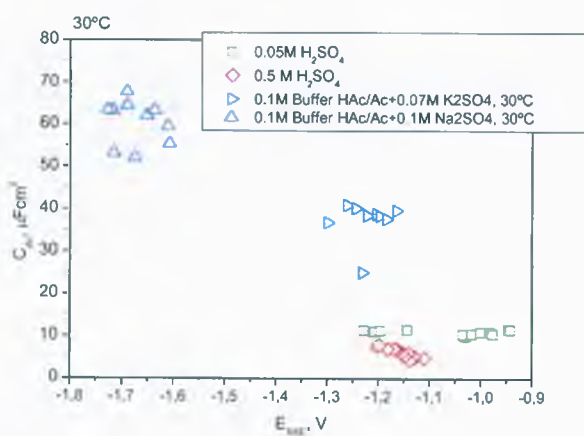


b) circuito equivalente

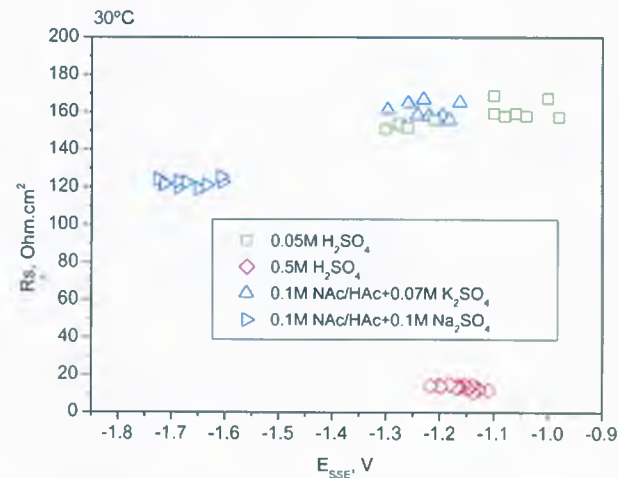


c) Resistencia de polarización y potencial aplicado vs. corriente de carga catódica para la inserción de hidrógeno en 0,5M H₂SO₄ a 30°C

Figura 4.2. Mediciones de impedancia en Fe puro a 30°C sin adición de H₂S.



a) Capacidad de la doble capa



b) Resistencia de la solución.

Figura 4.3. Capacidad de la doble capa y resistencia de la solución en carga catódica de Fe puro a 30°C.

Combinando los resultados de impedancia y permeación y suponiendo que la reacción directa es despreciable frente a las otras reacciones [[†]], se pueden calcular las densidades de corriente debidas a la reacción Volmer ($-j_1$), Heyrovsky ($-j_2$) y Tafel (j_3) mediante las expresiones 2.34 y 2.91:

$$j_1 = j_0 \frac{(1+k_1)}{2} \quad (4.150),$$

$$j_2 = j_0 \frac{(1-k_1)}{2} \quad (4.151),$$

$$j_3 = j_0 - 2j_2 - j_1 \quad (4.152),$$

y la fracción de hidrógeno adsorbido en estado estacionario combinando las ec. 2.98c, 2.105b y 2.110:

$$\theta_{H_{ss}} = \sqrt{\frac{c_0}{k_c} (2J_3^{ss} + (1+k_1)J_2^{ss})} \quad (4.153)$$

Las densidades de corriente calculadas para las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel respecto de la corriente de carga ($-j_1/-j_0$, $-j_2/-j_0$ y $j_3/-j_0$ [[‡]]) y la fracción hidrógeno adsorbido en estado estacionario $\theta_{H_{ss}}$ para cada una de las experiencias presentadas en la Tabla 4.1 y en la Tabla 4.2 se muestran en la Figura 4.4 y la Figura 4.5.

En todos los casos, la fracción de hidrógeno adsorbido es menor a 10^{-4} (Figura 4.4). En medio sulfúrico la electroadsorción de Volmer alcanza entre el 50 y el 80% de la densidad de corriente de carga, y cerca del 55% en medio acético acetato (Figura 4.5). La recombinación de Tafel es una reacción minoritaria (<20%) respecto de la corriente faradaica en todos los medios ensayados (Figura 4.5).

[[†]] Suponer que reacción directa es despreciable implica que la densidad de corriente faradaica (j_0) resulta la suma de la corriente debida a la reacción de Volmer (j_1) y Heyrovsky (j_2). Es decir, $j_0 \approx j_1 + j_2$.

[[‡]] Si bien la densidad de corriente debida a la reacción de Tafel no es parte de la corriente faradaica se calcula la fracción respecto de la corriente de carga para evaluar la magnitud de la recombinación de Tafel en función de la corriente faradaica total.

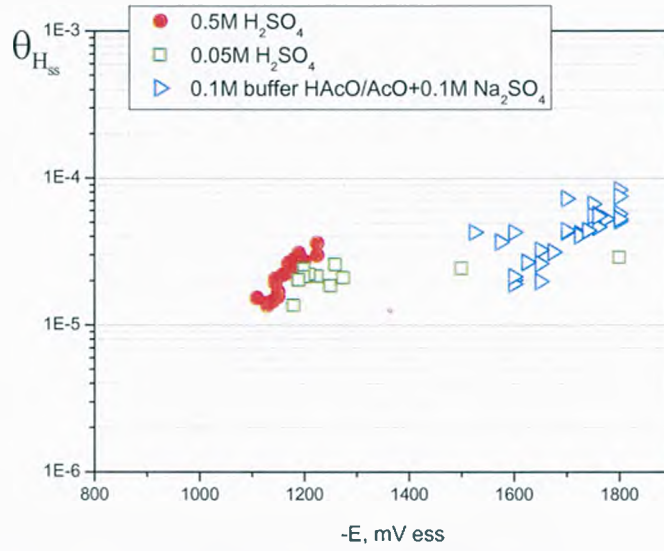


Figura 4.4. Fracción de hidrógeno adsorbido en estado estacionario ($\theta_{H_{ss}}$) en function del potencial de descarga de hidrógeno en medio ácido a 30°C, calculado a partir de la ec.4.153.

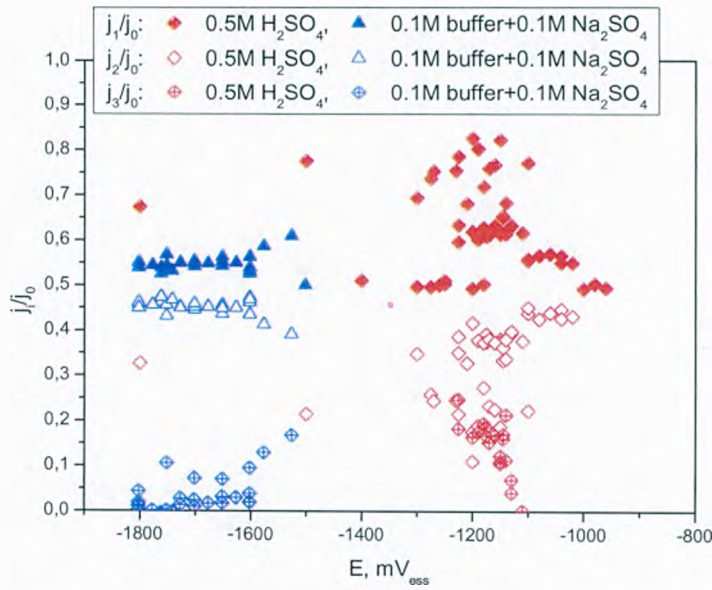


Figura 4.5. Fracción de densidad de corriente debida a la reacción de Volmer ($-j_1/-j_0$), Heyrovsky ($-j_2/-j_0$) y Tafel ($j_3/-j_0$) obtenidas en hierro puro recocido a 30°C.

El coeficiente de transferencia de carga puede determinarse a través de la ec. 2.87b siempre que se conozca la resistencia de transferencia de carga, R_{tc} . Sabiendo que para las experiencias presentadas en las Tabla 4.1 y en la Tabla 4.2, la resistencia de polarización es igual a la suma de la resistencia de transferencia de carga y la de evolución de hidrógeno:

$$R_p = R_{tc} + R_{ev} \quad (4.154),$$

y que a su vez R_{ev} es función de R_{tc} (ec. 2.84, pág. 52 sección 2.3.5.1), se obtiene que:

$$R_{tc} = \frac{R_p}{\left(1 + \frac{1}{\frac{\beta}{\chi} - 1}\right)} \quad (4.155).$$

Reemplazando la relación anterior en la ec. 2.87 (pág. 53) se obtiene la relación explícita entre R_{tc} y $|j_0|$:

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{\left(1 + \frac{1}{\frac{\beta}{\chi} - 1}\right)}{R_p} = \frac{RT}{\alpha F} |j_0| \quad (4.156).$$

Como se verá a continuación el factor $\left(\frac{1}{\frac{\beta}{\chi} - 1}\right)$ depende de las reacciones involucradas en la absorción de hidrógeno y solamente puede estimarse conociendo *simultáneamente* la impedancia faradaica y la función de transferencia de permeación, ya que requiere de la determinación de k_1 (ec. 2.91, pág. 54). De acuerdo a lo presentado en la sección 2.3.5.1:

$$\left(\frac{1}{\frac{\beta}{\chi} - 1}\right) = \left(\frac{1}{(1 - (2\partial J_2 / \partial E))(\partial J_0 / \partial E)} - \frac{\partial(J_1 - J_2 - 2J_3) / \partial \theta_{Hn}}{\partial J_0 / \partial \theta_{Hn}} - 1 \right)^{-1} \quad (4.157).$$

Reemplazando con las derivadas parciales y usando la ec. 2.91 (pág. 54) se obtiene que:

$$\left(\frac{1}{\frac{\beta}{\chi} - 1}\right) = \left(\frac{1}{k_1} \frac{-J_1^{ss} / (1 - \theta_{Hss}) + J_2^{ss} / \theta_{Hss} + 4J_3^{ss} / \theta_{Hn}}{-J_1^{ss} / (1 - \theta_{Hss}) + J_2^{ss} / \theta_{Hss}} - 1 \right)^{-1} \quad (4.158),$$

donde J_1^{ss} , J_2^{ss} , J_3^{ss} y θ_{Hn} son los flujos de hidrógeno en estado estacionario debidos a la reacción de Volmer, Heyrovsky, Tafel y la fracción de hidrógeno absorbido, respectivamente.

El gráfico de $(R_{tc})^{-1}$ en función de $|j_0|$ se muestra en la Figura 4.6 y los valores de coeficiente de transferencia de carga obtenidos con la ec. 4.156 en la Tabla 4.3. En dicha tabla se incluyen además los coeficientes de transferencia de carga calculados mediante un gráfico de $(R_p)^{-1}$ en función de $|j_0|$ y el promedio de la relación R_p / R_{tc} . No se observa diferencia significativa entre los coeficientes de transferencias calculados a partir de la regresión de

$(R_{ic})^{-1}, (R_p)^{-1}$, implicando que el factor $\left(\frac{1}{\beta/\gamma-1}\right)$ varía proporcionalmente con la resistencia de transferencia de carga. En otras palabras la absorción de hidrógeno, dada por el factor k_1 , varía acorde a las reacciones de generación/recombinación de hidrógeno (Volmer, Heyrovsky y Tafel). En todos los casos estudiados, la relación entre los valores medios $\overline{R_p}/\overline{R_{ic}}$ fue menor a 1,20 y por lo tanto la resistencia de evolución de hidrógeno, resultó menor al 20% de la de transferencia de carga.

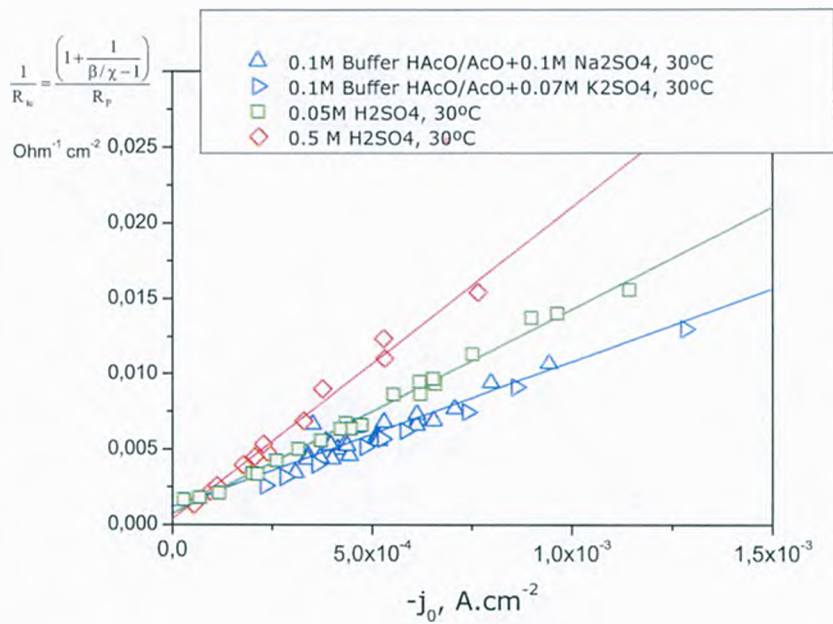


Figura 4.6. Inversa de la resistencia de de transferencia de carga vs. densidad de corriente de carga catódica en medio ácido para Fe puro recocido a 30°C.

Electrolito	$\alpha (R_{ic})$	$\alpha (R_p)$	$\overline{R_p} / \overline{R_{ic}}$
0,5 M H ₂ SO ₄	0,54±0,02	0,48±0,02	1,17
0,05 M H ₂ SO ₄	0,35±0,05	0,39±0,01	1,11
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,07M K ₂ SO ₄	0,24±0,02	0,24±0,01	1,09
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,1M Na ₂ SO ₄	0,25±0,03	0,24±0,01	1,08

Tabla 4.3. Coeficientes de transferencia de carga obtenidos en hierro puro recocido a 30°C en medio ácido, utilizando R_{ic} y R_p .

Por último, a partir de un circuito RRC sólo puede obtenerse un único tiempo característico asociado a los procesos de descarga de hidrógeno, $\tau_{\text{descarga}}^{**}$; impidiendo distinguir constantes de tiempo individuales para la reacción de evolución y la transferencia de carga. En las condiciones de descarga presentadas en la Tabla 4.1 y Tabla 4.2, el rango de los tiempos de descarga se mantuvo entre 10^{-3} y 0,03 segundos resultando menor con el aumento del potencial aplicado.

4.1.2.2. Permeación de hidrógeno

En las condiciones de carga presentadas en las Tabla 4.1 y Tabla 4.2 puede verse que las densidades de corriente de permeación en estado estacionario son del orden del 5% de la densidad de corriente de carga. Es decir, la velocidad de absorción es pequeña respecto de la corriente de carga; generándose gran cantidad de hidrógeno gaseoso en la superficie del metal. El gráfico de las densidades de corriente de carga y de permeación en estado estacionario se presenta en la Figura 4.7. En medios sulfúricos se observó mayor densidad de corriente de permeación que en las soluciones de buffer acético acetato; aún en el caso de utilizar la misma corriente de carga. Este hecho indica que la absorción de hidrógeno es mayor en medio sulfúrico que en buffer acético acetato.

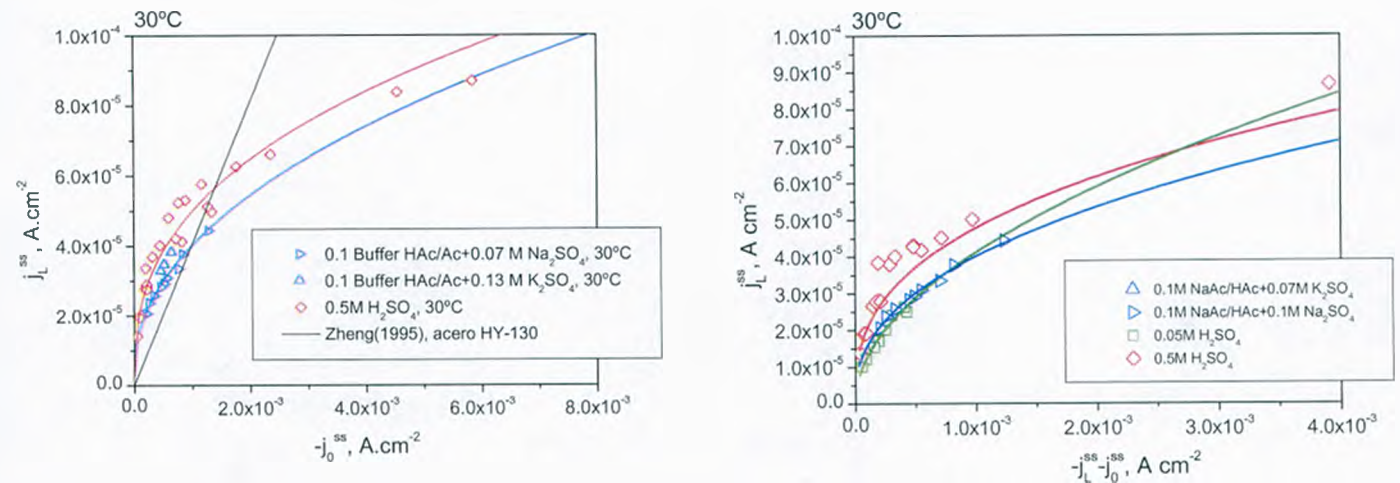
Históricamente se ha utilizado el exponente de la relación entre las densidades de corriente de carga y de permeación para inferir el mecanismo de inserción de hidrógeno. Aplicando el modelo de inserción indirecta de Bockris y Devanathan [3, 4, 5] se obtiene una relación de 0,5 (sección 2.2) entre las magnitudes mencionadas; por lo que a partir de las reacciones elementales propuestas por los mencionados autores se infiere que las reacciones que gobiernan la inserción de hidrógeno son la electroadsorción de Volmer seguida por la recombinación de Tafel para la formación de hidrógeno gaseoso.

En la Tabla 4.4 se presenta la relación entre las densidades de corrientes de carga y las de permeación obtenidas en medios sulfúricos y acéticos para hierro puro recocido; cuyos exponentes varían entre 0,38 y 0,62. Estos exponentes indican que la inserción ocurre principalmente a través de un intermediario adsorbido, es decir, por absorción indirecta. La absorción directa se ve favorecida para bajas corrientes de carga; observándose una relación lineal entre las corrientes de permeación y de carga $[^+]$. Un ejemplo de inserción principalmente directa fue observada por Zheng [6] al ensayar membranas finas de acero HY-130 con corrientes de carga muy pequeñas (del orden de las decenas de μA). La relación entre $j_L^{ss} \propto (-j_0^{ss})$ obtenida por el mencionado autor se muestra también en la Figura 4.7a.

$[^*] \tau_{\text{descarga}}^{**} = (2\pi\omega_{\text{max}})^{-1}$

$[^*] j_L^{ss} \propto (-j_0^{ss})$

Como se verá en la sección 4.1.2.3, la presencia de un intermediario sobre la superficie del metal produce un cambio en el ángulo de desfase de la perturbación aplicada, ϕ , que se traduce además en un valor positivo no nulo de k'_c (ec.2.98, pág. 55, sección 2.3.5.2).



a) corriente de permeación vs. corriente de carga de hidrógeno (en estado estacionario)

b) corriente de permeación vs. corriente de recombinación (en estado estacionario)

Figura 4.7. Densidad de corriente de permeación (en estado estacionario) en función de la densidad corriente de carga y de recombinación (en estado estacionario) medidas en hierro puro recocido a 30°C.

Electrolito	$j_L^{ss} \propto (-j_0^{ss})^x$	$j_L^{ss} \propto (-j_0^{ss} - j_L^{ss})^y$
0,5 M H ₂ SO ₄	x = 0,38	y = 0,36
0,05 M H ₂ SO ₄	x = 0,62	y = 0,51
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,07M K ₂ SO ₄	x = 0,46	y = 0,41
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,1M Na ₂ SO ₄	x = 0,48	y = 0,43

Tabla 4.4. Relación entre la densidad de corriente de permeación de hidrógeno y la densidad de corriente de carga y de recombinación en Fe puro a 30°C en soluciones ácidas (las densidades de corriente se refiere a las obtenidas en estado estacionario).

Utilizando los coeficientes de difusión para cada experiencia, la Figura 4.7 puede traducirse en concentraciones de hidrógeno difusible (ec.3.141, pág. 94) en función de la corriente de carga de hidrógeno. Tal como se muestra en la Figura 4.8 la concentración de hidrógeno presenta una asíntota, indicando que la solubilidad del sistema Fe-H es limitada. Las

concentraciones de hidrógeno absorbido en Fe puro cargado catódicamente en medio acético y sulfúrico son menores a los 0,02 ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Por último en la Figura 4.9 se muestra la velocidad relativa de inserción respecto de la velocidad de descarga de hidrógeno, expresada como la relación entre j_L^{ss} y $-j_0^{ss}$. En la mencionada figura, se incluyen los resultados de Iyer et al. [7] obtenidos para Ferrovac con carga catódica en ácido perclórico a pH 1; los cuales se expresaron de misma forma. La velocidad relativa de inserción de hidrógeno se incrementa con la disminución de la densidad de corriente de carga, por lo que se espera resulte máxima al potencial de corrosión ya que la densidad de corriente es mínima a dicho potencial ($-j_0^{ss} \rightarrow 0$). La velocidad de inserción de hidrógeno sería del orden del 10% a 30% de la velocidad de descarga de hidrógeno dependiendo de la solución utilizada (Figura 4.9) para éste último caso.

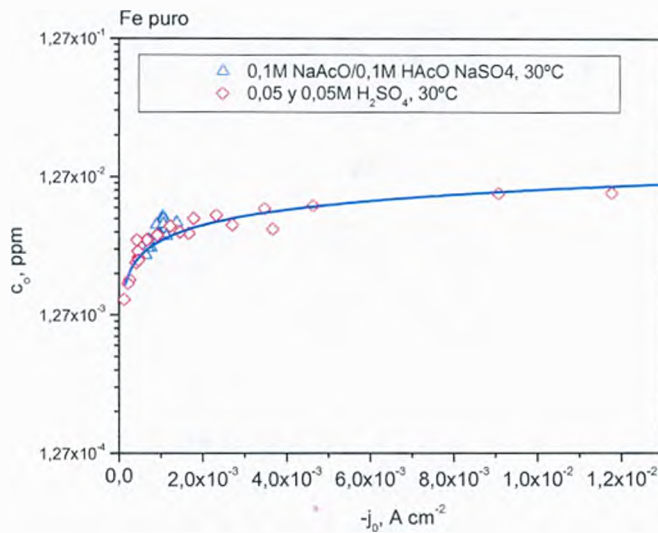


Figura 4.8. Concentración de hidrógeno difusible en función de la densidad de corriente de carga en estado estacionario, $-j_0^{ss}$.

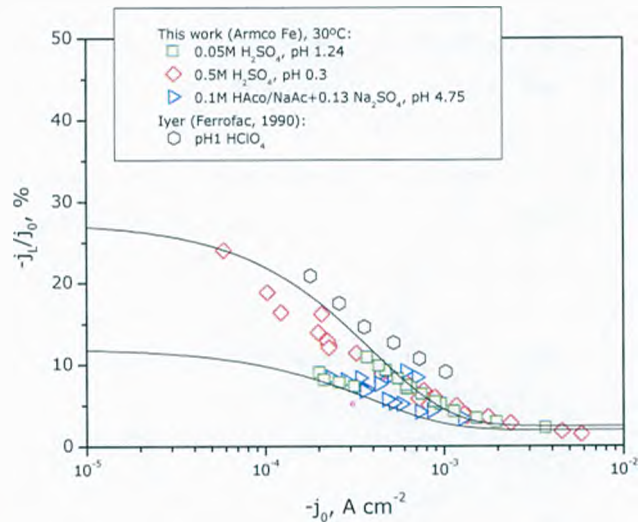


Figura 4.9. Velocidad relativa de inserción de hidrógeno respecto de la velocidad de descarga de hidrógeno con y sin agregado de H₂S en hierro puro recocido a 30°C.

4.1.2.3. *Modulación electroquímica de la permeación*

Una de las suposiciones fundamentales para la expresar la función de transferencia de permeación en función de los parámetros cinéticos de las reacciones que ocurren en la superficie de entrada de la muestra reside en proponer una relación entre el hidrógeno adsorbido y el absorbido, θ_{II} y c_0 respectivamente. En la sección 2.3.5.2 se propuso equilibrio termodinámico entre las especies mencionadas, asumiendo a la absorción como paso determinante para la inserción de hidrógeno. Bajo esta hipótesis se dedujo la ec. 2.104 (pág. 57), la que se utiliza en el análisis de los diagramas de permeación. La validez de dicha hipótesis puede verificarse a partir de la comparación de los tiempos característicos asociados a las funciones de transferencia de descarga y de permeación de hidrógeno.

Así como se calcularon las frecuencias características para la descarga de hidrógeno, pueden calcularse las frecuencias características de la permeación considerando el radio máximo del semicírculo obtenido. En la Figura 4.10 se muestran diagramas de Nyquist típicos obtenidos para la permeación, en el cual se identifican frecuencias mínimas entre 0,5 y 1 Hz, las cuales corresponden a tiempos característicos, $\tau_{\text{permeación}}$, entre 0,31 y 0,15 segundos respectivamente. Comparando estos tiempos característicos con los obtenidos para las descargas catódicas (10^{-3} y 0,03 segundos), resultan entre 8 y 150 veces más lentos ($\tau_{\text{descarga}} / \tau_{\text{permeación}}$ de 8 a 150). En estas condiciones, la difusión es el proceso más lento, por lo que es razonable asumir equilibrio entre el hidrógeno ad y absorbido.

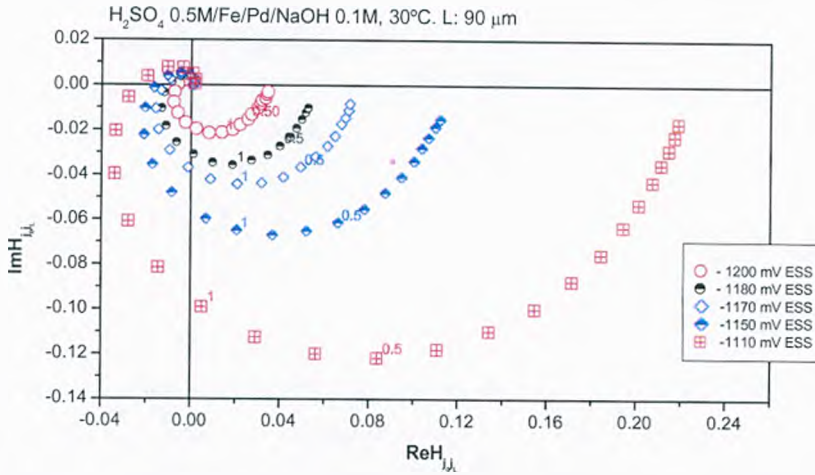


Figura 4.10. Función de transferencia de permeación de hidrógeno en hierro puro recocido a 30°C. (se identifican las frecuencias de 1 y 0,5 Hz).

Los coeficientes de difusión de hidrógeno en hierro puro recocido a 30°C (calculados a partir del ajuste de los datos experimentales con la ec. 2.108 (pág. 57) y las definidas en el Anexo 1, pág. 221) se presentan en la Figura 4.11. El valor medio obtenido es de $(9,18 \pm 0,77) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, acorde a lo informado en bibliografía [8, 9, 10, 11, 12].

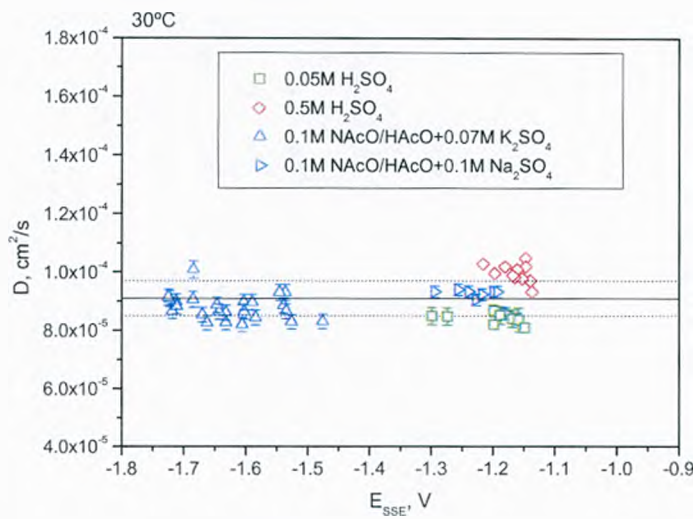


Figura 4.11. Coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro puro recocido obtenido a 30°C.

Tal como se mencionó en la sección 4.1.1, no solamente resulta importante conocer el coeficiente de difusión en el hierro puro recocido utilizado sino su dependencia con la temperatura ya que al ser un material libre de impurezas y dislocaciones permite inferir el coeficiente de difusión de hidrógeno en la red *bcc* en ausencia de trampas. Es usual considerar que la energía de activación para la difusión de hidrógeno entre saltos intersticiales en los aceros de baja aleación será la misma que en el hierro puro recocido.

Para obtener dicha energía de activación se determinaron los coeficientes de difusión del hierro puro recocido a 30, 50 y 70°C en la solución de ácido sulfúrico 0,05M. A partir de una regresión de Arrhenius para los coeficientes de difusión en función de la inversa de la temperatura (Figura 4.12) se determinó la energía de activación entre saltos intersticiales, desde ahora en más llamada energía de interacción de hidrógeno para la red *bcc* o E_{Dlattice} , en $(3,4 \pm 0,8)$ kJ mol⁻¹. El valor obtenido se muestra en la Tabla 4.5 junto con otros valores de bibliografía en donde se incluyen las técnicas utilizadas para la determinación y el material utilizado.

El valor de energía de activación obtenido en esta tesis resulta un poco menor que los reportados, esta discrepancia puede ser consecuencia del tratamiento de recocido realizado sobre el hierro puro. En todos los casos, los valores de energía de activación son menores de 10 kJ mol⁻¹, requiriendo gran precisión en la medida del coeficiente de difusión para obtenerla. Para cálculos subsiguientes se utilizará el promedio de los datos de la energía de activación para la difusión en la red *bcc* del hierro (también presentado en la Tabla 4.5) ya que se considera que compensará errores sistemáticos y /o aleatorios provenientes de la variabilidad de las técnicas, las distintos composiciones del hierro utilizado y sus distintos tratamientos térmicos.

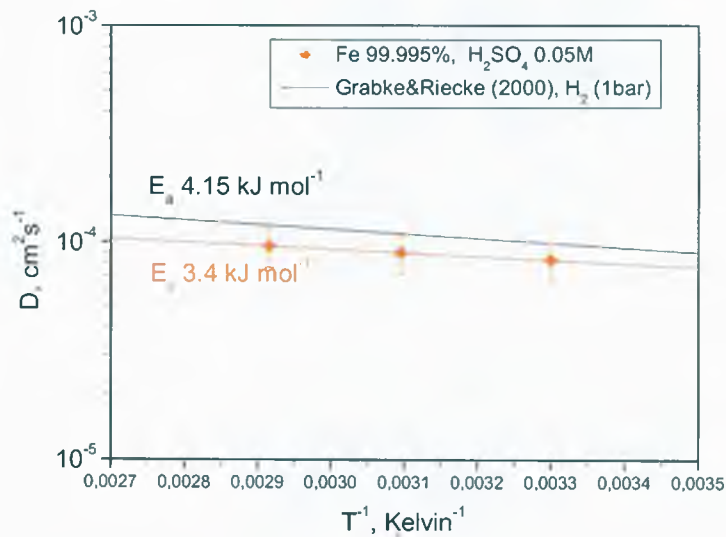


Figura 4.12. Coeficientes de difusión en función de la inversa de la temperatura absoluta para hierro puro recocido cargado catódicamente con H_2SO_4 0,05M. Se incluyen los datos de Grabke y Riecke [19] para hierro puro recocido cargado con hidrógeno gaseoso a 1 bar.

Autor (referencia)	$E_{Dlattice}$, kJ mol ⁻¹	Técnica de medición
Quick and H. H. Johnson [13]	7,11	Permeación en carga gaseosa usando Ferrovac E
Völk and Alefeld [14]	4,25	Fricción interna
Nagano et al. [15]	3,85	Impedancia faradaica en hierro puro
Kiuchi y McLellan [16]	5,69	Análisis de datos de permeación con gas y carga electroquímica en hierro puro
Riecke y Bohnenkamp [17]	4,15	Permeación/Desgasado en hierro puro Carga gaseosa
Oriani [59]	7,70	Análisis de datos de permeación en Fe y acero
Hagi y Hayashi [18]	8,00	Permeación/Carga catódica de ácido sulfúrico en etanol usando Fe electrolítico
Grabke y Riecke [19]	4,15	Permeación/Desgasado Carga gaseosa
Este trabajo	3,4±0,8	Función de transferencia en hierro puro recocido.
Promedio	5,4±1,8	

Tabla 4.5. Energía de activación para la difusión de hidrógeno en Fe puro recocido, $E_{Dlattice}$.

4.1.3. *Inserción y transporte con pequeños agregados de H₂S*

4.1.3.1. *Impedancia*

Para estudiar el efecto del ácido sulfhídrico en la inserción de hidrógeno se seleccionaron tres condiciones diferentes y se le adicionó una solución de sulfuro de sodio hasta alcanzar una concentración final de ácido sulfhídrico de: $3,6 \cdot 10^{-6}$ M, $2,8 \cdot 10^{-5}$ M y 10^{-4} M.

En cada una de las experiencias, tanto la resistencia de polarización como la de transferencia de carga (Figura 4.13) se mantuvieron sin variaciones significativas luego del agregado de ácido sulfhídrico mientras que se produjo un aumento de la capacidad de la doble capa y un aumento de la relación R_p/R_{tc} (Tabla 4.6), particularmente importante en las experiencias de buffer acético-acetato. El aumento de C_{dc} podría vincularse con la adsorción de ácido sulfhídrico en la interfase del acero. El incremento de la relación R_p/R_{tc} se explicaría a partir distintas condiciones de evolución y absorción de hidrógeno (ec.4.158, pág. 109), implicando además un aumento de la resistencia de evolución de hidrógeno (ec. 4.154, pág. 108).

En la Figura 4.14 se muestra la inversa de la resistencia de polarización y la resistencia de transferencia de carga en función de la corriente de carga luego del agregado de ácido sulfhídrico en la solución de buffer acético acetato. En dicha figura se incluye además los valores de la inversa de la resistencia de transferencia de carga (calculada a partir de la ec. 4.155 ya que requiere de la determinación de coeficientes relacionados con la permeación de hidrógeno) en función de la densidad de corriente de carga en buffer y en ausencia de ácido sulfhídrico. Como se ve cualitativamente en la Figura 4.14, luego del agregado de ácido sulfhídrico, la pendiente del gráfico no se modifica significativamente al reemplazar R_{ic}^{-1} por R_p^{-1} . A partir de dichas pendientes se calcularon los coeficiente de transferencia de carga, α_{H_2S} (independientemente del uso de R_{ic} y R_p) obteniéndose un valor de 0,09; menor al valor obtenido en ausencia de ácido sulfhídrico (Tabla 4.7). En otras palabras, la transferencia de carga resulta distinta en presencia de de ácido sulfhídrico.

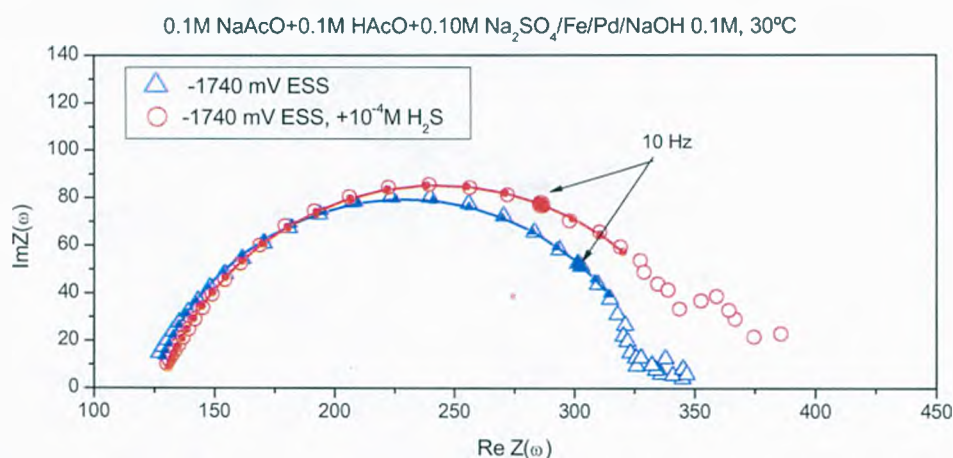


Figura 4.13. Impedancia de sistema Fe puro recocido cargado catódicamente en el buffer 0,1M acético acetato + 0,1M Na₂SO₄ en ausencia y en presencia de H₂S a 30°C.

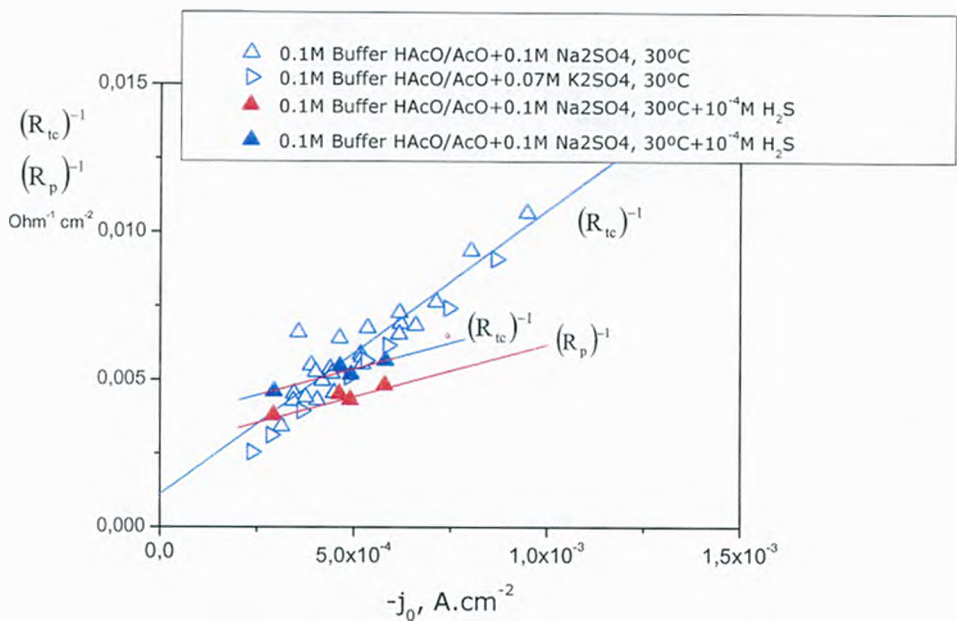


Figura 4.14. R_{tc}^{-1} y R_p^{-1} vs. densidad de corriente de carga ($-j_0$) antes y luego del agregado de H_2S en Fe puro a $30^\circ C$ en buffer acético acetato.

Electrolito	E_{ESS} mV	$ j_0(0, t) $ $\mu A\ cm^{-2}$	R_s $\Omega\ cm^2$	R_p $\Omega\ cm^2$	R_p / R_{tc} $\Omega\ cm^2$	$CPE = B_0 (i\omega)^\beta$ $B_0 (\beta)$	C_{dc} $\mu F\ cm^2$
0,5 M H_2SO_4	-1140	228	12	220	1,17	3,5 (0,94)	4,7
0,5 M H_2SO_4 + 3,610 ⁻⁶ M H_2S	-1140	240	13	222	1,20	4,1 (0,96)	5,0
0,05 M H_2SO_4	-1100	298	154	216	1,11	8,7(0,90)	12,6
0,05 M H_2SO_4 + 2,8 10 ⁻⁵ M H_2S	-1100	282	154	210	1,14	6,5 (0,90)	12,7
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,1M Na_2SO_4	-1740	470	125	211	1,07	20,3 (0,82)	53,2
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,1M Na_2SO_4 + 10 ⁻⁴ M H_2S	-1740	461	127	231	1,26	37,1 (0,81)	121,1

Tabla 4.6. Densidad de corriente de carga medida, resistencia de polarización (R_p), de la solución (R_s), CPE y C_{dc} obtenidos a partir del modelo RRCPE para Fe puro recocido ensayado con y sin agregado de H_2S , $30^\circ C$.

Electrolito	Resistencia utilizada	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,1M Na ₂ SO ₄ +10 ⁻⁴ M H ₂ S	R _p	0,09±0,02
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,1M Na ₂ SO ₄ +10 ⁻⁴ M H ₂ S	R _{tc}	0,09±0,03
0,1M NaAcO+0,1M HAcO+0,1M Na ₂ SO ₄	R _{tc}	0,25±0,03

Tabla 4.7. Coeficiente de transferencia de carga en Fe puro recocido a 30°C en medio ácido con y sin agregado de H₂S.

4.1.3.2. Permeación de hidrógeno

Junto con el incremento de la capacidad de la doble capa luego de la adición de ácido sulfhídrico, se produjo un incremento de la densidad de corriente de permeación sin modificaciones significativas de la densidad de corriente de carga, como se muestra en la Tabla 4.8. El incremento de la densidad de corriente de permeación fue entre 2,8 y 6 veces respecto de la misma en ausencia de ácido sulfhídrico, evidenciándose también en el aumento de la velocidad relativa de inserción (Figura 4.15) y en la cantidad de hidrógeno absorbido (Figura 4.16).

En presencia de ácido sulfhídrico también se modifica la dependencia entre las densidades de corriente de carga y de permeación en la solución de buffer acético acetato y en la de ácido sulfúrico, según se muestra en la Tabla 4.9. La densidad de corriente de permeación mostró una dependencia con la densidad de la corriente de carga de tipo $(-j_0)^{0,23-0,26}$; evidenciando un mecanismo de inserción de hidrógeno principalmente indirecto. Este exponente resulta menor que los obtenidos en las mismas soluciones en ausencia de ácido sulfhídrico (presentados en la Tabla 4.4) y está de acuerdo con los exponentes informados por Duval et al. [20] al ensayar hierro puro con presiones de ácido sulfhídrico entre 0,001 y 0,1 bar.

Electrolito	E_{ESS} mV	$ j_0 $ $\mu A\ cm^{-2}$	j_L $\mu A\ cm^{-2}$	k_i^{exp}	k_c^{exp} ($cm\ s^{-1}$)	D ($cm^2\ s^{-1}$)	χ^2 , %
0,5 M H_2SO_4	-1140	228	27,9	0,23	0,015	$9,2\ 10^{-5}$	1,5
0,5 M H_2SO_4 + $3,6\ 10^{-6}$ M H_2S	-1140	240	84,1	0,67	0,019	$9,5\ 10^{-5}$	2,3
0,05 M H_2SO_4	-1100	298	7	0,55	0,079	$8,6\ 10^{-5}$	5,8
0,05 M H_2SO_4 + $2,8\ 10^{-5}$ M H_2S	-1100	281,5	41	0,75	0,011	$8,8\ 10^{-5}$	6,5
0,1M NaAcO/HAcO/ Na_2SO_4	-1740	470	31,3	0,06	0,005	$8,6\ 10^{-5}$	3,1
0,1M NaAcO/HAcO/ Na_2SO_4 + 10^{-4} M H_2S	-1740	461	82,0	0,33	0,023	$8,2\ 10^{-5}$	4,7

Tabla 4.8. Parámetros obtenidos en el ajuste del diagrama de Nyquist de impedancia de permeación con y sin agregado de H_2S a 30°C. Se incluyen los valores de potencial utilizado, corrientes de carga (j_0) y de permeación de hidrógeno (j_L) medidos.

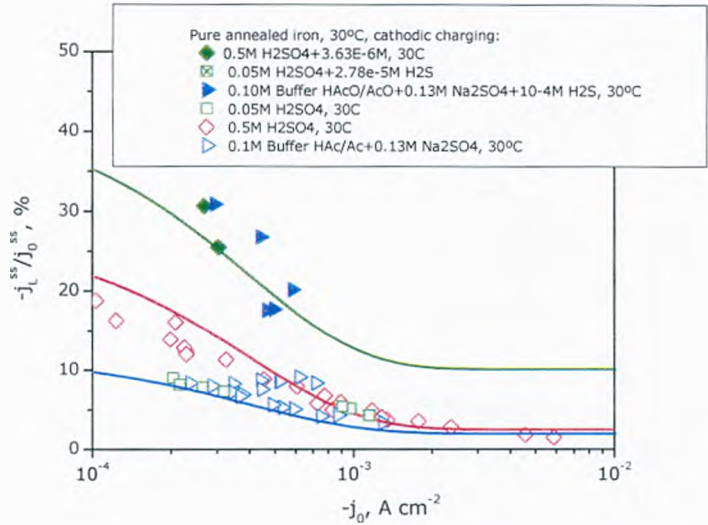


Figura 4.15. Velocidad relativa de inserción de hidrógeno respecto de la velocidad de descarga obtenida en hierro puro recristaliza a 30°C con y sin agregado de pequeñas cantidades de ácido sulfhídrico.

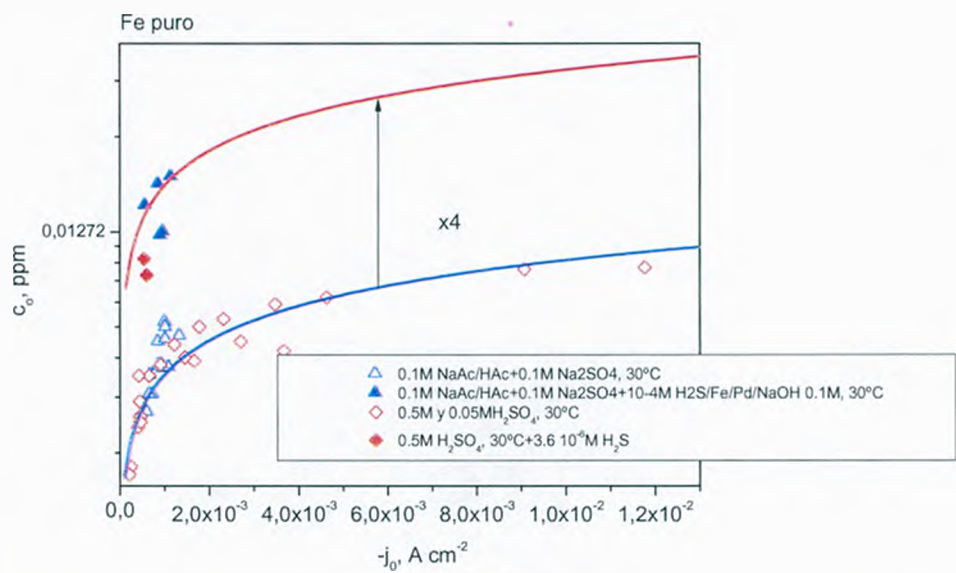


Figura 4.16. Concentración de hidrógeno difusible en función de la densidad de corriente de carga en estado estacionario, $-j_0^{ss}$.

Electrolito	$j_L^{ss} \propto (-j_0^{ss})^x$	$j_L^{ss} \propto (-j_0^{ss} - j_L^{ss})^y$
0,05 M H ₂ SO ₄ +2,710 ⁻⁵ M H ₂ S	x = 0,26	y = 0,22
0,1M NaAcO, 0,1M HAcO+0,1M Na ₂ SO ₄ + 10 ⁻⁴ M H ₂ S	x = 0,23	y = 0,11

Tabla 4.9. Relación entre la corriente de permeación de hidrógeno y las corrientes de carga y de recombinación en hierro puro recocido a 30°C con agregado de H₂S.

Finalmente, en la Figura 4.17 y la Figura 4.18 se presenta el efecto del agregado de ácido sulfhídrico en los diagramas de Nyquist de impedancia de permeación. En dichas figuras se incluye el ajuste de los mismos utilizando la ecuación ec. 2.108 (pág. 57). Los parámetros de ajuste utilizados se muestran en la Tabla 4.8.

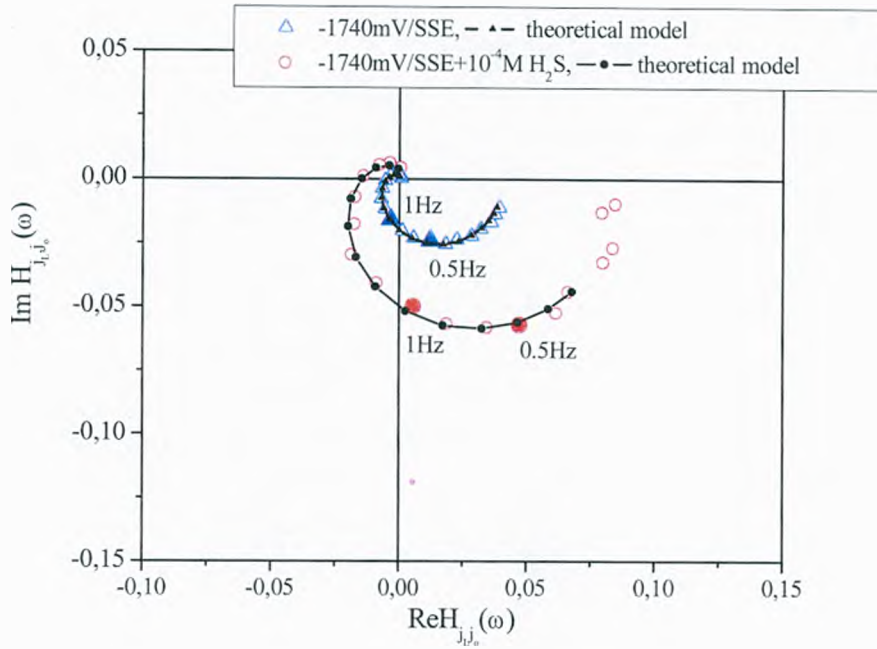


Figura 4.17. Diagrama de Nyquist de impedancia de permeación para Fe puro recocido con y sin la adición de H_2S en buffer acético/acetato a 30°C . Ajuste del modelo fisicoquímico con ec. 2.108 (pág. 57).

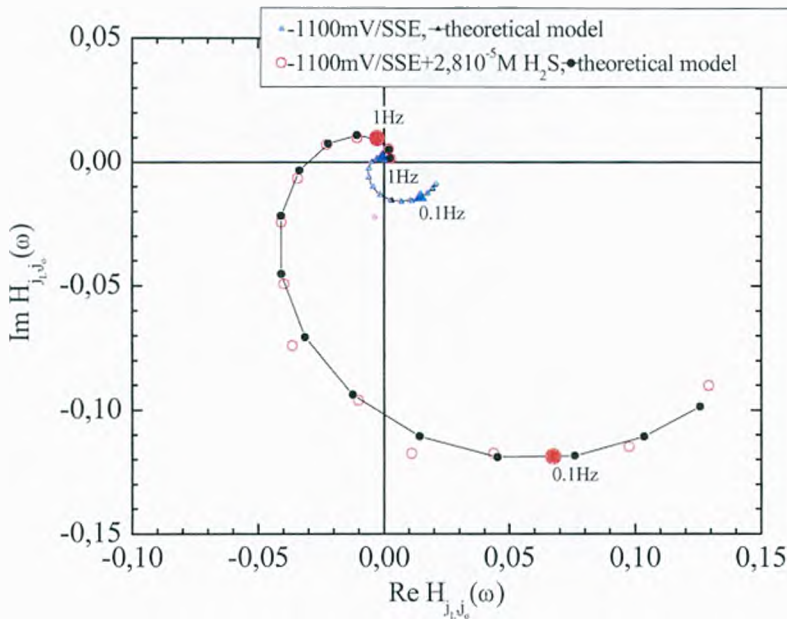


Figura 4.18. Diagrama de Nyquist de impedancia de permeación para Fe puro recocido con y sin la adición de H_2S en ácido sulfúrico 0,05M a 30°C . Ajuste del modelo físico-químico con ec. 2.108 (pág. 57).

Como se mencionó en la sección 2.3.5.2, la función de transferencia del sistema está determinada por dos parámetros: k_1 (ec. 2.91, pág. 54) y k_c (ec. 2.98-pág. 55 y ec. 2.110, pág. 57); los cuales dependen de las reacciones elementales del mecanismo de absorción de hidrógeno considerado.

Utilizando el sistema de inserción de hidrógeno planteado en la Figura 2.2d despreciando la inserción directa para facilitar la interpretación ^[**], se pueden calcular los valores de corriente debidas a la reacción de Volmer, Heyrovsky y Tafel ^[⁵⁵]. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.10 junto con los valores de corriente de carga y de permeación de hidrógeno medidos. Si bien el esquema de inserción presentado en la Figura 2.2d es estrictamente válido para el caso de inserción de hidrógeno en ausencia de ácido sulfhídrico, habitualmente se lo utiliza también para analizar su efecto [21,22,23,24,25,26,27,28,29,30]. Este hecho introduce algunos problemas, como se verá a continuación.

Electrolito	$ j_0 $	j_L	$ j_1 $	$ j_2 $	j_3
0,5 M H ₂ SO ₄	228	27,9	140,2	87,8	24,5
0,5 M H ₂ SO ₄ + 3,6 10 ⁻⁶ M H ₂ S	240	84,1	200,4*	39,6*	76,7
0,05 M H ₂ SO ₄	298	7	231,0	67,1	156,9
0,05 M H ₂ SO ₄ + 2,8 10 ⁻⁵ M H ₂ S	282	41	246.8*	35,3*	170,5*
0,1M NaAcO/HAcO/ Na ₂ SO ₄	470	31,3	249,1	220,9	≈0
0,1M NaAcO/HAcO/ Na ₂ SO ₄ +10 ⁻⁴ M H ₂ S	461	82,0	306,6*	154,4*	70,2*

Tabla 4.10. Estimación de la densidad de corriente ($\mu\text{A cm}^{-2}$) debida a la reacción de Volmer ($|j_1|$), Heyrovsky ($|j_2|$), Tafel (j_3). Se incluyen los valores de la densidad de corriente de carga (j_0) y de permeación (j_L) medidas.

*Estos valores fueron obtenidos considerando que el mecanismo de inserción de hidrógeno no cambia luego del agregado de ácido sulfhídrico.

^[**] Los resultados presentados en la secciones 4.1.2.2 y 4.1.3.2 indican una inserción principalmente indirecta.
^[⁵⁵] La densidad de corriente debido a la reacción de Heyrovsky y la directa se calcula con la ec. 2.91 asumiendo que el coeficiente de transferencia de carga para la reacción de Volmer y Heyrovsky es el mismo. La densidad de corriente de Tafel se calcula utilizando el balance de masa dado por ec.2.34.

Analizando los valores de corrientes calculadas debidas a la reacción de Volmer, Heyrovsky y Tafel para las tres condiciones presentadas en la Tabla 4.10, se observa que la corriente de carga se mantiene constante luego de la adición de ácido sulfhídrico implicando un aumento de la reacción de Volmer y Tafel a expensas de la reducción de la reacción de Heyrovsky.

Si bien la reducción de la reacción de Heyrovsky como consecuencia de la adición de ácido sulfhídrico [26] se explica a partir de la disminución del intermediario H_{ads} ; esta hipótesis implica también una reducción de la reacción de Tafel, contrario a lo predicho por el cálculo. Por su parte una reducción de la especie H_{ads} producirá un incremento de la componente de absorción de hidrógeno en forma directa, hipótesis en la que se basan Crolet y colaboradores para la entrada de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico [27, 28, 29, 30]. Sin embargo los resultados presentados en la sección 4.1.3.1, muestran que la incorporación de ácido sulfhídrico implica un aumento de la capacidad de la doble capa (C_{dc}) y por lo tanto un aumento de la especie adsorbida; lo que se evidencia también en los diagramas de Nyquist de impedancia de permeación por un valor positivo de k_e^{exp} .

Por último, la gran afinidad del azufre por las superficies metálicas entre las cuales se incluye el hierro [31,32], disminuiría la cantidad de sitios libres disponibles para la adsorción de hidrógeno, disminuyendo así la electroadsorción de Volmer, y por ende todas las otras reacciones que están relacionadas con ella (recombinación química y electroquímica). La adsorción preferencial del azufre sobre las superficies metálicas resulta clave para la interpretación de la acción del ácido sulfhídrico en la inserción de hidrógeno y evidencia que no es posible plantear que el sistema de inserción permanece inalterado. En este contexto y teniendo en cuenta la teoría fenomenológica de las reacciones químicas [33] resulta natural que luego de la adición de ácido sulfhídrico haya que considerar una nueva reacción de electroadsorción que lo involucra, aún si este compuesto actúa sólo como un catalizador, como es el caso que se planteará en la sección siguiente. Esta reacción ocurriría paralelamente a la electroadsorción de Volmer, compitiendo por los mismos sitios libres para la adsorción.

Se propone entonces que la entrada de hidrógeno en presencia de sulfhídrico puede ocurrir de tres formas: *directa*, *indirecta* a través de la electroadsorción de protón e *indirecta* a través de la electroadsorción que involucra al sulfhídrico como catalizador. Con la aparición de una nueva reacción los conceptos de mecanismo directo e indirecto para la absorción de hidrógeno no tienen sentido con respecto al concepto utilizado en la bibliografía que involucra sólo los mecanismos indirecto de Bockris et al. [34], y directo de Bagotskaya [35] y Frumkin [36]. De hecho, el nuevo mecanismo que se genera con sulfhídrico como catalizador tiene dos caminos una absorción directa y otra indirecta que a nivel fenomenológico son indistinguibles por la complejidad que se genera.

4.1.4. Discusión

En las secciones anteriores se ha visto que pequeñas cantidades de ácido sulfhídrico (del orden de 10^{-6} a 10^{-4} M) implican incrementos en la capacidad de la doble capa y en la cantidad de hidrógeno absorbido, cambios en el coeficiente de transferencia de carga y distinto exponente entre la corriente de carga y de permeación; manteniéndose un mecanismo de entrada de hidrógeno principalmente indirecto. Esta evidencia sugiere que el mecanismo de inserción se modifica en presencia de ácido sulfhídrico y que bien podría involucrar una reacción de electroadsorción de hidrógeno distinta a la de Volmer. Más aún, el planteo de un mecanismo alternativo de inserción en presencia de ácido sulfhídrico explicaría el efecto catalítico que tiene dicho gas en la absorción de hidrógeno. Plantear un camino alternativo para la inserción de hidrógeno implica que el intermediario que produciría la catálisis tendría que absorberse sobre la superficie del acero a igual que el intermediario en la reacción de Volmer; compitiendo ambas especies por los sitios libres disponibles en la superficie del hierro. La concentración de intermediarios adsorbidos dependerá tanto de la afinidad química de la especie con el hierro como de la concentración de las especies en el seno de la solución; y darán como consecuencia distintas velocidades de ingreso del hidrógeno. A continuación se presenta el mecanismo propuesto para la inserción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico y el aceptado para la inserción en medio ácido planteado en la sección sección 2.2 (pág. 29).

Mecanismo a partir de protón

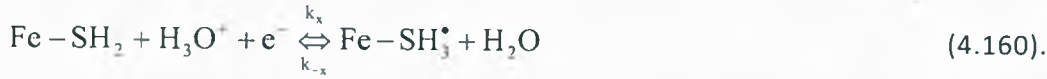
En esta tesis se plantea que la adición de ácido sulfhídrico generaría un mecanismo de electroadsorción que requiere la adsorción de ácido sulfhídrico y un mecanismo similar al de Tafel para la desorción según el siguiente esquema:

Mecanismo a partir de adsorción de H_2S

Adsorción del H_2S :



Reacción equivalente a la de Volmer catalizada por la especie $Fe-SH_3^\bullet$:



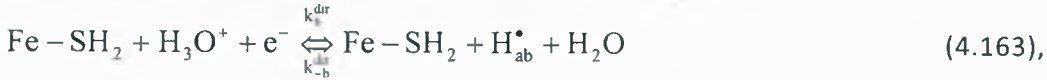
Reacción equivalente a la de Tafel catalizada por la especie $Fe-SH_3^\bullet$:



Reacción indirecta de absorción de hidrógeno a través de la especie $Fe-SH_3^\bullet$:



Absorción directa catalizada por la especie $Fe-SH_2$:



para el que se asume que:

- a) La formación del complejo $Fe-SH_2$ (reacción 4.159) es dependiente de la afinidad química del azufre con el hierro y no está afectada por el potencial aplicado, resultando sólo dependiente del pH y del presión parcial de sulfhídrico.

$$\frac{d(Fe-SH_2)}{dt} = \frac{d\theta_s}{dt} = k_a(H_2S)(1-\theta)\Gamma_m^0 - k_{-a}\theta_s\Gamma_m^0 \quad (4.164).$$

- b) La formación de hidrógeno gaseoso a partir del hidrógeno absorbido (inversa de 4.163) y la formación de $Fe-SH_3^\bullet$ a partir de hidrógeno gaseoso (inversa de 4.161) son altamente improbables. A partir de estas consideraciones la absorción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico está dada por dos componentes, la que resulta de la descomposición del complejo $Fe-SH_3^\bullet$ y la componente directa; teniendo la evolución de hidrógeno a partir de dos complejos $Fe-SH_3^\bullet$ como reacción competitiva:

$$\frac{d(H_{abs})}{dt} = k'_4(FeSH_3^\bullet) + k_b^{dir}(H^+)e^{-\alpha_{H_2S}F(E-E_0)RT} - k_p(FeSH_3^\bullet)^2 \quad (4.165),$$

donde se ha supuesto en el primer término de la ecuación precedente una cinética de catálisis enzimática de tipo Michaelis-Menten [37], en donde la velocidad de formación de producto es proporcional a la cantidad del complejo sustrato-enzima, $(E-S)^\bullet$ o catalizador:

$$\frac{d(P)}{dt} = k'_b (E - S)^* \quad (4.166),$$

para la siguiente reacción:



siendo para el caso presente el complejo $Fe-SH_3^*$ el que actuaría como catalizador, cuyo variación resulta:

$$\frac{d(FeSH_3^*)}{dt} = k_a (H^+) \theta_s \Gamma_m^0 e^{-\alpha_{H_2S} F(E-E_0)/RT} - k'_{-4} (H_{abs}) \theta_s - k_p (FeSH_3^*)^2 \quad (4.168).$$

Combinando 4.165 y 4.168 y asumiendo que el coeficiente de transferencia de carga en presencia de ácido sulfhídrico es idéntico para la inserción directa e indirecta se obtiene que:

$$\frac{d(H_{abs})}{dt} = k'_{-4} \theta_s (H_{abs}) - (k_a (H^+) \theta_s \Gamma_m^0 + k_b^{dir}) e^{-\alpha_{H_2S} F(E-E_0)/RT} + \left(\frac{d(FeSH_3^*)}{dt} + k'_4 (FeSH_3^*) \right) \quad (4.169).$$

Lo que implica que la variación de hidrógeno absorbido presenta un máximo que es función de la cantidad de ácido sulfhídrico adsorbido (θ_s).

Por su parte, la cantidad de sulfhídrico adsorbido puede calcularse a partir de la constante de solubilidad y el pH considerando el siguiente balance de masa:

$$\theta_s \Gamma_m^0 + (H_2S) \left[1 + \frac{K_{a1}}{(H^+)} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{(H^+)^2} \right] = (H_2S)_0 \quad (4.170),$$

donde $(H_2S)_0$ es la solubilidad del H_2S en agua, las K_{ai} las constantes de de acidez del ácido sulfhídrico, y $\theta_s \Gamma_m^0$ son la fracción adsorbida y la densidad superficial de sitios disponibles respectivamente.

Asumiendo que la θ_s es constante (ec.4.164) y que la cantidad de ácido sulfhídrico adsorbido sea despreciable frente a la cantidad total de ácido en solución (ec.4.170), se obtiene la siguiente expresión para θ_s :

$$\frac{\theta_s}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_{-a}} (H_2S) = \frac{k_a}{k_{-a}} \frac{[(H_2S)_0 - \theta_s \Gamma_m^0]}{[1 + \frac{K_{a1}}{H^+} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{(H^+)^2}]} \quad (4.171).$$

Si además se supone que la adsorción de ácido sulfhídrico es preferencial respecto de la de hidrógeno, es válido suponer que la fracción libre, $(1-\theta)$, es aproximadamente $(1-\theta_s)$. Bajo estas suposiciones, θ_s es igual a:

$$\theta_s = \frac{1}{1 + \frac{k_{-a}}{k_a} (H_2S)^{-1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{-a}}{k_a} \frac{[1 + \frac{K_{a1}}{H^+} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{(H^+)^2}]}{(H_2S)_0}} \quad (4.172).$$

Si bien esta expresión tiende a 1 con el aumento de la concentración de ácido sulfhídrico, evidencia experimental sugiere que existe un valor de saturación [38, 39, 40] θ_{max} entre 0,5-0,66. Considerando este hecho, la ec. 4.172 puede reescribirse como:

$$\theta_s = \frac{\theta_{smax}}{1 + \frac{k_{-a}}{k_a} (H_2S)^{-1}} = \frac{\theta_{smax}}{1 + \frac{k_{-a}}{k_a} \frac{[1 + \frac{K_{a1}}{H^+} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{(H^+)^2}]}{(H_2S)_0}} \quad (4.173).$$

Dicha expresión resulta en una isoterma de adsorción de tipo Langmuir donde la dependencia con la temperatura está dada por la variación de solubilidad del ácido sulfhídrico y sus constantes de adsorción y desorción en hierro.

Para estimar el efecto de la temperatura, el pH y la presión de ácido sulfhídrico en la formación del complejo (H_2S-Fe) se supuso una dependencia exponencial de k_a y k_{-a} con la temperatura con una energía de activación de 45 kJ mol^{-1} [41] y de $23,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [42] respectivamente, utilizándose la ley de Henry para el cálculo de la solubilidad del H_2S y la expresión de Miyasaka et al. [43] para vincular la dependencia de la constante de Henry con la temperatura.

La fracción de H_2S adsorbido (θ_s) calculada en función de la presión de H_2S para distintas temperaturas y pH se muestra en la Figura 4.19. Una disminución de la temperatura implica una mayor cantidad de H_2S adsorbido y por lo tanto una mayor catálisis; mientras que el aumento de pH implica la desaparición de la especie activa y una consecuente disminución de la actividad catalítica.

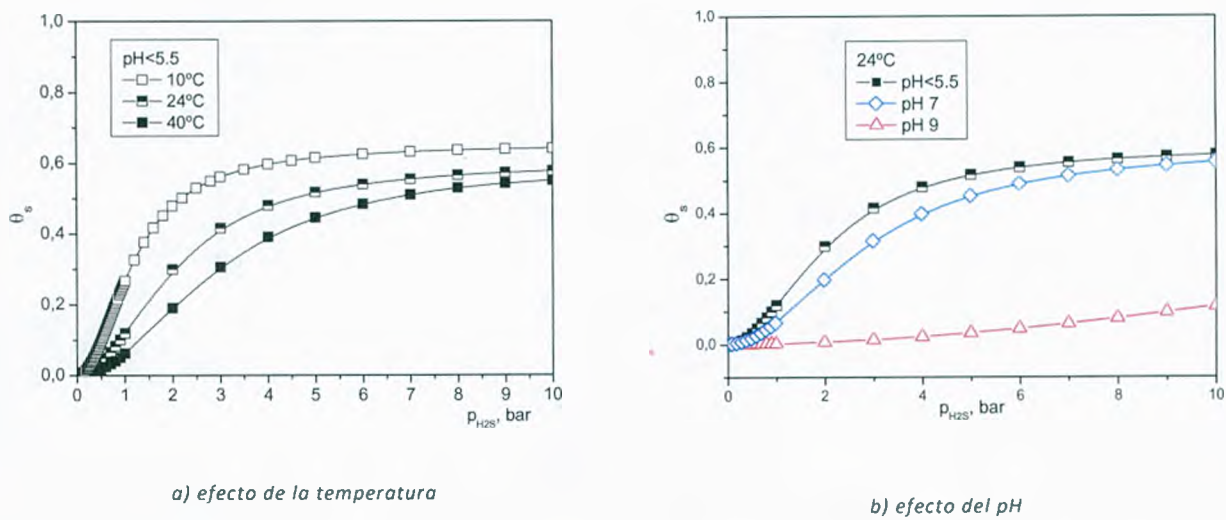


Figura 4.19. Efecto del pH y de la temperatura en la formación del complejo (H_2S-Fe) .

Finalmente, los caminos de inserción en ausencia y presencia de ácido sulfhídrico presentados en esta sección se esquematizan en la Figura 4.20; mostrando a su vez la complejidad del sistema como consecuencia de los intermediarios comunes que tienen todas las reacciones consideradas. Por un lado, el protón está involucrado en cuatro reacciones diferentes: la reacción de Volmer, la reacción de Heyrovsky, formación del complejo $Fe-SH_3^+$ y absorción directa. Por otro, la evolución de hidrógeno gaseoso puede ocurrir a partir de la reacción de Heyrovsky, Tafel y por recombinación a partir del complejo $(Fe-SH_3^+)$; el que además actúa como catalizador de la entrada de hidrógeno.

Plantear un mecanismo de inserción de hidrógeno a partir de la adsorción de ácido sulfhídrico usando la ec. 2.108 implica una reinterpretación de los parámetros k_2 (ec.2.98, pág. 55) y k_1 (ec. 2.91, pág. 54) ya que dependen de las cinéticas de las reacciones elementales consideradas. Para realizar dicha interpretación es necesario el planteo matemático del mecanismo en presencia de ácido sulfhídrico, el que se hará a continuación.

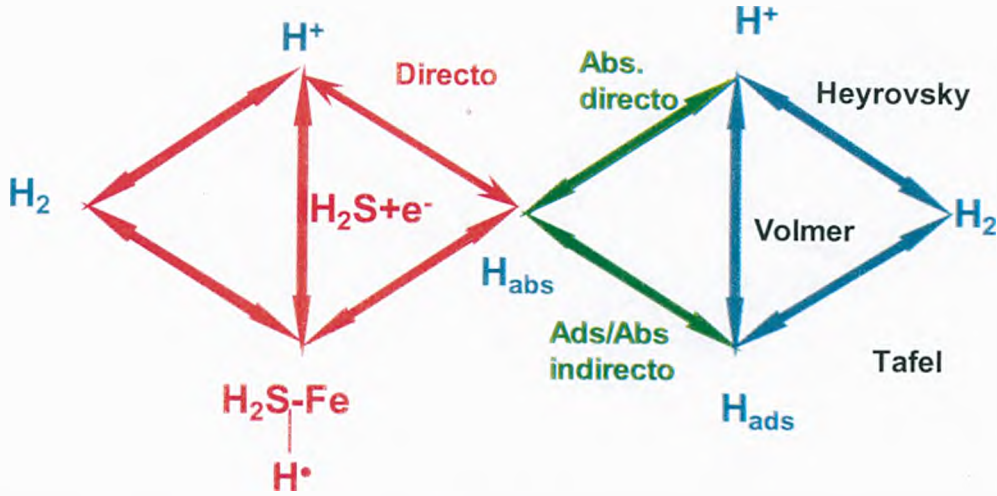


Figura 4.20. Mecanismo de absorción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico.

Utilizando las ecuaciones precedentes y considerando que la inserción de hidrógeno ocurre a partir de la adsorción de hidrógeno y de ácido sulfhídrico, el flujo faradaico se constituye por cuatro términos la corriente de Volmer, Heyrovsky, la componente directa y la asociada al ácido sulfhídrico, según:

$$J_0 = J_1 + J_2 + J_4^{\text{dir}} + J_1^{\text{H}_2\text{S}} \quad (4.174),$$

donde $J_1^{\text{H}_2\text{S}}$ representa el flujo catódico debido a la reacción de las especies involucradas 4.160 y 4.163, y en las cuales por simplicidad se ha supuesto que el coeficiente de transferencia de carga en las dos reacciones mencionadas es el mismo:

$$J_1^{\text{H}_2\text{S}} = (k_a(\text{H}^+)\theta_s\Gamma_m^0 + k_b^{\text{dir}})e^{-\alpha_{\text{H}_2\text{S}}F(E-E_0)/RT} \quad (4.175).$$

Considerando ahora las expresiones 4.174 y 4.175 y el balance para el hidrógeno absorbido dado por ec.2.34 (pág. 37), se pueden deducir nuevas expresiones de k_c y k_l (el detalle de la deducción se presenta en el Anexo 2), las que resultan:

$$k'_1 = 1 - \frac{2\alpha_2 J_2 + \alpha_{\text{H}_2\text{S}} J_1^{\text{H}_2\text{S}}}{\alpha_2 J_2 + \alpha_1 J_1 + \alpha_{\text{H}_2\text{S}} J_1^{\text{H}_2\text{S}}} \quad (4.176),$$

$$k''_c = (1 + k'_1) \frac{\partial J_2}{\partial \theta_{\text{H}}} + \frac{2\partial J_3}{\partial \theta_{\text{H}}} - (1 - k'_1) \frac{\partial J_1}{\partial \theta_s} + k'_1 \frac{\partial J_1^{\text{H}_2\text{S}}}{\partial \theta_s} \quad (4.177),$$

donde se ha supuesto, además, que la reacción de inserción directa es despreciable frente a la reacción de Volmer y la de electroadsorción de ácido sulfhídrico.

Utilizando 2.105b y 2.110 (pág. 57 y 57), se obtiene una nueva expresión de k_c'' :

$$k_c''' = K_{eq} \left((1 + k_1') \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} + \frac{2 \partial J_1}{\partial \theta_H} - (1 - k_1') \frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + k_1' \frac{\partial J_{H_2S}}{\partial \theta_s} \right) \quad (4.178).$$

A partir de estas nuevas expresiones de los parámetros cinéticos, pueden reinterpretarse los resultados de impedancia de permeación presentados en la Tabla 4.8, calculando con las expresiones precedentes las densidades de carga de corriente faradaica, de permeación y las debidas a las reacciones de Tafel, Volmer, Heyrovsky y la electroadsorción de ácido sulfhídrico, y los valores de k_1' y k_c''' . Los resultados del cálculo se muestran en la Tabla 4.11 junto con el error relativo respecto de los valores medidos de $|j_0|$, j_L , k_1' , k_c''' . Para simplificar el cálculo se supuso que j_4^{dir} era despreciable frente a la inserción indirecta y que: a) el coeficiente de transferencia de carga de la reacción de Heyrovsky y de Volmer fue 0,5, b) el coeficiente de carga para la reacción de electroadsorción de ácido sulfhídrico fue 0,25, y c) las fracciones de hidrógeno fueron menores a 0,001 (mostradas en la Tabla 4.11) y la de ácido sulfhídrico fue de 0,60. Los errores en las densidades de corrientes de carga y de permeación son menores al 10% con excepción de un valor del 43%, que implica solamente una diferencia de 3 μA en la densidad de corriente de permeación.

Electrolito	$ j_0 $	j_L	k_1'	k_c'''	$ j_1^{H_2S} $	$ j_1 $	$ j_2 $	j_3	θ_H
0,5 M H ₂ SO ₄	240 (+5%)	30 (+8%)	0,333 (-31%)	0,016 (-6%)	0	160	80	50	3,5 10 ⁻⁴
0,5 M H ₂ SO ₄ + 3,6 10 ⁻⁶ M H ₂ S	230 (-4%)	80 (-5%)	0,41 (+63%)	0,017 (+14%)	70	120	40	70	5,0 10 ⁻⁴
0,05 M H ₂ SO ₄	290 (-3%)	10 (+43%)	0,517 (+6%)	0,071 (+11%)	0	220	70	140	1,2 10 ⁻⁴
0,05 M H ₂ SO ₄ + 2,8 10 ⁻⁵ M H ₂ S	290 (+3%)	40 (-2%)	0,556 (+35%)	0,015 (-27%)	40	200	50	150	5,0 10 ⁻⁴
0,1M NaAcO/HAcO/ Na ₂ SO ₄	470 (+0%)	38 (+21%)	0,106 (-44%)	0,008 (-36%)	0	260	210	12	7,0 10 ⁻⁴
0,1M NaAcO/HAcO/ Na ₂ SO ₄ +10 ⁻⁴ M H ₂ S	420 (-9%)	100 (+22%)	0,305 (+8%)	0,029 (-20%)	250	130	40	260	6,0 10 ⁻⁴

Tabla 4.11. Estimación de las densidades de corriente ($\mu A \text{ cm}^{-2}$) debidas a la reacción de Volmer ($|j_1|$), la electroadsorción de ácido sulfhídrico ($|j_1^{H_2S}|$), Heyrovsky ($|j_2|$), Tafel (j_3) y de difusión (j_L) de las experiencias presentadas en la Tabla 4.8. Se incluyen además los valores de k_1' y k_c''' (cm s^{-1}) calculados a partir de las ecuaciones 4.176 y 4.177. Entre paréntesis se indican el error relativo respecto del valor medido.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 4.11 se observa que:

- La corriente faradaica se mantiene aproximadamente constante luego de la inserción de ácido sulfhídrico. Esto implica que en presencia de H_2S el aporte de la reacción de Volmer ($|j_1|$) y Heyrovsky ($|j_2|$) a la corriente faradaica disminuye a expensas de la electroadsorción de ácido sulfhídrico ($|j_1^{H_2S}|$).
- El incremento en la velocidad de permeación puede asociarse a la presencia de $|j_1^{H_2S}|$; sugiriendo mayor eficiencia en la absorción de hidrógeno que la electroadsorción de Volmer.
- Para el nuevo mecanismo planteado, la disminución de la reacción de Heyrovsky sería consecuencia de la reducción de la reacción de Volmer.
- La reacción de Tafel o recombinación química (j_3) se incrementa por la presencia de ácido sulfhídrico. Esto puede explicarse considerando que la formación de hidrógeno gaseoso puede asociarse tanto con la presencia de dos $Fe-H^*$ como a $Fe-SH_3^*$ contiguos.

En otras palabras, el mecanismo de inserción de hidrógeno planteado en presencia de ácido sulfhídrico permite explicar semi-cuantitativamente las modificaciones de las densidades de corrientes observadas y además es consistente con la gran afinidad que presenta el ácido sulfhídrico en las superficies ferrosas.

4.2. Inserción y transporte de hidrógeno en acero del tipo AISI 4130

4.2.1. Caracterización microestructural de los aceros

La microestructura de los aceros utilizados en medios *sour* consistía en martensita revenida, con forma de placa y acícula como se observa en la Figura 4.21; cuyo tamaño de grano austenítico se encontraba entre 14 y 19 μm .

Los aceros presentaban un bandeado en el sentido radial del tubo (Figura 4.22); cuyas bandas eran de 10 μm de ancho, con una distancia de 20 y 200 μm entre ellas, separándose hacia la zona externa del tubo. Para estudiar la variación de la composición química de los elementos de aleación en las bandas se realizaron perfiles de 500-2000 μm utilizando EDS, tomando espectros cada 8 μm y con tiempos de adquisición de 250Ls [***]. Los perfiles se

[***] 250Ls se entienden como 250 segundos de tiempo real, descontando el tiempo muerto de adquisición para el detector.

realizaron en la zona externa, media e interna del tubo, cuantificándose la cantidad de Cr, Mn, Mo y Si, como se muestra en la Figura 4.23. Este mismo trabajo se realizó en material laminado, templado, así como en material de barras [44, 45].

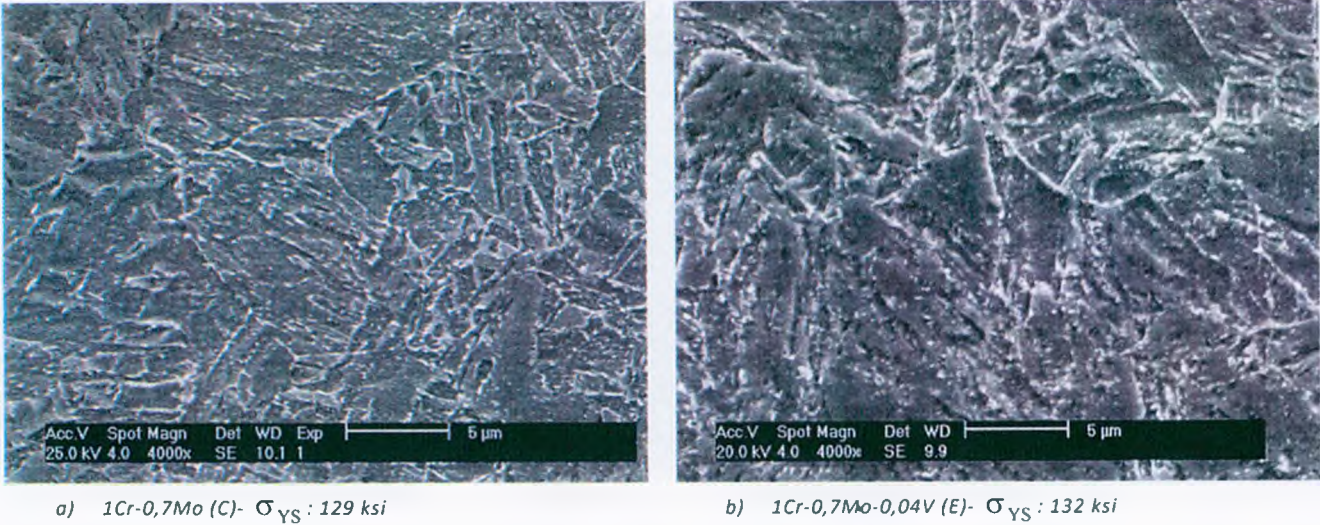


Figura 4.21. Micrografía electrónica de barrido de la microestructura de martensita revenida para los aceros D y E.

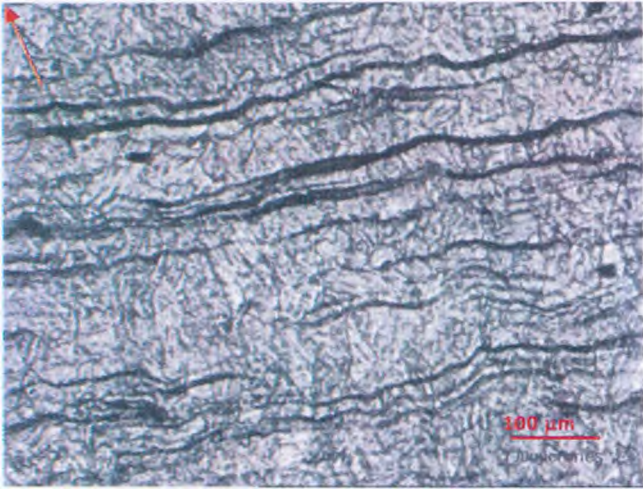


Figura 4.22. Micrografía óptica donde se observa el bandeado característico en el interior del tubo. Acero C (se indica con una flecha el sentido radial).

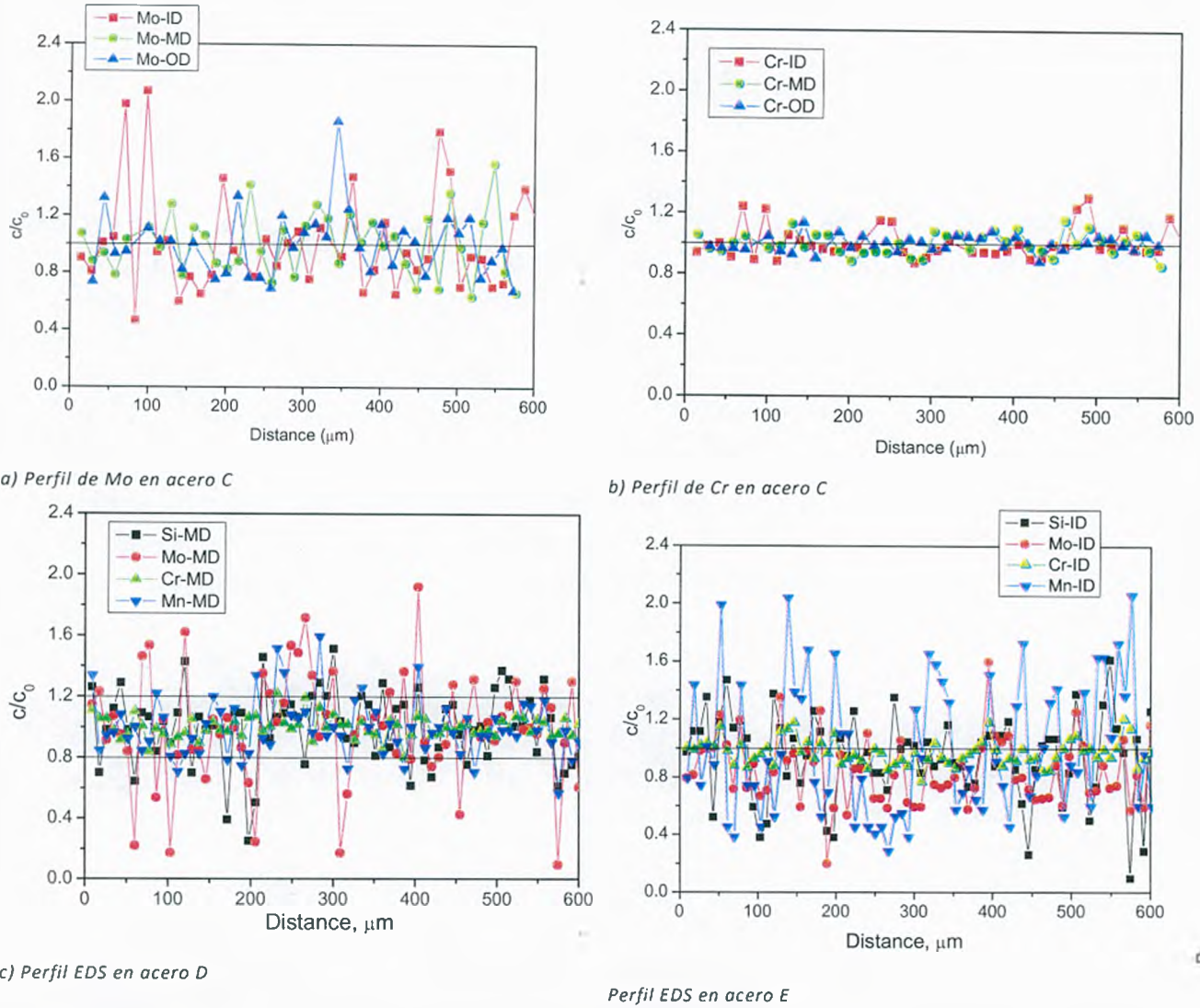


Figura 4.23. Perfiles de composición química obtenidos por EDS en las muestras templadas y revenidas.

A pesar de las variaciones estadísticas de composición (consideradas como $\pm 20\%$ de la composición nominal) mostradas en la Figura 4.23, se observaron incrementos puntuales en la composición de Mn, Mo y Si. La frecuencia entre los incrementos puntuales fue mayor en el sector interno y medio de los tubos, coincidiendo con los perfiles observados en las barras. Por su parte, la composición de cromo fue bastante homogénea como se puede apreciar en la Figura 4.23b.

A partir del análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión, se identificaron tres tipos de carburos ricos en hierro, cuyas características principales se describen a continuación:

- a) Cementita M_3C : Carburo ortorrómbico con $a = 4,5165 \text{ \AA}$, $b = 5,0837 \text{ \AA}$, $c = 6,7475 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, observándose una sustitución parcial del Fe por Cr, Mn y Mo. En todos los casos el contenido de Fe fue mayor al 80% atómico y fue uno de los carburos

mayoritarios. Éste se encontró en forma de bastón (Figura 4.24) y de carburo alargado bordeando el antiguo borde de grano austenítico.

- b) $M_{23}C_6$, carburo complejo, en el cual el Fe puede reemplazar al Cr extensivamente. En el caso de contener solamente Cr es un carburo *fcc* con $a = 10,638 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La sustitución extensiva de Fe por Cr genera espacios en el centro de los octantes (posiciones en c) que deben ser completas por átomos más grandes como el W o el Mo para conservar la estabilidad del carburo [46]. Es por esta razón que en los $M_{23}C_6$ de los aceros analizados se observaron estos elementos en este carburo (Tabla 4.12, Figura 4.25, Figura 4.26ayb), resultando mayoritariamente de Fe. Su fracción volumétrica resultó minoritaria respecto de la cementita.
- c) M_6C - η . Este es un doble carburo [^{***}] que puede tomar dos tipo de configuraciones A_3B_3C (η_1) y A_2B_4C (η_2). Ambas configuraciones son parcial o totalmente solubles entre sí, lo que permite gran versatilidad en su estructura [46]. En estos carburos se observó la presencia de Ni y W según la composición base del acero. En todos los casos se presentaron como carburos finos esféricos de tamaño menor a los 10 nm (Figura 4.27).

Estas tres familias de carburos de hierro están relacionadas ya que el reemplazo de Fe por distintos aleantes como el Cr, Mo, W genera distintas estequiometrias que favorecen otras estructuras intersticiales. El agregado paulatino de cromo a la cementita conduce a formación de $(Fe,Cr)_{23}C_6$. Este carburo es considerado un estado híbrido entre la cementita y el carburo rápido M_6C , y con número de coordinación 8 para el carbono como se muestra en la Figura 4.28.

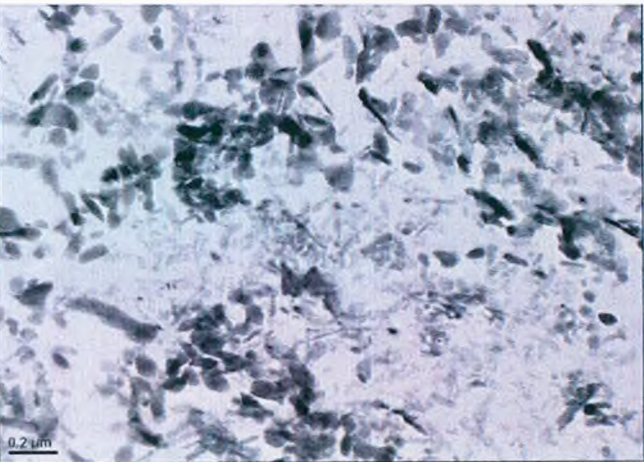
Las características principales de los carburos de hierro encontrados en cada uno de los aceros estudiados se muestran en la Tabla 4.12 y la distribución de tamaño de los precipitados en la Figura 4.29. Si bien las características de los precipitados son similares en todos los materiales estudiados, los aceros con adición de vanadio presentaron carburos con menor tamaño medio.

Además de los carburos ricos en Fe se detectaron algunos carburos de tipo MC que contenían a los microaleantes, tal como observa en la Figura 4.30. Estos carburos tenían diámetros menores a 20 nm y su composición reflejaba el contenido de microaleante presente en el acero. La caracterización precisa de estos precipitados resulta muy difícil en muestras revenidas por la gran cantidad de carburos de hierro.

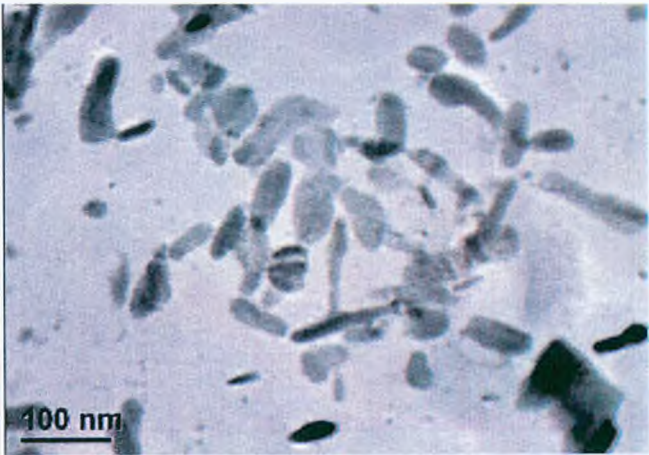
[^{***}] La denominación de doble carburo implica que es necesario la presencia de al menos dos elementos metálicos diferentes para asegurar la estabilidad del carburo. El $M_{23}C_6$ puede ser considerado un doble carburo especial porque puede existir como carburo simple, como en el caso del $Cr_{23}C_6$.

Material	σ_{YS} , ksi	σ_{TS} , ksi	Dureza, RC	ρ , m ⁻²	Carburos ricos en hierro	D _{70%} , nm [***]
1Cr-0,7Mo (C)	129,0	139,7	29,8	1,0 10 ¹⁴	M ₃ C, M: FeCr _{<5} Mn ₁ Mo ₁ M ₂₃ C ₆ : FeCr _{>5} Mn ₁ Mo ₁ M ₆ C- η : Fe ₅₀ Mo ₅₀ Fe ₅₀ Cr ₂₅ Mn ₈ Mo _{1,7}	33,0
1Cr-0,7Mo-Cu-Ni (D)	130,0	137,0	31,1	1,6 10 ¹⁴	M ₃ C, M: FeCr _{<22} Mn ₂ Mo ₂ M ₂₃ C ₆ : M: FeCr _{<22} Mn ₂ Mo ₂	52,0
1Cr-0,7Mo-0,04V (E)	135,4	145,0	31,5	1,8 10 ¹⁴	M ₃ C, M: Fe ₈₀ Cr _{<20} Mo _{<0,5} M ₂₃ C ₆ , M: FeCrMo M ₆ C- η : Fe ₈₀ Mo ₃ Cr ₁₃ Nb ₈	16,8
1Cr-0,7Mo-0,5Ni (F)	123,0	133,5	28,8	0,68 10 ¹⁴	M ₃ C, M: Fe ₈₀ Cr ₁₆ Mn ₂ Mo ₂ M ₂₃ C ₆ : FeCrMn _{<2} Mo _{<2} M ₆ C- η : Fe ₅₀ Mo ₅₀ Fe _{7,7} Cr ₁₅ Mn ₃ Mo ₃ Ni ₁	36,0
1Cr-0,7Mo-0,5W- 0,04V (G)	132,4	141,0	30,6	1,8 10 ¹⁴	M ₃ C: M: FeCr ₈₋₁₅ Mo ₁ W ₁₋₂ M ₂₃ C ₆ , M: (FeCrW), (CrFe) M ₆ C- η : (Fe,MoW), (FeVMoW)	28,7

Tabla 4.12. Características de los aceros estudiados.



a) detalle a baja magnificación



b) detalle donde se observa la cementita

Figura 4.24. Micrografía electrónica de transmisión (campo claro) de la distribución de carburos del acero 1Cr-0,7Mo-Cu (D). Réplica.

[***] D_{70%} es el diámetro de carburo por debajo del cual se encuentra el 70% de los precipitados analizados.

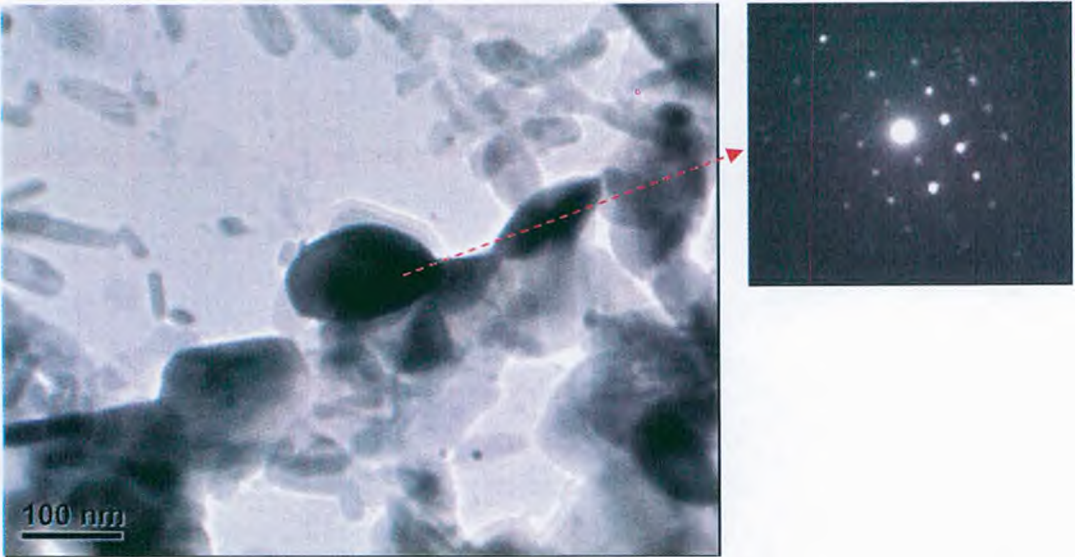


Figura 4.25. Micrografía electrónica de transmisión (campo claro) en el que se indica la presencia de un carburo $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ entre cementita. Acero 1Cr-0,7Mo-0,5W-0,04V (G). Se muestra el diagrama de difracción de área selecta del carburo $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, eje de zona $[2\ 1\ 2]$.

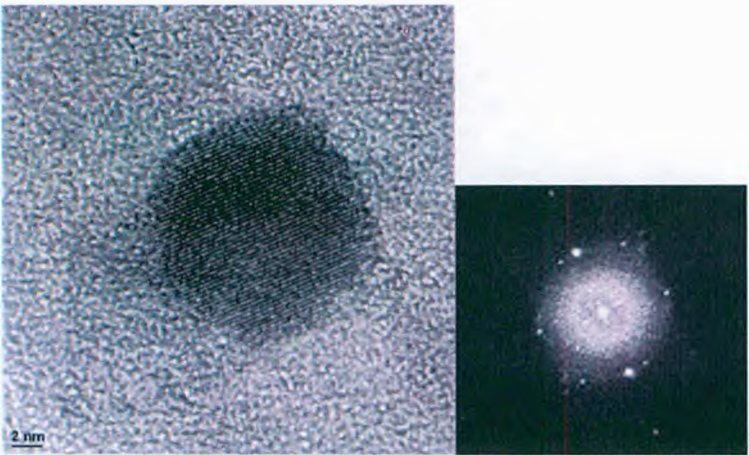


Figura 4.26. Micrografía electrónica de Transmisión de alta resolución de un carburo fino $(\text{Cr,Fe,W})_{23}\text{C}_6$ en el acero G. Transformada de Fourier de la micrografía mostrando los puntos de difracción correspondientes a una distancia interplanar de $2,6\text{\AA}$.

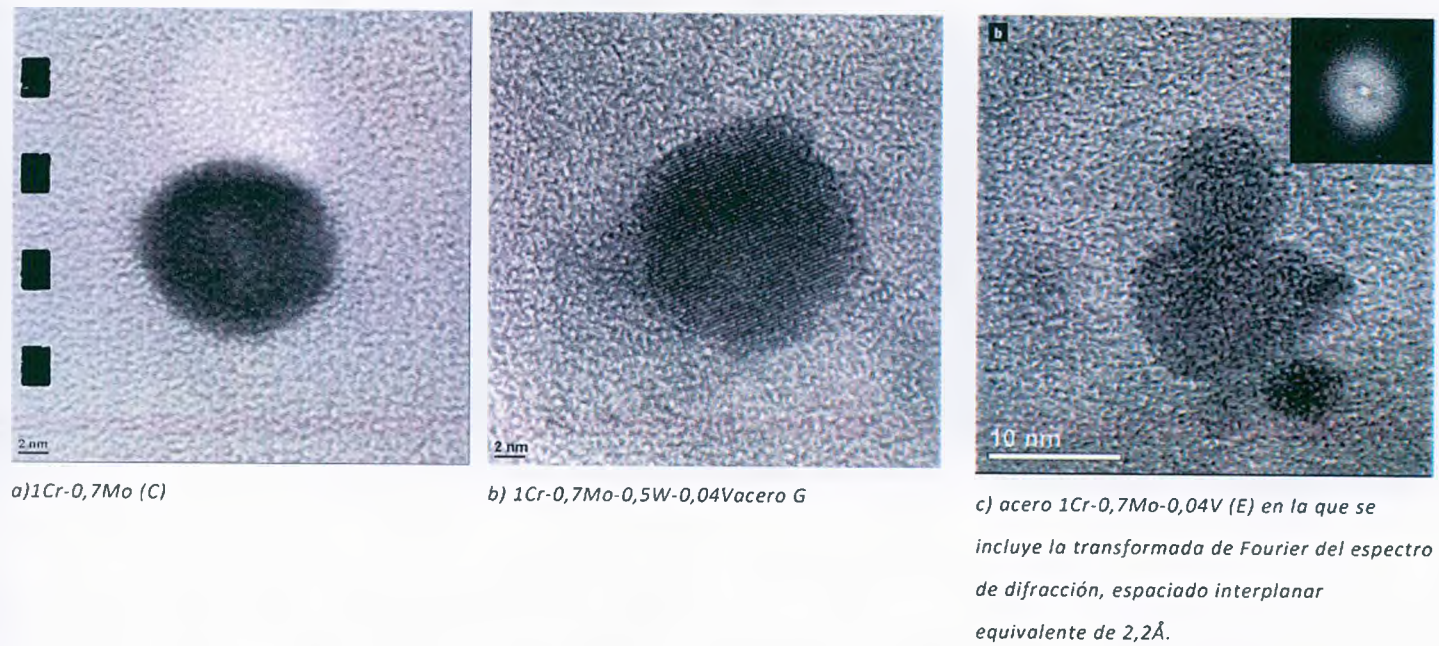


Figura 4.27. Micrografía electrónica de transmisión de alta resolución (campo claro) de los carburos tipo M_6C en los distintos aceros estudiados.

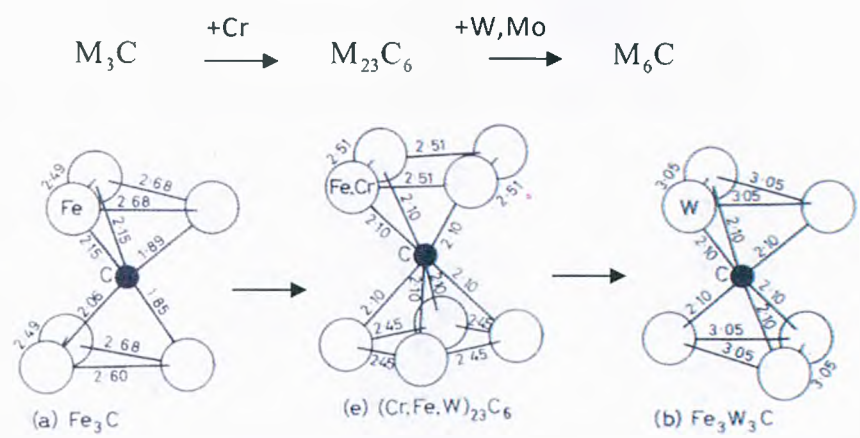


Figura 4.28. Esquema de estabilidad de carburos ricos en Fe.

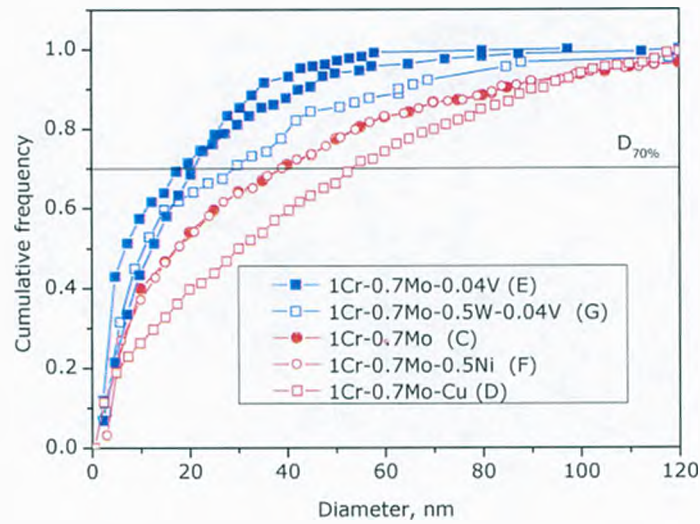
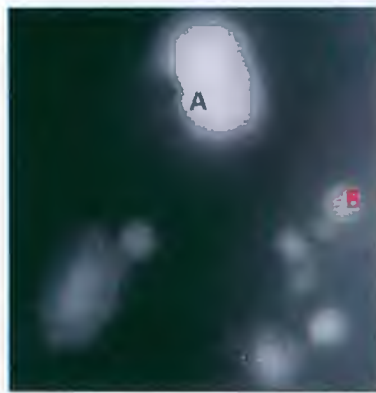
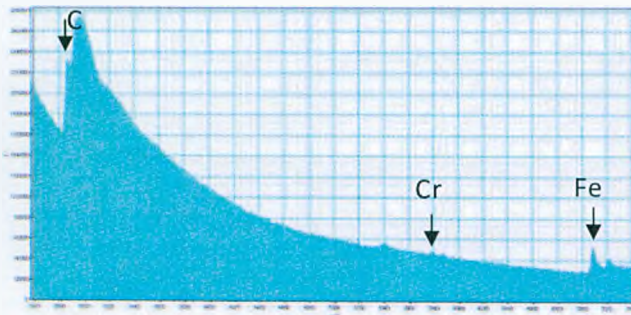


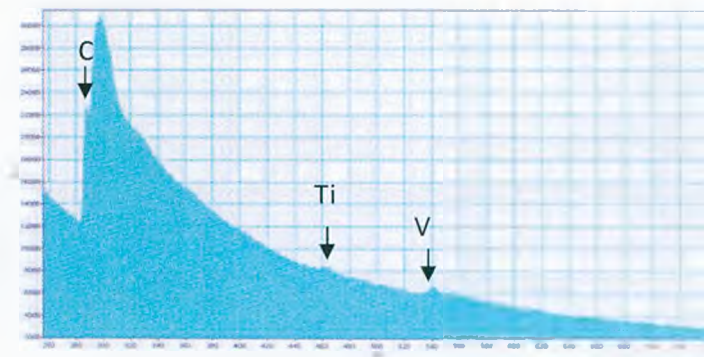
Figura 4.29. Diámetro medio de carburo para materiales presentados en la Tabla 4.12.



a) Micrografía electrónica de Transmisión (campo oscuro) de un carburo $(Fe,Cr)_{23}C_6$ (A) y de un carburo microaleado $(Ti,V)C$ (B).



b) espectro EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) del carburo A mostrando el canto de absorción para: C (284eV), Cr (575eV) y Fe (708eV).



c) espectro EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) del carburo B mostrando el canto de absorción para C (284eV), Ti (456eV) y V (521eV).

Figura 4.30. Caracterización de carburos finos por Microscopía Electrónica de Transmisión, acero 1Cr-0,7Mo (C).

Por último en la Tabla 4.12, se incluyen las densidades de dislocaciones determinadas por el método modificado de Williamson-Hall. Con el aumento del tiempo y temperatura de revenido se observó un menor ancho del perfil de difracción junto con un desplazamiento del mismo hacia mayores ángulos, como se muestra cualitativamente para la familia de planos {220} del acero F en la Figura 4.31. La disminución del ancho de pico de difracción a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de revenido conduce a una disminución de la pendiente del gráfico de Williamson-Hall (Figura 4.32). La pendiente está relacionada directamente con la microdeformación o una densidad de dislocaciones aparente (sección 3.3) mientras que la ordenada de origen con la inversa del tamaño del cristal difractante, el cual resulta mayor a 200 nm teniendo un impacto reducido en el ensanchamiento de los picos de difracción.

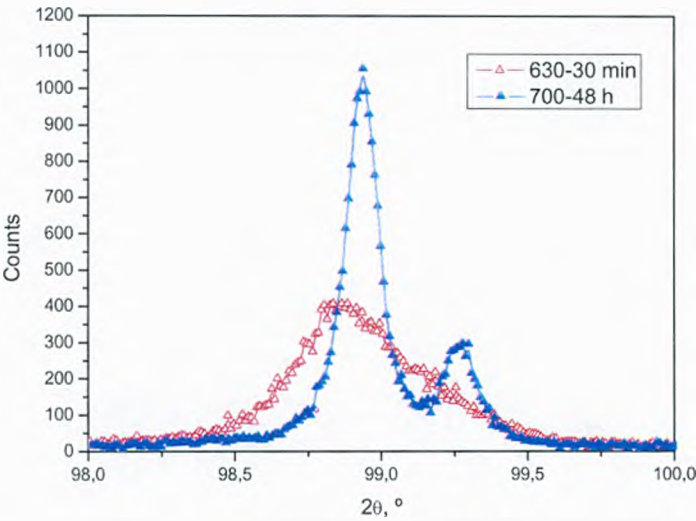


Figura 4.31. Espectro de Difracción de Rayos X (intensidad vs. ángulo de difracción, 2θ) correspondiente a la familia de planos {220} del acero F.

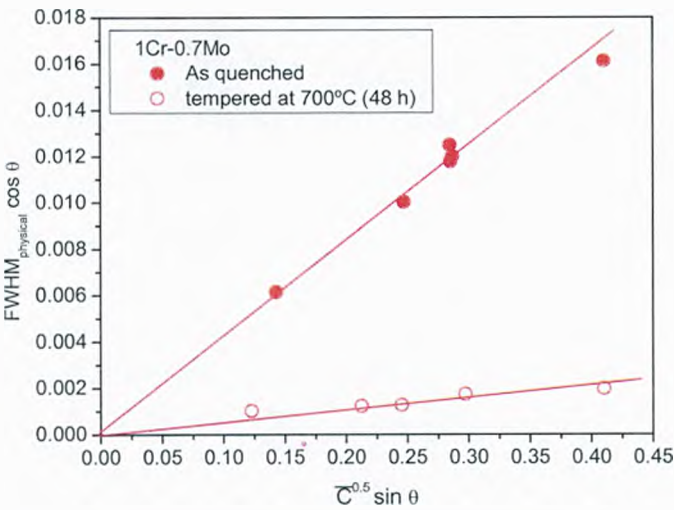


Figura 4.32. Gráfico de W-H modificado para el acero 1Cr-0,7Mo (acero C) en estado templado y templado y revenido a 700°C(48h).

A partir de los gráficos de Williamson-Hall se estimaron densidades de dislocaciones aparentes (ec. 3.134, pág. 86) para las distintas condiciones de revenido de los aceros estudiados, mostradas en la Figura 4.33. Se puede observar que el aumento del tiempo y temperatura de revenido (aumento del parámetro de Hollomon-Jaffe [⁵⁵⁵]) conduce a una reducción de la densidad de dislocaciones. Por su parte, los aceros con adición de vanadio (E, G) presentaron mayor número de dislocaciones y una mayor tensión de fluencia para la misma condición de revenido (Figura 4.33) que los otros aceros. Asimismo se observa que los aceros con adición de vanadio presentan una variación más abrupta de la densidad de dislocaciones con la tensión de fluencia (Figura 4.34).

La tensión de fluencia en martensita revenida se asocia tanto con la densidad de dislocaciones como con la presencia de precipitados que dificultan su movimiento, según:

Cox [47]:

$$YS_{\text{flow}} (\text{MN m}^{-2}) = 16,3 \cdot 10^3 \left(\rho^{1/2} + \frac{1}{\lambda_{\text{ppt}}} + \frac{1,1}{\nu^{1/3}} \right) \quad (4.179),$$

Malik y Lund [48]:

$$YS_{0,2\%} (\text{MN m}^{-2}) = 343 + 9,8 \left[\left(\frac{k_{lp}}{\lambda_{\text{ppt}}} \ln \frac{\lambda_{\text{ppt}}}{2b} \right) + k_{2p} \rho^{1/2} \right] \quad (4.180),$$

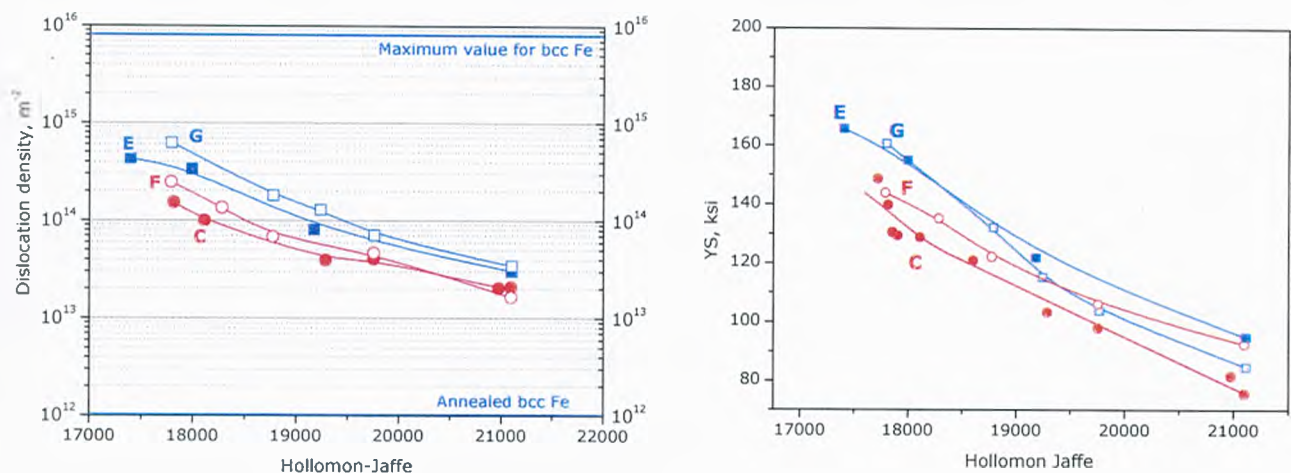
Smith y Hehemann [49]:

$$YS_{0,2\%} (\text{MN m}^{-2}) = 550 + \frac{0,123}{dl} + \frac{0,041}{\lambda_{\text{ppt}}} \quad (4.181),$$

donde ρ , λ_{ppt} , ν , b , dl son la densidad de dislocaciones, la distancia entre precipitados, el porcentaje en peso de carbono en solución, el módulo del vector de Burgers y la distancia entre acículas de martensita respectivamente. Los parámetros k_{lp} , k_{2p} son constantes.

En todas las expresiones precedentes se considera que el aporte de los precipitados a la tensión de fluencia resulta más bien independiente que el aporte de las dislocaciones; ambas magnitudes contribuyen de forma conjunta a la generación de la microdeformación de la red; y por lo tanto afectan la cantidad de dislocaciones medida a través del gráfico de W-H. Para el caso de los aceros con vanadio se espera una mayor variación de la densidad de dislocaciones con la fluencia a raíz del aporte de la precipitación secundaria de los carburos de vanadio; los que aumentan la microdeformación de la red cristalina.

[⁵⁵⁵] El parámetro de Hollomon Jaffe se define como $H - J = (T(^{\circ}\text{C}) + 273) (\log(t(\text{horas})) + 20)$



a) Densidad de dislocaciones en función del tratamiento de revenido b) Tensión de fluencia en función del tratamiento de revenido

Figura 4.33. Caracterización de los aceros en distintas etapas del revenido para los aceros presentados en la Tabla 4.12.

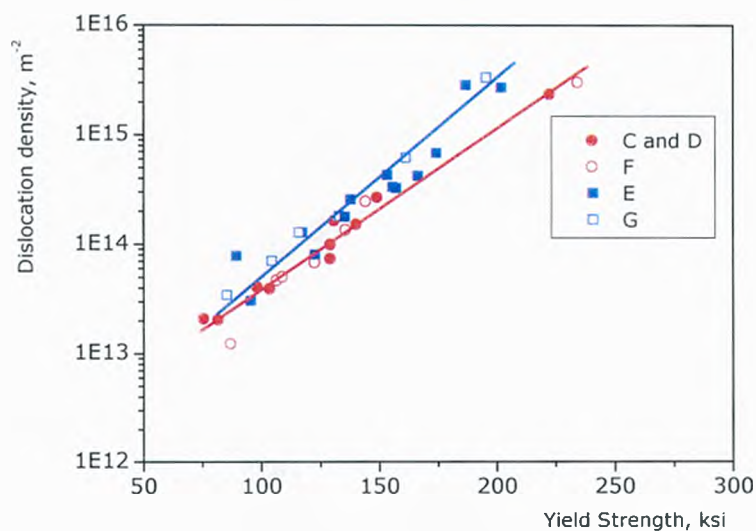


Figura 4.34. Relación densidad de dislocaciones (como medida de la microdeformación de la red cristalina) vs. tensión de fluencia para los aceros estudiados.

Como se observó cualitativamente en la Figura 4.31, el aumento de la temperatura y tiempo de revenido resultaron en un corrimiento del pico de difracción hacia ángulos menores; el cual tiene asociado menor cantidad de dislocaciones. Este comportamiento se observó para todas las familias de plano de la red *bcc* analizadas (110, 200, 211, 220, 310, 222) y en todos los aceros; como se muestra en la Figura 4.35. Como la posición del pico de Rayos X es sensible a modificaciones del espaciado cristalino y consecuentemente a la presencia de tensiones elásticas, se deduce que cambios en la densidad de dislocaciones afectan las

tensiones elásticas del material [****]. En otras palabras, la presencia de dislocaciones en la red cristalina genera microtensiones elásticas isotrópicas, las cuales pueden relacionarse con incompatibilidad elástica entre las distintas fases [50]. La presencia de microtensiones, a diferencia de las macro tensiones, es generalmente heterogénea en la escala macroscópica y también en la escala microscópica; requiriendo de fuentes de radiación infinitesimales que sean capaces de detectarlas. Debido a que en la práctica se utilizan fuentes finitas de Rayos X, la interpretación de la medición permite inferir un valor medio de microtensión, el cual genera un corrimiento de pico como el proveniente de una macro tensión residual; por lo que el fenómeno es llamado también como pseudo-macro tensión [50] aún cuando su origen sea de tipo microscópico.

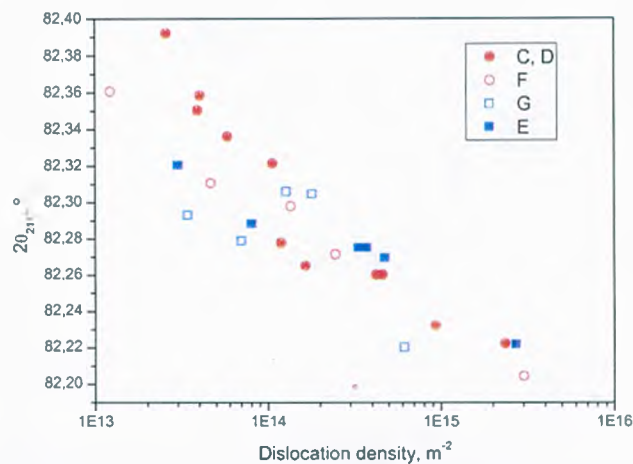


Figura 4.35. Angulo de difracción correspondiente a la familia de planos {211} en función de la densidad de dislocaciones para los aceros estudiados.

Finalmente se cuantificaron las dislocaciones en muestras levemente deformadas (elongaciones del 3% y 6%) del acero 1Cr-0,7Mo (C); muestras que posteriormente se utilizaron para estudiar sus interacciones con el hidrógeno. Las propiedades mecánicas junto con las densidades de dislocaciones medidas se presentan en la Tabla 4.13. Los valores obtenidos se compararon la relación de Taylor. La densidad de dislocaciones en un material deformado puede calcularse con la relación de Taylor (ρ_{Taylor}), considerando la densidad inicial del material (ρ_{95}), la variación de la tensión de fluencia introducida por la deformación, un coeficiente α , el vector de Burgers (b) y el módulo de corte del acero (G) según:

$$\rho_{\text{Taylor}} = \rho_{95} + \left(\frac{\Delta\sigma_{\text{YS}}}{\alpha b G} \right)^2 \tag{4.182}.$$

[****] No puede realizarse una estimación precisa de la magnitud de las macro tensiones ya que las condiciones de medición no fueron optimizadas para tal fin.

Las densidades de dislocaciones calculadas se presentan la Tabla 4.13 [†††] junto con los valores estimados mediante el método de WH. En todos los casos, los valores calculados resultaron un 30% menor que los medidos.

Material	σ_{YS} , ksi	σ_{TS} , ksi	Dureza, RC	ρ , m ⁻²	ρ_{Taylor} , m ⁻²
1Cr-0,7Mo (C)-95	102,9	116,6	21,9	(4,3±0,4) 10 ¹³	--
1Cr-0,7Mo (C)+3%E	114,1	120,0	24,0	(2,0±0,8) 10 ¹⁴	9,5 10 ¹³
1Cr-0,7Mo (C) 6%E	128,9	135,6	25,6	(4,3±0,7) 10 ¹⁴	3,2 10 ¹⁴

Tabla 4.13. Características de las muestras levemente deformadas del acero 1Cr-0,7Mo (C).

4.2.2. Transporte de hidrógeno con carga de hidrógeno gaseoso

4.2.2.1. Difusión de hidrógeno

En la Figura 4.36 se presentan los coeficientes de difusión a 30, 50 y 70°C obtenidos para los aceros presentados en la Tabla 4.12, los cuales poseen tensiones de fluencia similares. Se observa que el coeficiente de difusión aparente aumenta con la temperatura y disminuye con el aumento del contenido de aleantes (Mo, V, Ni y W); siendo más rápida la difusión en el acero 1Cr-0,7Mo. Los parámetros obtenidos para las regresiones de Arrhenius realizadas para los mencionados aceros se muestran en la Tabla 4.14, junto con los coeficientes de difusión obtenidos a 30°C.

Se analizaron los coeficientes de difusión para el mismo material con distintas tensiones de fluencia; seleccionándose para ello los aceros C y G. Los resultados se muestran gráficamente en la Figura 4.37 y analíticamente en la Tabla 4.14. Para ambos aceros se observó que el aumento de tensión de fluencia lleva a la disminución del coeficiente de difusión aparente; lo que está directamente relacionado con el aumento del número de dislocaciones consecuencia de un menor tiempo/temperatura de revenido (o menor parámetro de Hollomon-Jaffe). El aumento de la difusividad aparente con el aumento de la temperatura de revenido es un fenómeno conocido. En particular, la relajación de tensiones generada en la martensita en aceros 0,12C-1,06Mn se ha atribuido a la formación de carburos [51].

A partir de estas dos últimas consideraciones puede concluirse que la disminución del coeficiente de difusión tiene al menos dos contribuciones: la primera está determinada por el aumento de la densidad de dislocaciones y la segunda por la presencia de los elementos

[†††] Para el cálculo, se utilizaron los siguientes valores α : 0,5, G : 103412 ksi/713000 MPa y b : 3 10⁻¹⁰ m.

sustitucionales y/o precipitados presentes que distorsionan la matriz ferrítica. Al comparar dos materiales con igual densidad de dislocaciones y el mismo patrón de precipitados, la diferencia de difusividad aparente se atribuye solamente a la presencia aleantes con una energía de interacción con el hidrógeno diferente a la del hierro.

En cada uno de los materiales, no se detectaron diferencias en el flujo y/o el coeficiente de difusión entre transitorios de carga sucesivos; ejemplos de tal comportamiento se muestran en la Figura 4.38 y en la Tabla 4.15. Este resultado implica que no hay trampas con energías mayores a $55\text{-}60\text{ kJ mol}^{-1}$ o que su fracción es lo suficientemente baja o que ya están saturadas en este medio de carga (lo cual resulta altamente improbable ya que las cantidades de hidrógeno absorbido en estas condiciones y en estos aceros son menores a 1 ppm, como se verá en la sección 4.2.2.3). En este contexto, resulta imposible considerar a los carburos como trampas irreversibles saturadas con hidrógeno ya que resulta el carbono es un aleante mayoritario en los aceros estudiados ($0,22$ a $0,26\%$ p/p o $1\text{-}3 \cdot 10^{-3}$ moles cm^{-3}).

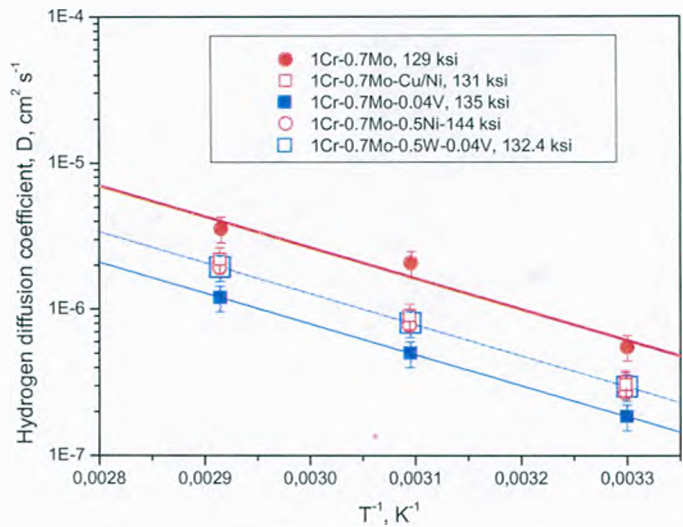


Figura 4.36. Coeficientes de difusión de hidrógeno vs. la inversa de la temperatura para los aceros 1Cr-0,7Mo(C), 1Cr-0,7Mo-Cu-Ni(D), 1Cr-0,7-0,04V(E), 1Cr-0,7Mo-0,5Ni(F), 1Cr-0,7Mo-0,5W-0,04V(G) cargados con 1 bar de hidrógeno gaseoso.

Material	σ_{YS} , ksi	D_0 , $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	E_D , kJ mol^{-1}	D (30°C), $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\bar{E}_T$, kJ mol^{-1}	$\bar{N}_R$, mol cm^{-3}
Fe 99,995% recocido	--	$(2,93 \pm 0,02) 10^{-4}$	$3,4 \pm 0,8$	$8,2 10^{-5}$	$5,4 \pm 1,8$	0,84
1Cr-0,7Mo (C)	75,4	$1,98 \pm 0,40$	$33,8 \pm 0,6$	$3,0 10^{-6}$	$28,4 \pm 2,4$	$2,8 10^{-4}$
	103	$3,18 \pm 0,85$	$38,5 \pm 1,0$	$7,6 10^{-7}$	$33,1 \pm 2,8$	$1,7 10^{-4}$
	129	$0,32 \pm 0,15$	$32,3 \pm 4,0$	$5,5 10^{-7}$	$26,9 \pm 5,8$	$2,8 10^{-3}$
1Cr-0,7Mo-Ni-Cu (D)	131	$5,92 \pm 1,20$	$42,2 \pm 0,7$	$3,0 10^{-7}$	$36,8 \pm 2,5$	$1,0 10^{-4}$
1Cr-0,7Mo-0,04V (E)	135	$1,70 \pm 0,05$	$40,4 \pm 0,4$	$1,9 10^{-7}$	$35,0 \pm 2,2$	$3,4 10^{-4}$
1Cr-0,7Mo-0,5Ni (F)	144	$6,95 \pm 0,76$	$43,0 \pm 0,6$	$2,7 10^{-7}$	$37,6 \pm 2,4$	$8,4 10^{-5}$
1Cr-0,7Mo-0,5W-0,04V (G)	84	$1,42 \pm 0,03$	$35,5 \pm 4,3$	$1,0 10^{-6}$	$30,1 \pm 6,1$	$4,4 10^{-4}$
	132	$2,92 \pm 0,06$	$40,6 \pm 0,7$	$2,9 10^{-7}$	$35,2 \pm 2,5$	$2,0 10^{-4}$

Tabla 4.14. Energía de activación y término pre-exponencial para la difusión de hidrógeno considerando que cumple con la ley de Arrhenius: $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$. Se incluye el coeficiente de difusión medido a 30°C, la energía media de atrape de hidrógeno ($\bar{E}_T$) y el número medio de trampas ($\bar{N}_R$) calculado usando la aproximación de Oriani.

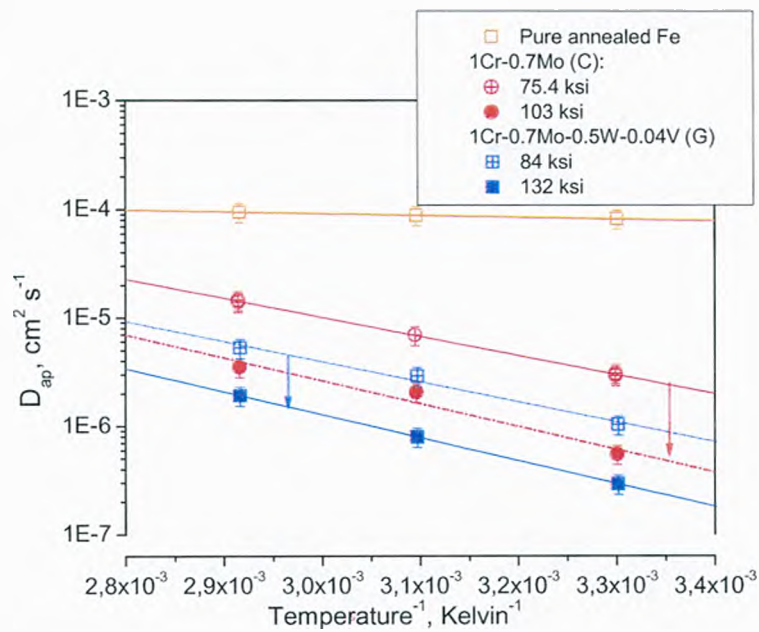
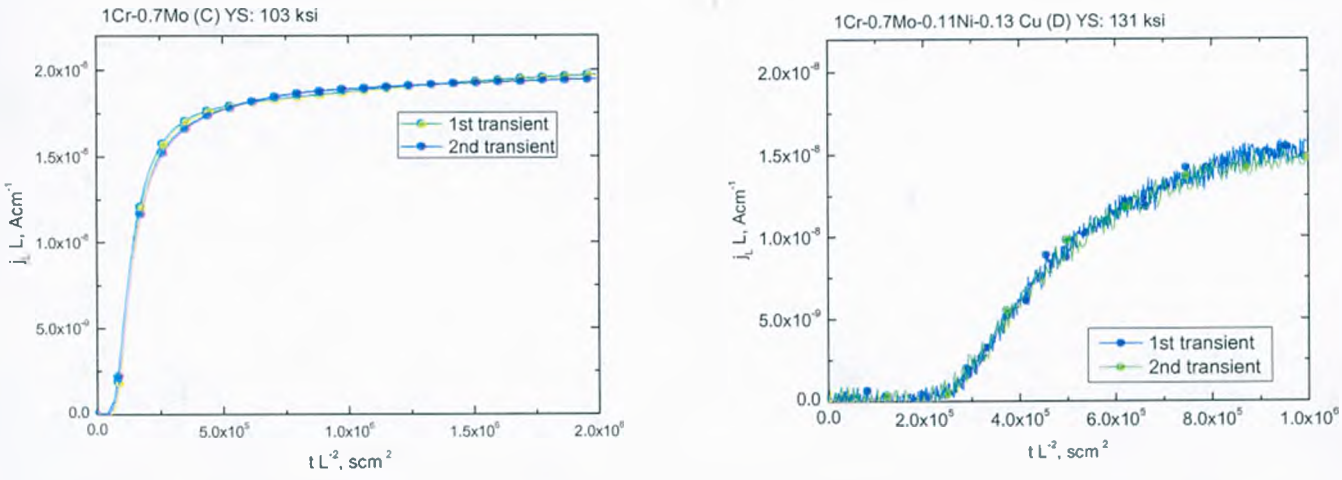


Figura 4.37. Coeficiente de difusión aparente en función de la inversa de la temperatura para los aceros C y G con distintas tensiones de fluencia.



a) Densidad de corriente permeación vs, tiempo normalizado para el acero 1Cr-0,7Mo (C), YS: 103 ksi b) Densidad de corriente de permeación vs, tiempo normalizado para el acero 1Cr-0,7Mo-0,11Ni-0,13Cu (D), YS: 131 ksi

Figura 4.38. Curvas de permeación (primero y segundo transitorio) obtenidas para los aceros C y D cargados con 1 bar de hidrógeno a 30°C.

T, °C	D _{tang}	D _{lag}
30-1 ^{ro}	6.50 10 ⁻⁷	4.54 10 ⁻⁷
30-2 ^{do}	6.78 10 ⁻⁷	4.14 10 ⁻⁷
70-1 ^{ro}	3.06 10 ⁻⁶	3.58 10 ⁻⁶
70-2 ^{do}	3.95 10 ⁻⁶	3.97 10 ⁻⁶

Tabla 4.15. Coeficientes de difusión de hidrógeno (cm² s⁻¹) para el primer y el segundo transitorio de carga obtenidos para el acero 1Cr-0.7Mo (σ_{YS} : 103 ksi) con carga de hidrógeno gaseoso a 1 bar.

4.2.2.2. Energía de atrape del hidrógeno

Una de las ventajas más importantes al cargar con hidrógeno gaseoso a presión atmosférica es poder evaluar el tipo y número de trampas presentes en un acero a partir de la determinación de la energía media de atrape para el hidrógeno. Esto es posible debido a que las cantidades de hidrógeno que se introducen en el acero son muy bajas (menores a 1 ppm de hidrógeno, se presenta más adelante en la Figura 4.40); y por lo tanto el grado de atrape resulta menor a uno para gran cantidad de trampas de hidrógeno; permitiendo evaluar la presencia de mayor cantidad de trampas distintas.

Para calcular la energía media de interacción con el hidrógeno ($\overline{E}_T$) es necesario conocer la energía media de activación para la difusión en el acero de interés (E_D) y la energía media

de activación para la difusión de hidrógeno en la red ferrosa en ausencia de defectos ($E_{D\text{lattice}}$). La energía de atrape resulta de la diferencia entre las otras dos magnitudes, según:

$$\bar{E}_T = \bar{E}_D - E_{D\text{lattice}} \quad (4.183).$$

Las energías de interacción se obtienen a partir de la determinación de los coeficientes de difusión a distintas temperaturas. Considerando que el comportamiento difusivo en ese rango es de tipo Arrhenius, la energía de activación media puede calcularse como:

$$\bar{E}_D = - \frac{[(\ln D_0 / D)R]}{dT} \quad (4.184),$$

donde D es el coeficiente aparente de difusión de hidrógeno en el material de estudio, D_0 es el término pre-exponencial, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

La energía media de interacción se calculó a partir de los $\bar{E}_D$, utilizando $(5,4 \pm 1,8)$ kJ mol^{-1} (Tabla 4.13) para la energía de la red ferrosa en ausencia de defectos ($E_{D\text{lattice}}$). Los resultados se presentan en la Tabla 4.14.

La energía media de las trampas para los materiales cuya tensión de fluencia se encontraba entre 135 y 144 ksi fue de 29,3 kJ mol^{-1} para el acero 1Cr-0,7Mo (C), de 36,8 kJ mol^{-1} para el acero 1Cr-0,7Mo-Ni-Cu (D), de 37,6 kJ mol^{-1} para el acero 1Cr-0,7Mo-0,5Ni (F) y 35 kJ mol^{-1} para los aceros 1Cr-0,7Mo-0,04V (E) y el 1Cr-0,7Mo-0,5W-0,04V (G).

Comparando las E_T de los aceros E y G se ve que la adición de tungsteno no tiene gran incidencia en la energía de atrape. Por otra parte, la adición de níquel aumenta la energía media de atrape tal como se muestra en la Tabla 4.14 (comparar los aceros C y F), lo que está de acuerdo con lo observado por Beck et al. [52].

La energía media de atrape de todos los aceros estudiados es entre 6 y 7 veces mayor que la del hierro puro, y es consistente el valor de 27,2 kJ mol^{-1} calculado por Oriani [59] para aceros de baja aleación. El mencionado autor sugirió la posibilidad de múltiples trampas de hidrógeno en el acero incluyendo a las dislocaciones, microfisuras e interfases.

A partir de la energía media de trampas puede calcularse el número medio de trampas de hidrógeno usando la aproximación de Oriani de equilibrio local entre el hidrógeno ubicado en trampas débiles y el hidrógeno intersticial. Ésta hipótesis supone una disminución del coeficiente de difusión de hidrógeno de la red cristalina dado por el número y energía de las trampas presentes según (sección 2.3.2, pág. 40):

$$D = \frac{D_L}{1 + K_R N_R / N_L} \quad (2.53),$$

donde D_L es el coeficiente de difusión de hidrógeno en la red cristalina del hierro libre de defectos, K_R es la constante de equilibrio que gobierna el intercambio intersticio trampa y N_R y N_L es el número de trampas y sitios intersticiales respectivamente. Es importante aclarar que esta hipótesis depende de la condición de carga de hidrógeno.

A su vez, la constante de equilibrio (K_R) está relacionada con la energía de trampas ($\bar{E}_T$) según:

$$K_R = \exp(-\bar{E}_T / RT) \quad (4.185).$$

De esta manera, conociendo la energía media de trampas, el número medio de trampas puede calcularse según:

$$\bar{N}_R = \left(\frac{D_L}{D} - 1 \right) \frac{N_L}{\exp(-\bar{E}_T / RT)} \quad (4.186).$$

Utilizando la expresión precedente, se calculó el número de trampas presentes en los aceros de la Tabla 4.12; los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.17. De acuerdo con los valores obtenidos, el número de trampas resulta de 1 por cada 300 y 10000 sitios intersticiales. La dispersión de los valores es del orden del +100% por lo que los resultados no son concluyentes para establecer diferencias entre el número de trampas de los distintos aceros estudiados.

4.2.2.3. Efecto de la deformación

El endurecimiento por deformación incrementa el número de dislocaciones (presentado en la Tabla 4.13); en esta sección se verá como éstas últimas interactúan con el hidrógeno.

El aumento de la cantidad de dislocaciones (hélice y borde) produce una disminución del coeficiente de difusión aparente como se muestra en la Figura 4.39; es decir, las dislocaciones resultan trampas reversibles en los aceros del tipo AISI 4130. Es interesante destacar que la disminución de la difusión aparente con el aumento del número de dislocaciones (Figura 4.39) puede producirse tanto por el incremento del número de dislocaciones por deformación o por disminución del tiempo/temperatura de revenido. Dicha disminución trae aparejada un aumento de la solubilidad aparente (calculado con la ec. 3.141, pág. 94) mostrado en la Figura 4.40.

Históricamente, el aumento de solubilidad de hidrógeno se ha explicado a través de la

interacción del campo de deformaciones debajo de la línea de la dislocación y la componente de tensión hidrostática que introduce el átomo de hidrógeno, la cual disminuiría la energía de la red cristalina; particularmente para las dislocaciones de borde [53]. Una investigación más reciente [54] sugiere que no sólo el campo de tensión hidrostática sino que las tensiones de corte aumentarían también la solubilidad de hidrógeno incluyendo a las dislocaciones de hélice. De esta manera, tanto las dislocaciones de borde y de hélice incrementarían la solubilidad de hidrógeno; lo que está de acuerdo con los datos obtenidos.

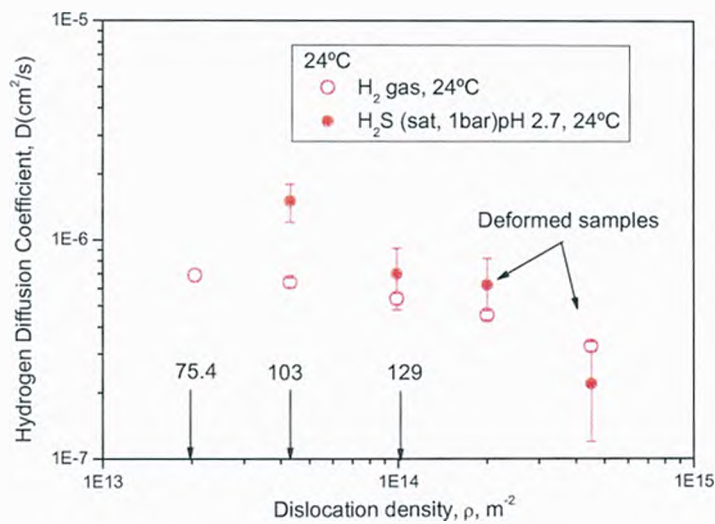


Figura 4.39. Coeficiente de difusión en función de la densidad de dislocaciones para el acero 1Cr-0,7Mo (muestras deformadas y revenidas), Carga: H_2 (1bar), 24°C y solución NACE pH 2,7 saturada con 1 bar de H_2S . Se incluyen los valores de tensión de fluencia en ksi.

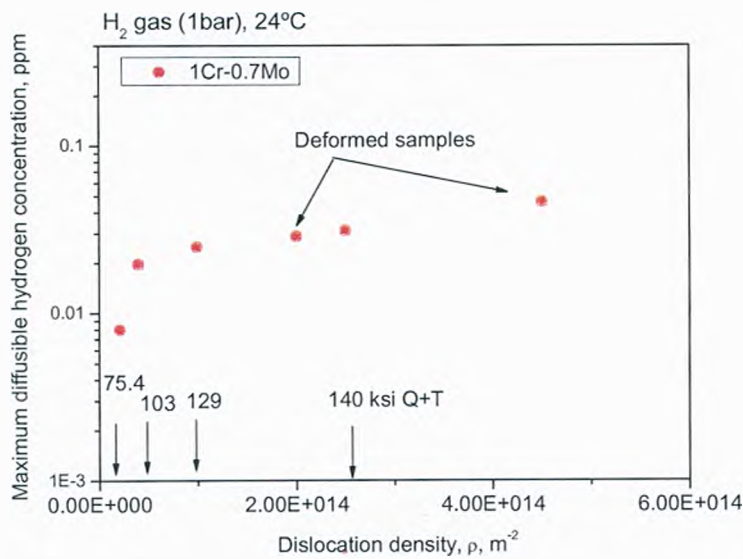


Figura 4.40. Concentración de hidrógeno difusible, c_0 , para el acero 1Cr-0,7Mo cargado con $\text{H}_2(\text{g})$ a 24°C .

Al igual que en las muestras revenidas, se estimó la energía media de interacción con el hidrógeno para las muestras del acero 1Cr-0,7Mo deformadas al 3% y 6% (Tabla 4.16). Las energías medias fueron de 31,1 y 28,0 kJ mol⁻¹, resultando similares a las de las muestras templadas y revenidas (Tabla 4.14). El hecho de que las muestras deformadas y las templadas y revenidas tengan la misma energía media de interacción con el hidrógeno implica que todas las muestras presentan el mismo tipo de trampas de hidrógeno; implicando además que los arreglos de dislocaciones son unas de las trampas reversibles principales que están gobernando la difusión en los aceros del tipo 1Cr-0,7Mo. Este valor medio de energía de interacción con el hidrógeno es menor que los (59,9±4,6) kJ mol⁻¹ obtenido por Kumnick y Johnson [58] para muestras de hierro deformado y los 48,2 kJ mol⁻¹ obtenido para la interacción defecto-deuterio en hierro a partir de experimentos de desorción de hidrógeno [55].

Material	D ₀	E _D , kJ mol ⁻¹	$\bar{E}_T$, kJ mol ⁻¹
1Cr-0,7Mo+3%ε	1,19±2,08	36,5±1	31,1±2,8
1Cr-0,7Mo+6%ε	0,24±0,17	33,4±3	28,0±4,8

Tabla 4.16. Energía de activación y término pre-exponencial para la difusión de hidrógeno en muestras deformadas, donde se considera la ley de Arrhenius: $D = D_0 \exp(-E_D / RT)$. Se incluye la energía media de atrape de hidrógeno ($\bar{E}_T$).

Un trabajo reciente de Réquíz et al. [56] en el que se estudia el efecto de la deformación plástica en la permeación de hidrógeno para un acero de bajo carbono (0,09C-0,89Mn-0,14Si-0,06V) informan el efecto contrario al observado en esta tesis y por numerosos autores [58, 66]: el aumento de dislocaciones las que son trampas reversibles produce un aumento de la difusión aparente, resultados que no pueden explicarse con la teoría de difusión en presencia de trampas presentada en la sección 2.3. Dichos autores atribuyen este incremento de la difusión al incremento del área efectiva aparente como consecuencia de las deformaciones realizadas, las que alcanzan reducciones de área de hasta el 32%.

4.2.2.4. Permeabilidad de hidrógeno

El coeficiente de permeabilidad, Φ (ec. 3.143), se define como el flujo de permeación para una carga de hidrógeno gaseoso a 1 bar. Este coeficiente ha mostrado ser constante en un amplio rango de temperatura (200 a 1000°C) y presión de hidrógeno gaseoso (0,25 a 300 atm) (resumidas en la referencia [57]).

El coeficiente de permeabilidad (Φ) se calculó a partir de la variación de los flujos de hidrógeno en estado estacionarios obtenidos a 30, 50 y 70°C con H_2 a 1 bar para los siguientes aceros: 1Cr-0,7Mo (acero C, σ_{YS} : 103 ksi, 129 ksi, 3% ϵ , 6% ϵ , 1Cr-0,7Mo-0,11Ni-0,13Cu (acero D, σ_{YS} : 131 ksi) y 1Cr-0,7Mo-0,5Ni (acero F, σ_{YS} : 144 ksi); 1Cr-0,7Mo-0,5W-0,04V (acero G, σ_{YS} : 84 y 132 ksi). Los valores obtenidos en función de la inversa de la temperatura junto con las regresiones de Arrhenius se muestran en la Figura 4.41. Información detallada de la permeabilidad se muestra en la Tabla 4.17.

El coeficiente de permeabilidad fue similar para los aceros ensayados en diversas condiciones de revenido, resultando además comparable al valor obtenido en las muestras deformadas y solamente entre un 30% y un 40% menor que al del hierro puro recocido y deformado [19, 57, 58]; lo que indicaría que la difusión es el factor que gobierna la permeabilidad de los aceros analizados [****]. Este hecho está de acuerdo con los estudios de Grabke y Riecke [19] que indican un mayor efecto del Si, Ni y Cr en la difusión que en la permeabilidad de las aleaciones ferrosas.

El aumento de Φ con la temperatura es producto del aumento del flujo de permeación, mostrado cualitativamente en la Figura 4.42 para el acero 1Cr-0,7Mo (C, σ_{YS} : 103 ksi). En el caso del hierro, Φ y el coeficiente de Sieverts tienen el mismo comportamiento con la temperatura. El aumento del coeficiente de Sieverts con la temperatura es indicativo de un proceso de disolución endotérmica para el hidrógeno.

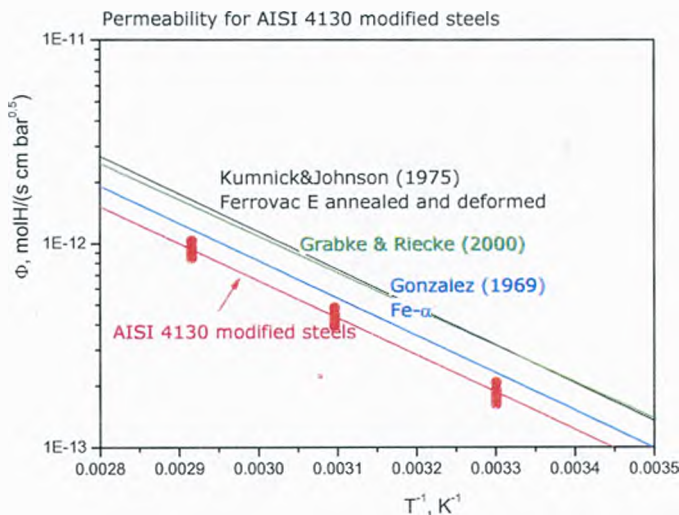


Figura 4.41. Permeabilidad de hidrógeno, Φ , para los aceros 1Cr-0,7Mo (revenido y deformado al 3% y 6%), 1Cr-0,7Mo-0,11Ni-0,13Cu (revenido) y 1Cr-0,7Mo-0,5Ni (revenido).

[****] Utilizando la definición de hidrógeno difusible (ec. 3.141), se puede demostrar que este coeficiente es el producto del coeficiente de difusión por la solubilidad aparente de hidrógeno.

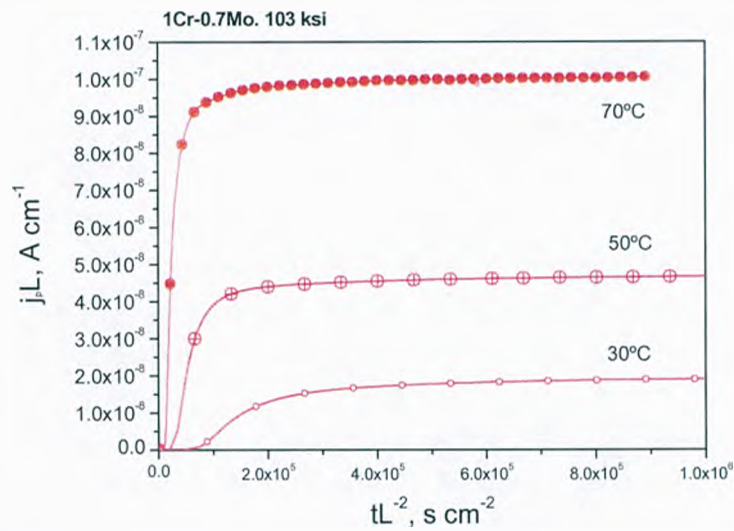


Figura 4.42. Densidad de corriente de permeación obtenida con carga gaseosa a 1 bar y a 30, 50 y 70°C (acero 1Cr-0,7Mo (C), 103 ksi).

Material	σ_{YS} , ksi	E_{Φ} kJmol ⁻¹	Φ_0 , mol H s ⁻¹ cm ⁻¹ bar ^{-0,5}	Φ (30°C) mol H s ⁻¹ cm ⁻¹ bar ^{-0,5}
Fe 99,995% recocido	--	35,2 [57]	2,66 10 ⁻⁷	2,29 10 ⁻¹³
		34,9 [19]	2,57 10 ⁻⁷	2,49 10 ⁻¹³
		35,6 [58]	4,31 10 ⁻⁷	3,22 10 ⁻¹³
1Cr-0,7Mo (C)	75,4	35,1±0,1	2,13 10 ⁻⁷	1,94 10 ⁻¹³ (0,72)
1Cr-0,7Mo (C)	103	34,7±0,2	1,95 10 ⁻⁷	2,07 10 ⁻¹³ (0,78)
1Cr-0,7Mo (C)	129	35,4±0,7	2,02 10 ⁻⁷	1,67 10 ⁻¹³ (0,62)
1Cr-0,7Mo (C) +3%ε	114,1	35,7±0,3	2,65 10 ⁻⁷	1,84 10 ⁻¹³ (0,69)
1Cr-0,7Mo+6% ε	128,9	33,8±0,2	1,24 10 ⁻⁷	1,86 10 ⁻¹³ (0,70)
1Cr-0,7Mo-0,11Ni-0,13Cu (D)	131	34,9±0,2	1,73 10 ⁻⁷	1,68 10 ⁻¹³ (0,63)
1Cr-0,7Mo-0,04V (E)	135,4	35,7±0,4	2,74 10 ⁻⁷	1,91 10 ⁻¹³ (0,72)
1Cr-0,7Mo-0,5Ni (F)	144	35,4±0,5	2, 17 10 ⁻⁷	1,69 10 ⁻¹³ (0,64)
1Cr-0,7Mo-0,5W-0,04V (G)	82	34,2±0,6	1,36 10 ⁻⁷	1,74 10 ⁻¹³ (0,65)
1Cr-0,7Mo-0,5W-0,04V (G)	132	34,3±0,1	1,44 10 ⁻⁷	1,80 10 ⁻¹³ (0,68)

Tabla 4.17. Término exponencial (E_{Φ}) y pre-exponencial (Φ_0) para el coeficiente de

permeabilidad de los aceros ensayados expresado como: $\Phi = \Phi_0 \exp(-E_\Phi / RT)$. Se incluye la permeabilidad obtenida a 30°C y referencias para la permeabilidad del hierro puro. Entre paréntesis se indica la permeabilidad respecto del hierro puro; usándose el promedio de los tres valores informados: $2,66 \cdot 10^{-13} \text{ mol H s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ bar}^{-0.5}$.

4.2.3. Transporte de hidrógeno con cargas a potencial de corrosión en solución NACE

4.2.3.1. Difusión y energía de activación en medio NACE

Los transitorios de permeación obtenidos en medio NACE resultaron de tipo Fickianos como se muestra en la Figura 4.43.

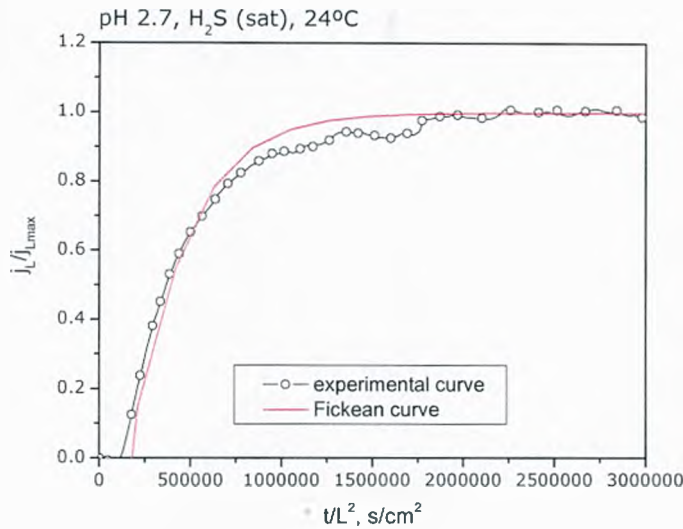


Figura 4.43. Transitorio de permeación obtenido en solución NACE al potencial de corrosión, pH 2,7 saturada con 1 bar de ácido sulfhídrico.

Los coeficientes de difusión de hidrógeno obtenidos para el acero 1Cr-0,7Mo (103 ksi de tensión de fluencia) cargado en solución NACE A (pH 2,7) saturada con 0,1 y 1 bar de ácido sulfhídrico entre 10 y 60°C se presentan en la Figura 4.44 junto con los valores obtenidos para el mismo acero en carga gaseosa. Se incluyen además los valores obtenidos para la difusión de hidrógeno para el hierro puro recocido. Tal como se indica en la Figura 4.44, el aumento de temperatura produce un aumento del coeficiente de difusión aparente de hidrógeno. En la misma figura puede verse que los valores de coeficientes de difusión dependen del medio utilizado, siendo mayores al aumentar el contenido de ácido sulfhídrico en la solución (al menos para temperaturas menores que 50°C). A temperaturas mayores que 50°C se espera un comportamiento menos pronunciado del ácido sulfhídrico en los

coeficientes de difusión ya que la cantidad de ácido sulfhídrico disuelto disminuye considerablemente. La mayor velocidad de difusión en medios sulfhídricos puede explicarse considerando un mayor grado de saturación de trampas como consecuencia del mayor contenido de hidrógeno introducido en el acero al usar estas soluciones.

El incremento de la concentración de hidrógeno en soluciones NACE al potencial de corrosión puede cuantificarse a partir del concepto de *actividad* de hidrógeno (más detalles de este concepto se dan en la sección 3.7, pág. 94). La actividad de hidrógeno se define como una *fugacidad equivalente* de hidrógeno gaseoso en equilibrio con la muestra en estudio que produzca una absorción de hidrógeno equivalente a la encontrada en el medio NACE. La actividad de hidrógeno para la solución NACE con y sin saturación de sulfhídrico se muestra en la Figura 4.45: a pH 2,7 y 0,1 bar de H₂S la actividad media es 156 veces mayor que para la carga gaseosa; y al saturar con 1 bar H₂S es del orden de 450 veces mayor que en carga gaseosa.

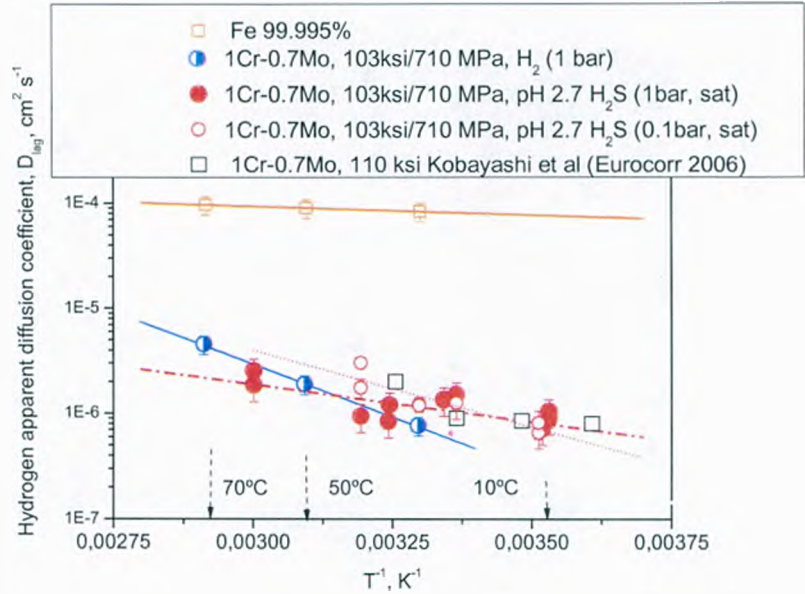


Figura 4.44. Coeficiente de difusión de hidrógeno vs. la inversa de la temperatura para materiales templados y revenidos obtenidos con carga gaseosa y a potencial de corrosión en solución NACE A (H₂S, saturada a 0,1 y 1 bar; pH 2,7). Se incluyen los valores obtenidos para Fe puro y los valores obtenidos por Kobayashi et al. [63].

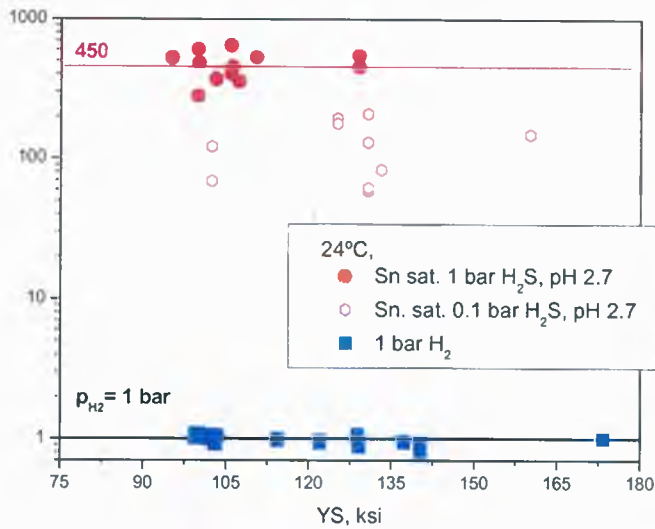


Figura 4.45. Actividad de hidrógeno relativa obtenida a 24°C en solución NACE saturada con 0,1 y 1 bar de sulfhídrico (acero 1Cr-0,7Mo).

Usando una relación de Arrhenius se calculó la energía de activación para la difusión en soluciones NACE saturadas con 0,1 y 1 bar de ácido sulfhídrico. Los valores se muestran en la Tabla 4.18. La menor energía de activación se obtuvo para la solución saturada con 1 bar de H₂S: $(13,6 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$ para el acero 1Cr-0,7Mo de 103 ksi, similar a los $20,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtenidos por Kobayashi et al. [63] para el mismo tipo de material con 110 ksi de fluencia en la misma solución. Al disminuir la presión de H₂S de la solución a 0,1 bar la energía de activación obtenida fue de $(27,9 \pm 7,5) \text{ kJ mol}^{-1}$. Estos valores son menores que los obtenidos para carga gaseosa presentados en la Tabla 4.14. El hecho de que la energía de activación es menor en soluciones con mayor actividad de hidrógeno puede provenir de dos efectos diferentes o de la conjunción de los mismos.

Por un lado, considerando la teoría de Oriani [59] el aumento de la *actividad de hidrógeno* implicaría el aumento de los coeficientes de difusión aparentes ^[555] y la disminución de la energía de interacción media para la difusión como consecuencia del mayor grado de saturación de trampas de hidrógeno. Si bien la energía de activación para la difusión disminuye en presencia de ácido sulfhídrico, la difusión es significativamente menor que la del Fe puro por lo que no puede suponerse que las trampas se han saturado completamente.

Por otro lado, la inserción de hidrógeno en medio sulfhídrico ha alterado el balance de las *reacciones electroquímicas* que generan el hidrógeno. Como se mencionó en las secciones 4.1.3.2 y 4.1.4 (pág. 126), el ácido sulfhídrico generaría un camino alternativo para el ingreso de hidrógeno, por lo que el flujo de permeación en la superficie de entrada contendría dos términos: el debido a la reducción de protón y el atribuido a la reacción con ácido sulfhídrico, matemáticamente:

^[555] Para los ensayos de permeación a potencial de corrosión en medios NACE se evalúa un segundo transitorio de permeación.

$$\frac{d(\text{FeH}_{\text{ads}})}{dt} = J_1 - J_2 - 2J_3 - J_4^{\text{ind}} \quad (4.187),$$

$$\frac{d(\text{Fe} - \text{SH}_3^*)}{dt} = J_1^{\text{H}_2\text{S}} - J_4^{\text{H}_2\text{S}} - J_3^{\text{H}_2\text{S}} \quad (4.188),$$

donde $J_1^{\text{H}_2\text{S}}$, $J_4^{\text{H}_2\text{S}}$ y $J_3^{\text{H}_2\text{S}}$ son los flujos debido a la electroadsorción de ácido sulfhídrico, de permeación y recombinación en presencia de ácido sulfhídrico respectivamente.

Por otra parte, el balance de flujo de permeación a la entrada de la membrana tendría una contribución debida a la reacción de inserción directa, otra a la indirecta y el tercero debida a la inserción a través del ácido sulfhídrico; matemáticamente:

$$J_4(0, t) = J_4^{\text{ind}} + J_4^{\text{dir}} + J_4^{\text{H}_2\text{S}} \quad (4.189).$$

En estado estacionario, la variación de la concentración de hidrógeno absorbido es nula por lo que el flujo de entrada y salida de la membrana son equivalentes:

$$J_4(0, t) = J_4^{\text{ind}} + J_4^{\text{dir}} + J_4^{\text{H}_2\text{S}} = J_L \quad (4.190).$$

Utilizando la ley de Fick, el coeficiente de difusión aparente puede escribirse como:

$$D_{\text{lag}} = \frac{(J_4^{\text{ind}} + J_4^{\text{dir}} + J_4^{\text{H}_2\text{S}})_{\text{ss}}}{c_0 / L} \quad (4.191a).$$

La ecuación precedente puede escribirse también como:

$$D_{\text{lag}} = \frac{(J_1 - J_2 - 2J_3 + J_4^{\text{dir}} + J_1^{\text{H}_2\text{S}} - J_3^{\text{H}_2\text{S}})_{\text{ss}}}{c_0 / L} \quad (4.191b),$$

asumiendo estado estacionario en las ec.4.187 y 4.188. En otras palabras, tanto variaciones de las reacciones que producen el hidrógeno como cambios de concentración de hidrógeno absorbido modificarán D_{lag} . De forma general, la ec. 4.191b puede expresarse como:

$$D_{\text{lag}} = \frac{(\sum J_{\text{surface}})_{\text{ss}}}{c_0 / L} \quad (4.191c),$$

donde $\sum J_{\text{surface}}$ representan los flujos de generación y recombinación de hidrógeno. Asumiendo una relación de Arrhenius para cada uno de los componentes se obtiene la

variación de D_{lag} con la temperatura según:

$$\frac{dD_{lag}}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{\sum J_{surface}}{c_o / L} \right) \tag{4.192a},$$

la que puede escribirse como asumiendo dependencias de Arrhenius para cada uno de los componentes:

$$\frac{d \ln D_{lag}}{d(1/T)} = \left(\frac{E_{surface} - \bar{E}_{sol}}{R} \right) \tag{4.192b},$$

donde $E_{surface}$ y $\bar{E}_{sol}$ representan energías medias de activación para la generación y recombinación de hidrógenon y la solubilidad del hidrógeno respectivamente.

Esta última ecuación muestra la dependencia explícita del coeficiente de difusión aparente con la temperatura en donde se identifican dos tipos de contribuciones, una debida a los flujos de reacción que generan el hidrógeno absorbido (incluyendo la electroadsorción y la recombinación) y otra intrínseca del metal como es la solubilidad. Debido a que el aumento de flujo de permeación en presencia de ácido sulfhídrico es el resultado de una nueva forma de inserción de hidrógeno se espera una nueva dependencia del coeficiente de difusión aparente con la temperatura, tal como la mostrada en la Figura 4.44 y en la Tabla 4.18.

Medio de ensayo	Energía medias de activación para la difusión de hidrógeno, kJ mol^{-1}
1 bar de H_2	$34,9 \pm 4,7$ [****]
Potencial de corrosión pH 2,7 saturada con 0,1 bar de H_2S	$27,9 \pm 7,5$
Potencial de corrosión pH 2,7 saturada con un 1 bar de H_2S	$13,6 \pm 6,0$

Tabla 4.18. Energías medias de activación para la difusión de hidrógeno en acero 1Cr-0,7Mo (103 ksi) cargado con distintos medios de ensayo.

[****] Es el valor promedio encontrado en las muestras con distintas tensiones de fluencia incluidas las muestras deformadas.

4.2.3.2. Efecto del pH y la presión parcial de H₂S en la permeación de hidrógeno

Los coeficientes de difusión de hidrógeno obtenidos para el acero 1Cr-0,7Mo con tensiones de fluencia 103 y 129 ksi en distintas condiciones de pH y presión de ácido sulfhídrico se muestran en la Tabla 4.19. Una reducción de la tensión de fluencia de 26 ksi aumenta (en promedio) el coeficiente de difusión 2,7 veces; lo que está de acuerdo con la reducción del número de dislocaciones al disminuir la fluencia del acero, presentado en las secciones anteriores.

σ_{YS}	pH	pH ₂ S, bar	$D_{lag}, \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$\bar{D}_{lag}, \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
103	2,7	0,03	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$(1,15 \pm 0,34)$
	2,7	0,10	$1,25 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
	5,0	0,10	$0,68 \cdot 10^{-6}$	
	2,7	1,00	$1,49 \cdot 10^{-6}$	
129	3,5	0,07	$0,52 \cdot 10^{-6}$	$(0,43 \pm 0,06)$
	3,5	0,10	$0,44 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
	5,0	0,10	$0,40 \cdot 10^{-6}$	
	2,7	1,00	$0,36 \cdot 10^{-6}$	

Tabla 4.19. Coeficiente de permeación de hidrógeno obtenido a potencial de corrosión en soluciones NACE a 24°C. Acero 1Cr-0,7Mo (C).

Como se muestra en la Figura 4.46, el aumento del pH y la disminución de la presión de ácido sulfhídrico disminuyen el flujo de permeación. El efecto del pH en la disminución del flujo de permeación parece estar relacionado además con la concentración de acético/acetato de la solución [****] ya que la disminución de pH de la solución de 5 a 2,7 (la reducción de la concentración de protón en 1/200 implicó una reducción de 5 veces del flujo de permeación) tiene un impacto diferente que la reducción de 5 a 3,5 (un incremento de 32 veces en la concentración de protón condujo a un incremento de 1,5 veces del flujo de permeación). La densidad de corriente de permeación en estado estacionario ($j_{L\max} L$) para los distintos pH y concentraciones de ácido sulfhídrico disuelto ensayados, se muestra en la Figura 4.47; observándose la siguiente dependencia cuando la presión parcial de ácido sulfhídrico fue de 0,1 bar:

$$j_{L\max} L \propto ((H^+) (H_2S))^{0,196 \pm 0,008}$$

(4.193)

[****] La concentración de ácido acético en la solución de pH 3,5 es 5 veces mayor que la de pH 2,7; conteniendo la primera acetato de sodio. Para más detalles revisar la sección 3.7.2.

Esta dependencia del flujo de permeación ($J_{L\max}$) en soluciones NACE saturadas con ácido sulfhídrico fue observada por otros autores [****]:

$$\begin{array}{lll} J_{L\max} \propto (H^+)^{0.25} (pH_2S)^{0.15} & \text{Duval et al. [20]} & (4.194), \\ J_{L\max} \propto (H^+)^{0.17} (pH_2S)^{0.25} & \text{Kittel et al. [60]} & (4.195), \\ J_{L\max} \propto ((H^+) (pH_2S))^{0.25} & \text{Asahi et al. [61]} & (4.196), \\ J_{L\max} L \propto \frac{1}{pH^b} [§§§§§] & \text{Vera et al. [62]} & (4.197), \end{array}$$

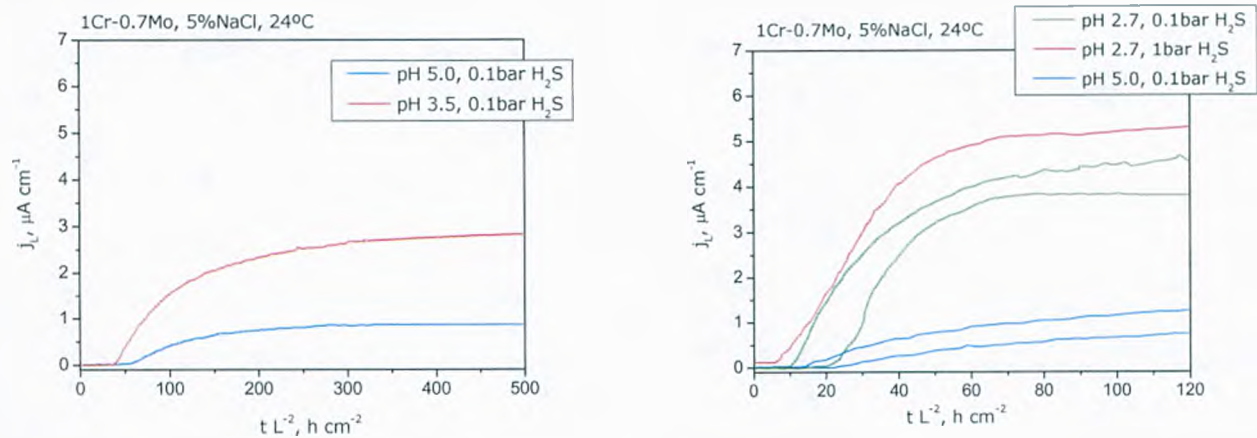
resultando similar a la dependencia de la corriente de corrosión con las mismas variables. El mismo tipo de dependencia del pH y de la presión o concentración de ácido sulfhídrico con las corrientes de permeación se debe a que en los ensayos a potencial de corrosión la absorción de hidrógeno ocurre a expensas de la corrosión del acero de estudio.

La vinculación de los $j_{L\max} L$ con el pH y la cantidad de ácido sulfhídrico disuelto, la que a su vez está relacionada con la presión parcial de ácido sulfhídrico, permite calcular la permeabilidad equivalente de hidrógeno (ec.3.145, pág. 96), y por lo tanto, estimar la severidad de las soluciones NACE para distintas temperaturas. El aumento de permeabilidad en medio NACE es consecuencia del aumento de la actividad de hidrógeno producida por el ácido sulfhídrico. En la Figura 4.48 se muestra la permeabilidad de hidrógeno para un AISI 4130 en soluciones NACE junto con la permeabilidad obtenida para ese mismo acero cargado con hidrógeno gaseoso a 1 bar y la obtenida para el hierro puro, presentada en la sección 4.2.2.4 (pág. 152). La permeabilidad de hidrógeno en soluciones NACE presenta una menor dependencia con la temperatura que la observada con carga gaseosa con hidrógeno; más aún, el incremento de temperatura produce una disminución de la permeabilidad de hidrógeno en soluciones NACE. Esta disminución de permeabilidad con el aumento de la temperatura está de acuerdo con la disminución de la concentración de ácido sulfhídrico y por lo tanto una disminución de la severidad del medio.

El cálculo de permeabilidad en soluciones NACE permiten también estimar la severidad del medio para distintos pH y presiones parciales de ácidos sulfhídrico. De acuerdo con las aproximaciones utilizadas, la carga con hidrógeno gaseoso a 1 bar de presión y a 127°C tendría una severidad similar a la obtenida con una solución de pH 4 saturada con 0,07 bar de ácido sulfhídrico a la misma temperatura.

[****] Esta dependencia se informa para presiones de ácido sulfhídrico siempre menores a 1 bar.

§§§§§ Para una concentración de ácido sulfhídrico constante.



a) Efecto del pH, $\sigma_{YS} : 129\ ksi$.

b) Efecto del pH y la presión parcial de H_2S , $\sigma_{YS} : 103\ ksi$.

Figura 4.46. Densidad de corriente de permeación vs. tiempo normalizado para el acero 1Cr-0,7Mo (C) ensayado a potencial de corrosión a 24°C.

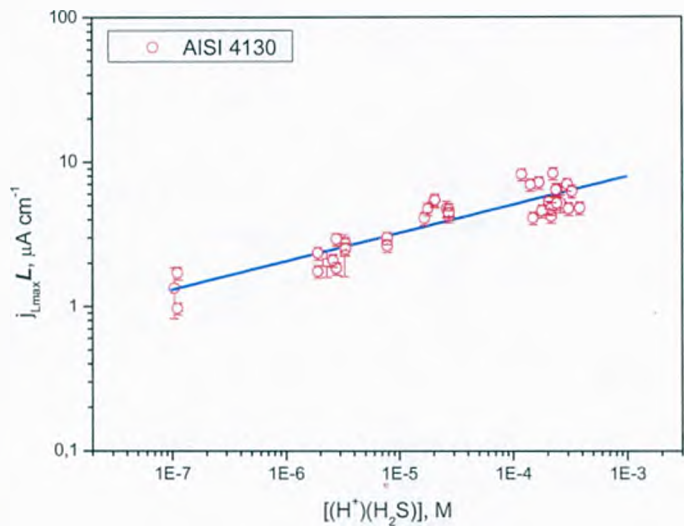


Figura 4.47. Densidad de corriente de permeación ($j_{Lmax}L$) vs. el producto de la concentración de protón y la de ácido sulfhídrico disuelto en la solución.

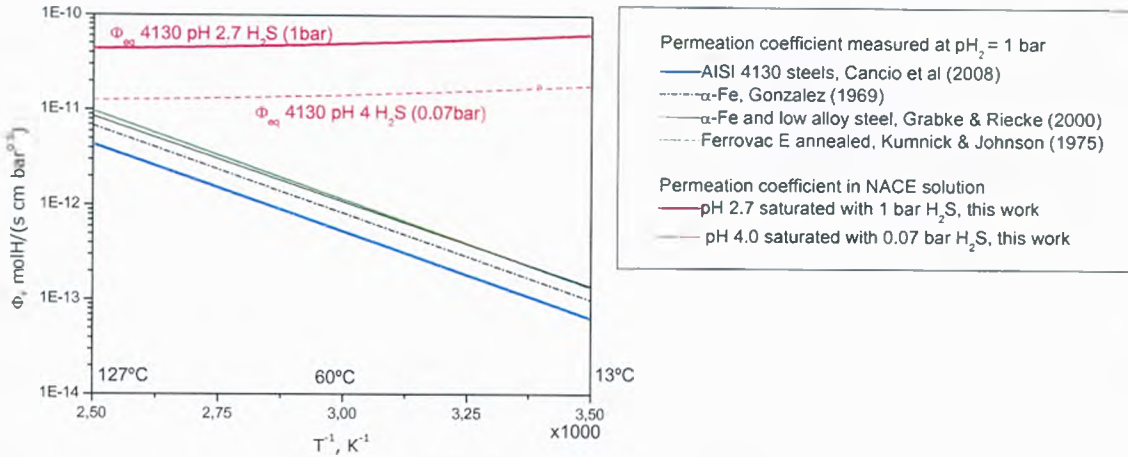


Figura 4.48. Permeabilidad equivalente de hidrógeno (ec.3.145) en soluciones NACE del acero 1Cr-0,7Mo calculada a partir de las densidad de corriente de permeación obtenida en la Figura 4.47 en función de la inversa de la temperatura absoluta. Se incluyen la permeabilidad obtenida para el mismo acero con carga de hidrógeno gaseoso a 1 bar y los valores obtenidos para el hierro puro de bibliografía.

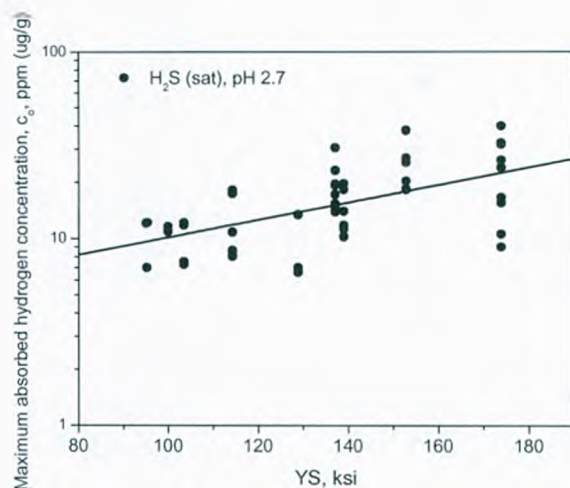
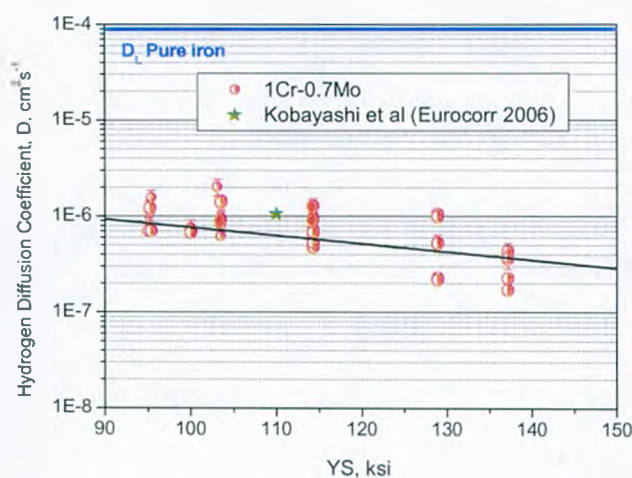
4.2.3.3. Efecto de las dislocaciones en muestras revenidas y deformadas

En la sección 4.2.2.3 se ha visto que en los aceros de baja aleación, la fluencia está determinada por el número de dislocaciones que es a su vez es función del tratamiento térmico realizado. Al igual que en los ensayos con carga gaseosa de hidrógeno, se observó una disminución del coeficiente de difusión de hidrógeno con el aumento de la tensión de fluencia para aceros del tipo 1Cr-0,7Mo cargados a potencial de corrosión en solución NACE A (H_2S saturada a 1 bar, pH 2,7). Los resultados obtenidos en este medio junto con el informado por Kobayashi et al. [63] para el mismo tipo de acero se muestran en la Figura 4.49a. La disminución de la difusividad aparente produjo un aumento en la cantidad de hidrógeno absorbido, mostrado en la Figura 4.49b.

La disminución de la difusividad aparente también se evidenció en las muestras levemente deformadas del acero 1Cr-0,7Mo: a mayor deformación, mayor t_{lag} y consecuentemente menor coeficiente de difusión, como se muestra en Figura 4.50a. Dicha disminución de la difusividad condujo a un aumento de la solubilidad aparente de hidrógeno, mostrado en la Figura 4.50b para los distintos medios utilizados. En soluciones NACE, la cantidad de hidrógeno absorbido aumenta hasta 400 veces respecto de la obtenida en carga gaseosa; lo que está de acuerdo con la diferencia de actividad de hidrógeno presentado en la Figura 4.45. Mientras que para el caso de carga gaseosa con 1 bar de hidrógeno c_0 fue del orden de las 0,01-0,05 ppm, con solución de pH 2,7 saturada con H_2S a 1 bar fue de 5 a 22 ppm (hasta densidades de $4,5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$). Para cargas a potencial de corrosión con presiones de ácido

sulfhídrico de 0,1 bar se obtuvieron valores levemente menores a los obtenidos con 1 bar de ácido sulfhídrico. La cantidad de hidrógeno absorbido mostró una saturación, dependiendo del medio de ensayo utilizado.

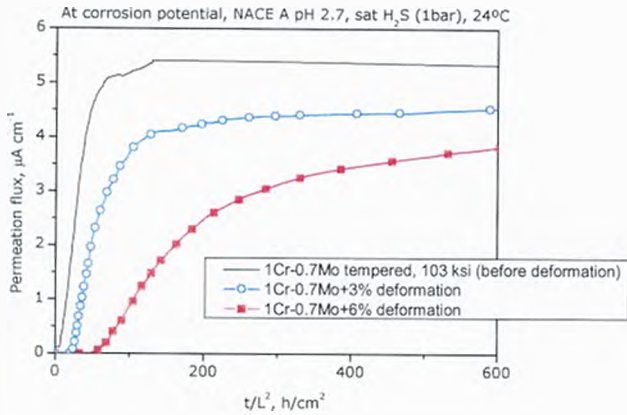
En otras palabras, tanto el medio como la densidad de dislocaciones del acero (las de borde y las de hélice) aumentan la solubilidad de hidrógeno aparente. El efecto de las dislocaciones sobre la solubilidad es consecuencia de: a) el aumento de número de trampas y b) la tensión interna que dichas trampas generan en la red cristalina. Este último hecho pone de manifiesto que la energía de interacción de la dislocación con el hidrógeno será variable dependiendo de la posición del átomo de hidrógeno respecto de la dislocación, aumentando hacia el centro de la misma. Considerando que la tensión que puede soportar una red cristalina está acotada (condición necesaria para mantener su cohesión), es evidente que el incremento del número de dislocaciones (consecuencia de menores temperaturas/tiempos de revenido o la presencia de deformación) implicará mayores tensiones intrínsecas en la red y por lo tanto requerirá de menores tensiones externas (o aplicadas) para su decohesión. Es en este sentido que puede explicarse la mayor susceptibilidad intrínseca de los aceros de mayor fluencia a la fragilización por hidrógeno. Por último cabe mencionar que la cantidad de hidrógeno asociada a dislocaciones es limitada y que posee un valor máximo, el cual depende del medio utilizado. Más aún, como la cantidad de dislocaciones está limitada en el acero, la cantidad de hidrógeno asociada a ellas también lo está.



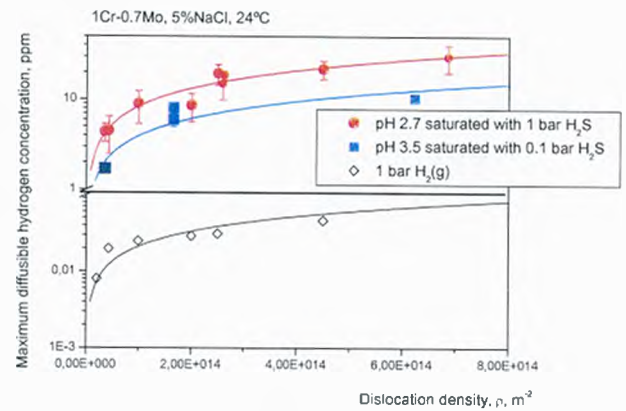
a) Coeficiente de difusión de hidrógeno vs. tensión de fluencia a potencial de corrosión en soluciones NACE (5%NaCl+0,5%HAcO+H₂S sat 1bar)

b) Máxima concentración de hidrógeno difusible (ppm) vs. tensión de fluencia usando distintos medios para la carga de hidrógeno.

Figura 4.49. Efecto de la tensión de fluencia/dislocaciones en la difusión y absorción de hidrógeno a 24°C para aceros 1Cr-0,7Mo revenidos.



a) Flujo de permeación en función de la deformación



b) Concentración de hidrógeno difusible (se incluyen los datos obtenidos con hidrógeno gaseoso reportados en Figura 4.40).

Figura 4.50. Características de transporte de hidrógeno en muestras deformadas (3%, 6%) del acero 1Cr-0,7Mo.

4.2.4. Discusión

Uno de los modelos más utilizados para el análisis del tipo y número de trampas de hidrógeno es el de Oriani; el cual asume equilibrio local entre el hidrógeno en los sitios intersticiales y en las trampas. Como se mencionó en la sección 2.3.2, la difusión aparente es función del tipo y grado de saturación de las trampas presentes, permitiendo establecer comparaciones entre distintos aceros para una misma condición de carga; explicando además la dependencia de la difusión aparente con la temperatura. Al aumentar el número de trampas y su energía de activación disminuirá la difusión aparente; mientras que a mayor grado de saturación la difusión aumentará (ec. 2.53, pág. 41) y su energía de activación tenderá a la obtenida en ausencia de trampas (ec. 2.54, pág. 41); lo que está de acuerdo con los resultados presentados en la sección 4.2.3.1.

Si bien la idea de trampa como agente de retardo de la difusión es conceptualmente sencilla, el problema reside en diferenciar tipo y número de trampas; ya que muchas veces la misma presencia de trampas de mayor energía, como precipitados y dislocaciones, genera trampas reversibles por dilatación de la red cristalina circundante; pudiendo resultar estas últimas mucho más importantes que la presencia de la trampa (o discontinuidad) en sí misma. Este tema fue abordado en un estudio reciente de Grabke y Riecke [19]; quienes asocian trampas de alta energía en aceros (siempre menores a $60\ kJ\ mol^{-1}$) y aleaciones ferrosas a las interfaces asociadas a carburos y dislocaciones y a los sitios intersticiales extendidos en la presencia de dichas fases o discontinuidades; más que a la partícula o discontinuidad en sí misma. Dichos autores consideran que la energía de interacción de los TiC o carburos microaleados debieran ser menor a $60\ kJ\ mol^{-1}$ (habitualmente se asignan energías mayores

a estos carburos, ver Tabla 2.1, capítulo 2). Aún en el caso de existir trampas con energías de interacción de 51 a 58 kJ mol⁻¹ sus fracciones volumétricas son 100 veces menores que la de las trampas reversibles (<30 10⁻⁸ mol cm⁻³) limitando su efecto. En otras palabras, el transporte del hidrógeno en aceros de baja aleación estaría gobernado por las trampas reversibles con energías de interacción menores a 60 kJ mol⁻¹; lo que está de acuerdo con lo observado en esta tesis. Boellinghaus et al. [64] reportan solamente la presencia de trampas reversibles en aceros 13Cr supermartensíticos en estado templado y templado y revenido.

En particular, en la secciones 4.2.2.3 y 4.2.3.1 se ha mostrado el efecto de las dislocaciones en el transporte y solubilidad del hidrógeno: su aumento conduce a una disminución de la difusión y a un incremento de la solubilidad aparente; manteniéndose relativamente constante la energía media de interacción en los aceros del tipo AISI 4130. El efecto de las dislocaciones en la solubilidad sería consecuencia tanto del aumento en el número de trampas como del aumento de las pseudo macro tensiones (distorsiones localizadas) que generan en la red cristalina circundante (sección 4.2.1). Si bien el efecto de las dislocaciones sobre el transporte y la solubilidad de hidrógeno es de origen doble: el primero debido a la presencia de la discontinuidad en sí misma y el segundo debido a la distorsión que genera en la red cristalina; a partir de los ensayos realizados sólo es posible inferir un valor promedio de energía de interacción el cual ponderará ambas contribuciones; pudiendo generarse además un gradiente continuo de energías. En la literatura existen numerosos valores para la interacción del hidrógeno con las dislocaciones: Kumnick y Johnson [58] informan, a partir de permeación de hidrógeno, un valor de (59,9±4,6) kJ mol⁻¹ para hierro altamente deformado; Besenbacher et al. [65] reportan 80 kJ mol⁻¹ obtenidos a partir de implantación de iones en hierro con defectos; y Myers et al. [55] calculan un valor de 48,2 kJ mol⁻¹ para la interacción defecto-deuterio en hierro a partir de experimentos de desorción de hidrógeno. Por su parte Oriani [59] infiere 27,2 kJ mol⁻¹ para los múltiples sitios de atrape en acero incluyendo dislocaciones, interfases y microfisuras a partir de experiencias de absorción, permeación y desgasado; siendo uno de los valores más identificados con las dislocaciones. Cálculos recientes [54] indican gradientes continuos de energías de interacción que oscilan entre 12 y 42 kJ mol⁻¹ para el núcleo de la dislocación en hierro. Takasawa et al. [66] reportan energías de atrape del hidrógeno luego de la deformación en un acero 0,42C-0,8Mn-1,82Ni-0,86Mo-0,25Mo entre 24 y 50 kJ mol⁻¹.

Si bien en esta tesis no se realizó un estudio sistemático de la distribución de carburos para las distintas condiciones de revenido en las que se determinó la densidad de dislocaciones, puede realizarse una estimación rápida del efecto del carbono en la difusión aparente usando la ec. 2.53 (pág. 41). Asumiendo que el carbono está precipitado en todos los casos (fracción atómica sería del 1%), y que los carburos de Fe son trampas mixtas con energía de interacción de 68,3-78 kJ mol⁻¹ (Tabla 2.1, pág. 25), el cambio de difusividad aparente sería mucho menor que la obtenida. El hecho de no haberse detectado cambios entre el primero y segundo transitorio de permeación, indica que no resulta viable considerar a los carburos de hierro como trampas de la mencionada energía. El mismo tipo de razonamiento aplicaría para los carburos microaleados a los que se les asigna una energía de interacción todavía

mayor que para los carburos de hierro.

En base a las consideraciones mencionadas y a los resultados presentados en la sección 4.2 resulta evidente que en los aceros del tipo AISI 4130 estudiados, las principales trampas de hidrógeno son de tipo reversible y con energías de interacción menor a $50\text{-}60\text{ kJ mol}^{-1}$. En este contexto es que se plantea el cálculo de la energía de interacción media en los aceros C, D, E, F y G estudiados.

Para dicho cálculo se consideró una dependencia de Arrhenius para el coeficiente de difusión y la presencia de varias trampas de hidrógeno que afectan la difusión a partir de una generalización de la ecuación de Oriani (ec. 2.53, pág. 41). Asimismo se ha supuesto que la fracción de trampas ocupadas (θ_R) es baja; lo que es más probable al disminuir la actividad del medio. Los resultados del cálculo se compararán con las energías medias de energía de interacción obtenidos con carga gaseosa de hidrógeno, para el cual el grado de saturación de las trampas se mantiene bajo y por lo tanto permite detectar las trampas con mayor energía (o lo que es lo mismo, el mayor número de trampas presentes). Para el cálculo de energía media de activación de la difusión se consideró la siguiente relación:

$$\frac{dD}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{D_L}{1 + \sum_i \exp(-E_i/RT) N_{Ri}/N_I} \right) \quad (4.198),$$

donde la dependencia de Arrhenius para el coeficiente de difusión de la red en ausencia de defectos utilizada fue $D_L = 5,12 \cdot 10^{-4} \exp(-4,15 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$ [19][*****]. Se consideraron las dislocaciones, los carburos, las dislocaciones y los elementos sustitucionales de cada uno de los aceros estudiados para el cálculo de las energías de interacción individuales (E_i), presentados en la Tabla 4.20. Finalmente, los N_{Ri} utilizados en el cálculo y determinados a partir de la fracción volumétrica de los aceros se muestra en la Tabla 4.21 (sección 4.2.1). Las energías de atrape de los elementos sustitucionales se calcularon a partir de la diferencia de radios relativos del elemento considerado y el del hierro (Tabla 4.20). Para el carburo de hierro se tomó una energía similar a la media reportada para aceros de baja aleación [59]; mientras que para la energía de atrape de las dislocaciones se tomó un valor similar al reportado por Myers et al. [55] ($48,2\text{ kJ mol}^{-1}$). Finalmente para los carburos de Ti, Nb y Mo se tomaron valores intermedios a la de los elementos sustitucionales y las dislocaciones.

Las energías de interacción media con el hidrógeno obtenidas con la aproximación utilizada se presentan en la Tabla 4.22; mostrando un buen acuerdo con los datos obtenidos con carga gaseosa de hidrógeno.

[*****] Por tener una energía de activación próxima al valor medio y haber sido obtenida en carga gaseosa con baja actividad de hidrógeno.

El hecho de que el acuerdo entre los valores calculados usando la aproximación de trampa reversible (sustitucionales, carburos y dislocaciones) y el obtenido sea bueno, refuerza la idea de que la interacción más importante con el hidrógeno en los aceros del tipo AISI 4130 es de tipo reversible, vinculándose además con la distorsión que genera la trampa en la red cristalina y no necesariamente con la interfase trampa/matriz en sí misma. Más aún implica que para asociar una trampa de hidrógeno con los componentes microestructurales presentes en los aceros del tipo AISI 4130 estudiados en esta tesis, la energía de interacción de la cementita, los carbonitruros microaleados y las dislocaciones deben ser menores 60 kJ mol^{-1} para que los coeficientes de difusión y la energía media de atrape calculadas con la aproximación de Oriani sean similares a los medidos.

Componente microestructural	$E_T, \text{ kJ mol}^{-1}$
Dislocaciones	45,0
Carburo V	32,0
Carburo Ti	34,1
Carburo de Nb	34,6
Carburos de Fe	25,0
Cu	11,4
Ni	11,0
W	11,4
Mo	10,9
Mn	12,3
Cr	10,1
Si	9,2
Fe	6,0

Tabla 4.20. Energía de atrape para los elementos microestructurales usada para el cálculo de energía de interacción media con el hidrógeno.

Una de las causas de la discrepancia entre las energías de interacción individuales presentadas en la Tabla 4.20 y la recopilación bibliográfica de la Tabla 2.1 (pág. 25) se origina en que usualmente no se consideran todos los elementos microestructurales presentes en el acero para el cálculo de la energía de interacción. Por ejemplo, el agregado de elementos microaleantes modifica la tensión de fluencia y la densidad de dislocaciones en el acero, además de producir precipitación; por lo que asignar la energía media de trampas a la presencia de los carburos solamente sobreestima el valor de la misma. Grabke y Riecke [19] investigaron en particular la energía de interacción del TiC concluyendo que investiga este caso en particular, concluyendo que no solamente resulta improbable la interacción del hidrógeno con el TiC sino que su energía sería menor a los 90 kJ mol^{-1} [67, 68].

Componente	Acero C 75.4 ksi	Acero C 103 ksi	Acero C 129 ksi	Acero D 131 ksi	Acero E 135 ksi	Acero F 144 ksi	Acero G 84 ksi	Acero G 132 ksi
Dislocaciones	$1,66 \cdot 10^{-7}$	$3,49 \cdot 10^{-7}$	$8,11 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$5,52 \cdot 10^{-7}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-7}$
Carburo de Fe	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$
Cu	$6,24 \cdot 10^{-5}$	$6,24 \cdot 10^{-5}$	$6,24 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$8,79 \cdot 10^{-5}$	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$5,82 \cdot 10^{-5}$
Ni	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$9,43 \cdot 10^{-5}$	$7,16 \cdot 10^{-4}$	$9,45 \cdot 10^{-5}$	$9,45 \cdot 10^{-5}$
W	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$
Mo	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$6,53 \cdot 10^{-4}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$	$6,82 \cdot 10^{-4}$	$5,82 \cdot 10^{-4}$	$5,82 \cdot 10^{-4}$
Carburo V	$5,81 \cdot 10^{-6}$	$5,81 \cdot 10^{-6}$	$5,81 \cdot 10^{-6}$	$5,81 \cdot 10^{-6}$	$6,24 \cdot 10^{-5}$	$5,86 \cdot 10^{-6}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$
Carburo Ti	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$
Carburo Nb	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$
Mn	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$5,82 \cdot 10^{-4}$	$5,82 \cdot 10^{-4}$
Cr	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$
Si	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-4}$
Suma	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-3}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$6,39 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$
Fe	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$

Tabla 4.21. Concentraciones (mol cm^{-3}) de los componentes microestructurales de los aceros estudiados.

Para el cálculo se consideró que la cantidad de V, Nb y Ti correspondía a VC, NbC y TiC respectivamente. La cantidad de M_3C se calculó como $C = C_{\text{total}} - (\text{Ti} + \text{Nb} + \text{V})$.

$\overline{E}_D$	E-135 ksi	F-144 ksi	C-129ksi ksi	D-75ksi	D-130ksi	G-132ksi	G-84ksi
calculada	39,0	35,8	37,3	33,5	39,3	39,5	34,9
medida	40,4	43	34,9	33,8	42,2	40,6	35,5
Diferencia relativa, %	-3,4	-16,7	6,9	-0,9	-6,9	-2,7	-1,7

Tabla 4.22. Energías medias de activación para la difusión ($\overline{E}_D$) calculadas vs. energías medidas (kJ mol^{-1}). Se incluye la diferencia relativa con las energías medidas.

4.3. Resumen

La absorción de hidrógeno en hierro y sus aleaciones en medio ácido procede mediante el mecanismo directo e indirecto simultáneamente. En las condiciones experimentales ensayadas, el mecanismo es principalmente indirecto aún en presencia de ácido sulfhídrico.

Se planteó un mecanismo de inserción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico, producto de la fracción de ácido sulfhídrico adsorbido y de la concentración de protón, el cual resulta consistente con los resultados experimentales presentados. El ácido sulfhídrico generaría una nueva reacción de electroadsorción compitiendo por los mismos sitios de

adsorción que la reacción de Volmer.

Se ha establecido que las trampas reversibles son las que gobiernan la difusión de hidrógeno en aceros del tipo AISI 4130; y que para vincularse con el número y tipo de elementos microestructurales presentes deben tener energías menores a 60 kJ mol^{-1} . A partir del análisis microestructural y la energía de interacción con el hidrógeno se han identificado a las dislocaciones, la cementita, los carburos microaleados y el Cr, Cu, Ni, W, Mo, Mn, Si como elementos sustitucionales que contribuyen al retraso de la difusión en estos aceros. Estos aumentan la solubilidad de hidrógeno al mismo tiempo que disminuyen su coeficiente de difusión. Se ha visto que la energía de activación para la difusión en estos aceros no se modifica con pequeñas deformaciones (menores al 6%) y es dependiente de las reacciones que generan el hidrógeno. En todos los medios utilizados, la absorción de hidrógeno resultó sensible a la densidad de dislocaciones, siendo la saturación alcanzada dependiente del medio de carga utilizado. Debido a que el incremento en el número de dislocaciones implica no solamente un aumento del número de trampas sino un aumento de la tensión en la red cristalina (dado por la relación tensión deformación), ambos efectos aumentan la cantidad de hidrógeno absorbido.

4.4. Referencias

- [1] A. Pundt, R. Kirchheim, *Annu. Re. Mater. Res.* 36, 555 (2006).
- [2] G. J. Brug, A. L. G. van der Eeden, M. Sluyters-Rebach y J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem* 176, 275 (1984).
- [3] J'O M. Bockris, M. A. V. Devanathan, *ONR Technical Report 4*, ONR No. 551 (22) NR 036-028 (1962).
- [4] M. A. V. Devanathan, L Stachurski, *Proc. R. Soc. (London) A* 270, 90 (1962).
- [5] J. O'M. Brockis, J. Mc Breen, L. Nanis, *J. Electrochem. Soc.* 112, 1025 (1965).
- [6] G. Zheng, B. N. Popov, R. E White, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1), 154 (1995).
- [7] R. N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh, H. W. Pickering, *Corrosion* 46 (6), 460-468 (1990).
- [8] J. L. Dilliard, *Mèm. Sci. Rev. Mét.* 67, 767 (1970).
- [9] M. Isshiki, K. Igaki, *Proceedings JIMIS-2. Hydrogen in metals*, (1979) 205, Suppl. to Trans. Jap. Inst. Metals 21, (1980).
- [10] Hashimoto, R. M. Latanision, *Met. Trans.* 19 A, 2789 (1988).
- [11] H. Hagi, Y. Hashimi, *Trans. JIM* 28, 368 (1987).
- [12] C. Kato, H. J. Grabke, B. Egert, G. Panzner, *Corros. Sci.* 24, 591 (1984).
- [13] N. R. Quick, H. H. Johnson, *Acta Metall.* 26, 903 (1978).
- [14] J. Völk, G. Alefeld in *Topics in Applied Physics* 28, *Hydrogen in Metals I: Basic properties*, G. Alefeld, J Völk, eds., Springer, Berlin, p. 321 (1978).
- [15] M. Nagano, Y. Hayashi, N. Otan, M. Isshiki, K. Igaki, *Scripta Metall.* 16, 973 (1982).
- [16] K. Kiuchi, R. B. McLellan, *Acta Metall.* 31, 961 (1983).
- [17] E. Riecke, K. Bohnenkamp., *Z. Metallkde.* 75, 76 (1984).
- [18] H. Hagi, Y. Hayashi, *Trans. JIM* 28, 368 (1987).

- [19] H. J. Grabke, E. Riecke, *Mater. Tehnol.* 34 (4), 331 (2000).
- [20] S. Duval, R. Antaño-Lopez, C. Scomparin, M. Jerome, F. Ropital, *Corrosion 2004*, Paper No. 04740, NACE (2004).
- [21] M. J. Cancio, T. E. Perez, J. R. Collet Lacoste, *Eurocorr 2007*, Freiburg, Germany (2007).
- [22] M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowski, *Bull. Acad. Pol. Scie. Cl. III* 2, 73 (1954).
- [23] T. P. Radhakrisnan, L. L. Sheir, *Electrochimica Acta*, 11, 1007 (1966).
- [24] W. Bolmer, *Corrosion* 21, 69 (1965).
- [25] Z. A. Iofa, F. L. Klam, *Zashchita Metallov.* 10, 17 (1974).
- [26] E. G. Dafft, K. Bohnenkamp, H. J. Engel, *Corrosion Science*, 19, 591-612 (1979).
- [27] J. L. Crolet, G. G. Maisonneuve, *Corrosion 2000*, Paper No. 127, NACE International (2000).
- [28] J. L. Crolet, G. G. Maisonneuve, *Eurocorr 2000*, London (2000).
- [29] M. R. Bonis, J. L. Crolet, *Corrosion 2002*, Paper No. 02036, NACE International (2002).
- [30] J. L. Crolet, M. R. Bonis, *Corrosion 2001*, Paper No. 01067 y 01072, NACE International (2001).
- [31] J. Benziger, R. J. Madix, *Surface Science* 94, 119 (1980).
- [32] J. A. Schwarz, *Surface Science* 87, 525 (1979).
- [33] S.R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, Inc., New York (1984).
- [34] J' O M. Bockris, M. A. V. Devanathan, *ONR Technical Report 4*, ONR No. 551 (22) NR 036-028 (1962).
- [35] I. A. Bagotskaya, *Zh. Fiz. Khim.* 36, 3667 (1962).
- [36] A. N. Frumkin, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay ed, Vol. 3, Interscience, New York, p. 379 (1963).
- [37] P. W. Atkins, *Físico-química*, 3ra edición, Addison Wesley Iberoamericana, pp.824 (1991).
- [38] M. R. Shanabarger, *Conf. Hydrogen Effects in Metals*, Moran, Wyo., 26th August 1980, 135-141 (1980).
- [39] H. J. Grabke, W. Paulitckhe, S. R. Srinivasan, *Reactivity of Solids*, J. Wood, O. Lindquist, C. Helgesson, N. Vannerger eds., Plenum, New York, MNY, 55-61 (1979).
- [40] S.R. Kelemen, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* 75, 1530 (1981).
- [41] D.E. Jiang, E.A. Carter, *Surface Science* 583, 60 (2005).
- [42] G. S. Duffó, J. R. Collet-Lacoste, *Rev. Metallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, 250 (1997).
- [43] A. Miyasaka, K. Denpo, H. Ogawa, *ISIJ Int.* 29, 85 (1989).
- [44] M. J. Cancio, M. Marchena, T. Perez, *Segregation pattern in heavy wall coupling stocks, its effect on H₂S performance*, Informe REDE-AR No.2363/05, 21/10/2005.
- [45] M. J. Cancio, M. Marchena, T. Perez, *Effect of microstructure and deformation on H₂S performance of heavy coupling stocks*, Informe REDE-AR No. 2462/06, 25/07/2006.
- [46] H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, Butterworth, London (1967).
- [47] A. R. Cox, *J. Iron Steel Inst.* 205, 51 (1967).
- [48] L. Malik, J. A. Lund, *Met. Trans.* 3 (6), 1403 (1972).

- [49] D. W. Smith, R. F. Hehemann, *J. Iron Steel Inst.* 209, 476 (1971).
- [50] I. C. Noyan, J. B. Cohen, *Analysis of residual stress fields using linear elasticity theory en Residual Stress Measurements by Diffraction and Interpretation*, Material Research and Engineering, Springer-Verlag (1987).
- [51] M. I. Luppo, J. Ovejero-García, *Materials Characterization* 40, 189 (1996).
- [52] W. Beck, J'OM. Bockris, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan, *Met. Trans. A*, 2A, 883 (1971).
- [53] S. M. Myers, M. I. Baskes, H. K. Birbaum, J. W. Corbett, G. G. Deleo, *Rev. Mod. Phys* 64, 559 (1992).
- [54] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki, *Acta Materialia* 56, 3761 (2008).
- [55] S. M. Myers, S. T. Picraux, R. Stoltz, *J. Appl. Phys.* 50, 5710 (1979).
- [56] R. Réquíz, S. Camero, A. L. Rivas, *Corrosion NACE* 2010, Paper No. 10181 (2010).
- [57] O. D. Gonzalez, *Trans AIME* 245, 607 (1969).
- [58] A. J. Kumnick, H. H. Johnson, *Met. Trans.* 6A, 1087 (1975).
- [59] R. A. Oriani, *Acta Metall.* 18, 147 (1970).
- [60] J. Kittel, F. Ropital, J. Pellier, *Corrosion NACE* 2008, Paper No. 08409 (2008).
- [61] H. Asahi, M. Ueno, T. Yonezawa, *Corrosion* 50 (7), 537 (1994).
- [62] J. R. Vera, R. Case, A. Castro, *Corrosion NACE* 1997, Paper No. 47 (1997).
- [63] K. Kobayashi, T. Omura, M. Ueda, K. Nakamura, *Eurocorr* 2006 (2006).
- [64] Th. Boellinghaus, H. Hoffmeister, J. Klemme, H. Alzer, *Corrosion NACE* 1999, Paper No. 609 (1999).
- [65] F. Besenbacher, S. M. Myers, P. Nordlander, J. K. Norskov, *J. Appl. Phys.* 61, 1788 (1987).
- [66] K. Takasawa, R. Ishigaki, Y. Wada, R. Kayano, *ISIJ International* 50 (10), 1496 (2010).
- [67] A. J. Kumnick, H. H. Johnson, *Acta Met.* 28, 33 (1980).
- [68] G. M. Pressouyre, I.M. Bernstein, *Metallurg. Trans.* 9A , 1571 (1978). 1571

5. Inserción de hidrógeno a potencial de corrosión en medios sulfhídricos

En parte de la sección anterior se estudió el transporte de hidrógeno a potencial de corrosión en aceros del tipo AISI 4130; usando las soluciones de ensayo empleadas para la evaluación de la susceptibilidad a la fisuración en medios sulfhídricos, que se presentará en el capítulo siguiente. Debido a que la resistencia a la fisuración en medio sulfhídrico se evalúa en medios en los cuales la formación de hidrógeno se produce a expensas de la corrosión del acero, es el objetivo de este capítulo mostrar cuáles son los productos de corrosión que se forman en medios sulfhídricos y cómo afectan la inserción de hidrógeno en este caso; así como la evaluación del efecto del ácido sulfhídrico en la velocidad de corrosión y en la absorción del acero.

5.1. Efecto del H_2S , el pH y la temperatura en la corrosión y en la absorción de hidrógeno

El efecto de la temperatura en la velocidad corrosión del acero 1Cr-0,7Mo (σ_{YS} : 103 ksi) para distintas presiones de ácido sulfhídrico se presenta en la Figura 5.1. Dada una presión de ácido sulfhídrico se observa un incremento de la velocidad de corrosión con la temperatura; mientras que el incremento de la presión de ácido sulfhídrico aumenta la velocidad de corrosión (exceptuando un caso a 40°C [°]). La saturación de la solución pH 2,7 con ácido sulfhídrico a 1 bar (0,1 M o 3500 ppm) duplica las velocidades de corrosión respecto del mismo medio sin la adición de ácido sulfhídrico. Las velocidades de corrosión obtenidas con ácido sulfhídrico a 1 bar están de acuerdo con los valores informados por Kobayashi et al. [1] para un acero 1Cr-0,7Mo de 110 ksi de tensión de fluencia, también mostrado en la Figura 5.1.

El efecto del pH en la velocidad de corrosión para distintas presiones parciales de ácido sulfhídrico a temperatura de ensayo de 24°C se muestra en la Figura 5.2: un aumento del pH disminuye la velocidad de corrosión para todas las presiones de ácido sulfhídrico ensayadas. En otras palabras tanto el aumento de la concentración de ácido sulfhídrico como de la

[°] La alta velocidad de corrosión obtenida a 40°C para 10% H_2S requiere más estudio.

concentración de protón incrementa la velocidad de corrosión. Estas observaciones han conducido a numerosas correlaciones empíricas que relacionan las mencionadas magnitudes, hallándose relaciones similares independientemente del gas de balance de las mezclas sulfhídricas (dióxido de carbono o nitrógeno). Algunas de ellas son:

$$v_{\text{corr}} \propto (H^+)^{0,2-0,24} (pH_2S)^{0,17} \quad \text{Kittel et al. [2]} \quad (5.199)$$

$$v_{\text{corr}} \propto ((H^+) p(H_2S))^{0,25} \quad \text{Asahi et al. [3]} \quad (5.200)$$

$$v_{\text{corr}} \propto (H^+)^{0,25} (pH_2S)^{0,2} \quad \text{Duval et al. [5]} \quad (5.201)$$

En esta tesis, a partir de los datos presentados en la Figura 5.1 y Figura 5.2 se obtuvo a siguiente dependencia, mostrada cualitativamente en la Figura 5.3:

$$v_{\text{corr}} \propto ((H^+) (H_2S))^{0,24} \quad (5.202)$$

Resulta interesante que la dependencia de la velocidad de corrosión con la concentración de protón y la de ácido sulfhídrico disuelto (o la presión parcial de ácido sulfhídrico) sea similar que la obtenida para el flujo o densidad de corriente de permeación presentadas en la sección 4.2.3.2. Esta similitud tiene su origen en que el flujo de hidrógeno a través de la muestra se produce a expensas de la corrosión del acero; lo cual no implica necesariamente que el impacto del ácido sulfhídrico sea el mismo en ambas magnitudes (v_{corr} y $j_{L\text{max}}$).

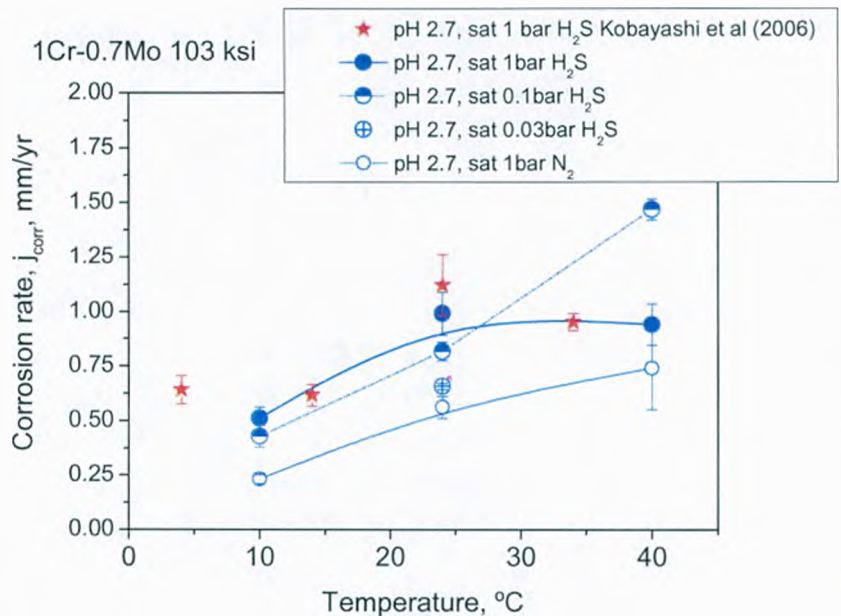


Figura 5.1. Velocidades de corrosión en solución NACE A (pH 2,7) para el acero 1Cr-0,7Mo en función de la temperatura. Se incluyen los datos de Kobayashi et al. [1].

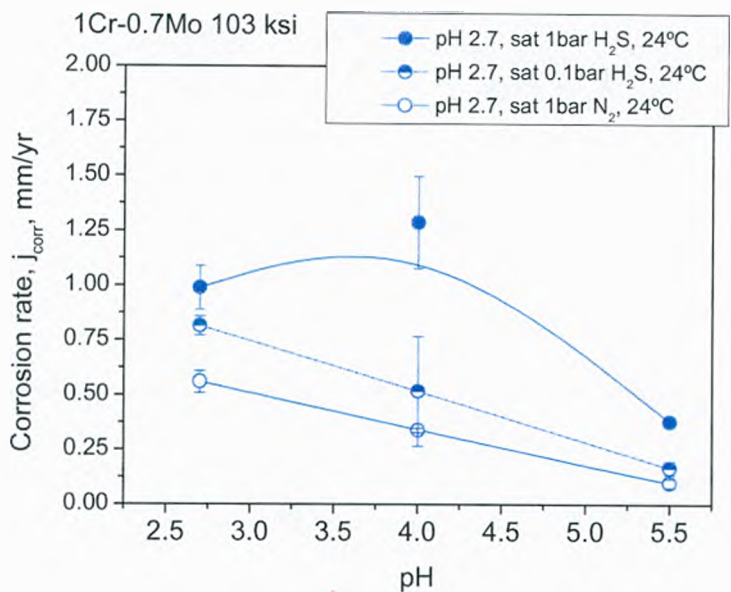


Figura 5.2. Velocidades de corrosión en solución NACE A para el acero 1Cr-0,7Mo (24°C) en función del pH.

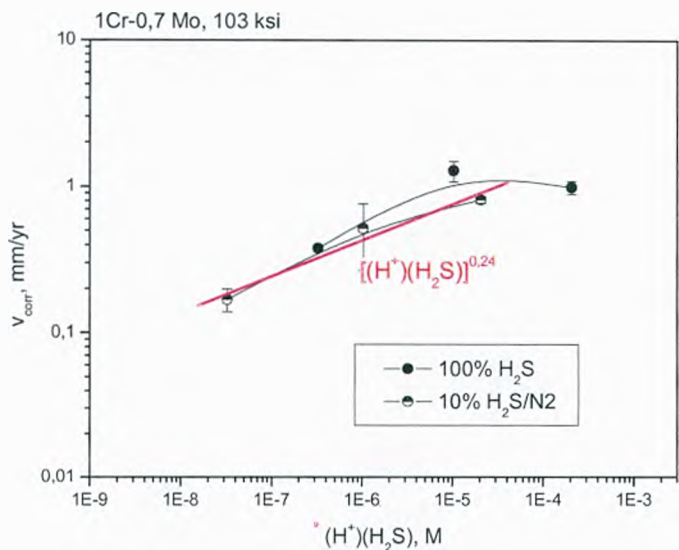


Figura 5.3. Velocidad de corrosión vs. el producto de la concentración de protón y la de ácido sulfhídrico disuelto en la solución (ambas en M).

El efecto de la concentración de ácido sulfhídrico en el hidrógeno absorbido se muestra en la Tabla 5.1. Las concentraciones de hidrógeno absorbido se calcularon con la ec. 3.141 (pág. 94) a partir de las experiencias presentadas en 4.2.3.2. En todos los casos, las concentraciones en presencia de ácido sulfhídrico son significativamente mayores que las determinadas con cargas de hidrógeno gaseoso (<0,1 ppm, Figura 4.40, pág. 151).

En general se observó que el aumento de temperatura conlleva a una mayor velocidad de corrosión y por lo tanto es esperable que la cantidad de hidrógeno absorbido aumente ya

que la absorción se produce a expensas de la corrosión. Sin embargo se encontró una tendencia diferente según la concentración de ácido sulfhídrico en el medio. Para ensayos con 1 bar de H_2S , se observó un mínimo en la concentración de hidrógeno absorbido a $24^{\circ}C$ aumentando hacia baja y altas temperaturas. Por el contrario, cuando se ensayó con 0,1 bar de H_2S se observó una disminución de c_0 con el incremento de la temperatura. La disminución de temperatura de $24^{\circ}C$ a $10/11^{\circ}C$ produce un leve aumento de la concentración de hidrógeno absorbido como consecuencia de la mayor solubilidad de ácido sulfhídrico.

De acuerdo con el mecanismo de inserción de hidrógeno en medio sulfhídrico presentado en la sección 4.1.4, podría considerarse que en los ensayos realizados con 1 bar de ácido sulfhídrico la inserción de hidrógeno ocurre mayoritariamente a través de la electroadsorción de ácido sulfhídrico (ec. 4.160, pág. 127) y a medida que disminuye la concentración de H_2S gana importancia la electroadsorción de Volmer (ec. 2.9, pág. 31), la cual no es tan efectiva como la primera en la inserción de hidrógeno.

A temperaturas menores de $30^{\circ}C$, no se observó una disminución significativa de la concentración de hidrógeno absorbido en las soluciones saturadas con ácido sulfhídrico a 0,1 y 1 bar a pH 2,7 aún cuando se observó un incremento en la velocidad de corrosión. Este hecho indicaría que el aumento de la absorción de hidrógeno no es significativamente dependiente de la concentración de H_2S , tal como propusieron Kawashima et al. [4]. A temperaturas mayores de $30^{\circ}C$ y 0,1 bar de H_2S , la concentración de hidrógeno absorbido disminuye como consecuencia de la menor concentración de ácido sulfhídrico disuelto.

pH	T($^{\circ}C$)	p_{H_2S} , bar	C_0 , ppm
2,7	24	0,03	$3,3\pm0,6$
2,7	11,5	0,10	$5,2\pm1,0$
2,7	24	0,10	$4,6\pm0,3$
2,7	40	0,10	$2,3\pm1,1$
5,0	24	0,10	$2,5\pm0,5$
2,7	10	1,00	$6,0\pm1,0$
2,7	24	1,00	$4,6\pm0,6$
2,7	35,2	1,00	$9,0\pm2,0$
2,7	40	1,00	$12\pm2,0$
2,7	60	1,00	$15\pm3,0$

Tabla 5.1. Concentraciones de hidrógeno obtenidas para el acero 1Cr-0,7Mo (103 ksi) para distintas presiones de ácido sulfhídrico y temperaturas.

Por último, se evaluó el efecto del ácido sulfhídrico en la velocidad de absorción de hidrogeno; utilizándose para ello las densidades de corrientes de permeación y las de corrosión. Los resultados se muestran en la Figura 5.4, utilizándose el factor f_{II} definido como el cociente entre la densidad de corriente de permeación y la de corrosión (ec.3.137,

pág. 91); el cual brinda información acerca de las velocidades de absorción y generación de hidrógeno. En la mencionada figura se observa que en ausencia de ácido sulfhídrico solamente el $(6,0 \pm 2,5) \%$ del hidrógeno generado a potencial de corrosión ingresa en el acero; mientras que cuando la misma solución se satura con H_2S , la velocidad de absorción aumenta aproximadamente 10 veces (resultando mayor al 60%). Duval et al. [5] han reportado que aproximadamente el 100% del hidrógeno generado se introduce en Fe Armco a potencial de corrosión en medios sulfhídricos donde las presiones parciales de H_2S varían entre 0,001 y 1 bar. Este aumento de la velocidad de absorción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico, evidencia su efecto catalizador en la entrada de hidrógeno.

Utilizando el concepto de velocidad relativa de absorción de hidrógeno en soluciones NACE, se compararon los datos obtenidos a potencial de corrosión en presencia de ácido sulfhídrico con los de carga catódica en Fe (Figura 4.15) y Ferrovac [6]; los que se presentan en la Figura 5.5. La velocidad relativa de inserción de hidrógeno en presencia de 0,1M de ácido sulfhídrico saturado (solución NACE A, sat. con H_2S 1 bar, $24^\circ C$) no difiere significativamente de la obtenida por Iyer et al. [7] con sólo un agregado de $3 \cdot 10^{-4} M$ de H_2S durante la carga catódica en ácido perclórico. En otras palabras, una pequeña cantidad de ácido sulfhídrico sobre la superficie del acero es suficiente para incrementar la velocidad de absorción de hidrógeno; característica propia de un catalizador (de acuerdo con lo discutido en la sección 4.1.4, pág. 126).

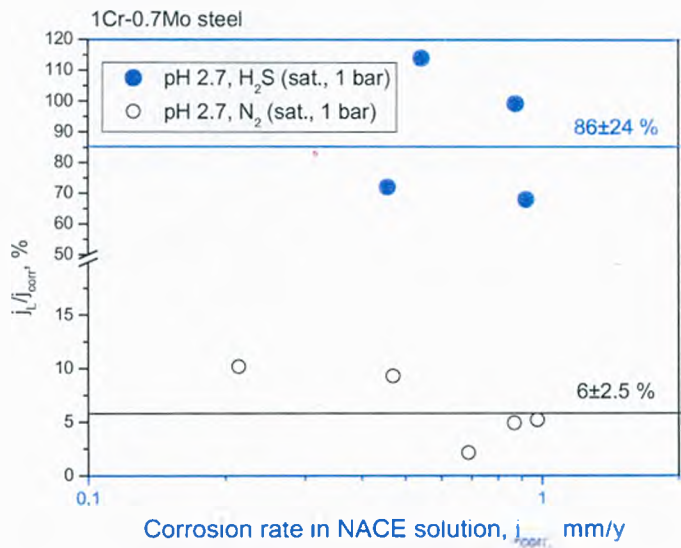


Figura 5.4. Velocidad relativa de ingreso de hidrógeno respecto de la velocidad de corrosión en función de la velocidad de corrosión en solución NACE A pH 2,7. Acero 1Cr-0,7Mo (103 ksi).

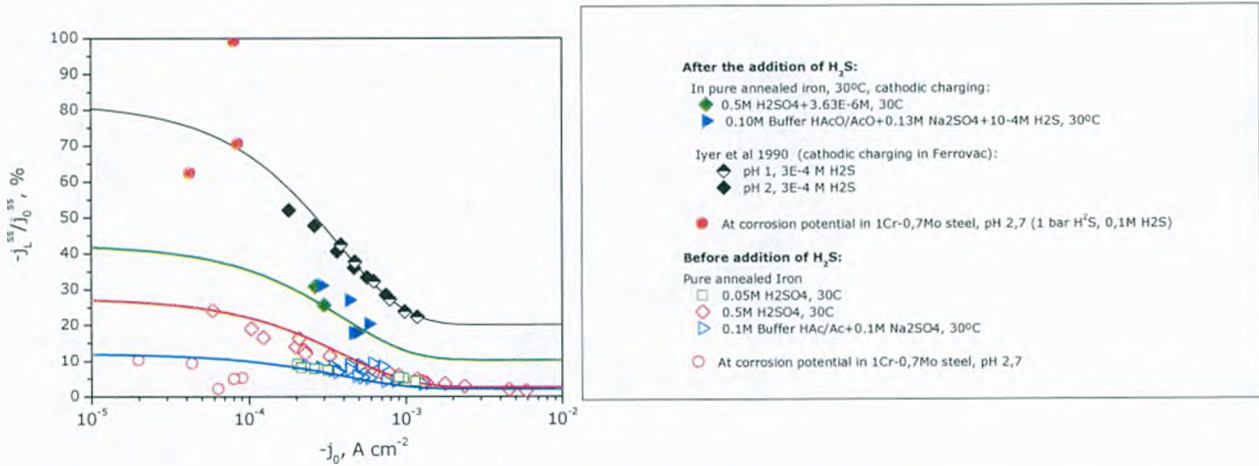


Figura 5.5. Velocidad relativa de ingreso de hidrógeno durante la carga catódica en Fe puro y Ferrovac junto con las fracciones absorbidas en un acero 1Cr-0,7Mo a potencial de corrosión en solución NACE A (pH 2,7) saturada con 1 bar de H₂S. Se incluyen los datos de Iyer et al. [7].

5.2. Los productos de corrosión en medios sulfhídricos

En las secciones anteriores se mostraron transitorios de permeación fickeanos en medios sulfhídricos a tiempos relativamente cortos, menores a tres horas. Al incrementar el tiempo, la densidad de corriente de permeación máxima comienza a decaer debido a la formación de productos de corrosión sobre la superficie de entrada del hidrógeno. Es el objetivo de esta sección describir y caracterizar dichos productos así como evaluar su efecto en el flujo de permeación de hidrógeno. La caracterización de dichos productos incluye técnicas de Difracción de Rayos X (RX), Emisión de fotoelectrones (XPS), Mössbauer, Espectrometría Infrarrojo (IR) y Microscopía Electrónica de Barrido junto con Microanálisis Dispersivo en Energía de RX (SEM/EDS).

Como se mencionó en la sección 3.7.2, para realizar los ensayos de permeación a potencial de corrosión se introduce primero la solución ácida de interés con burbujeo de gas inerte y luego se introduce el ácido sulfhídrico. Este protocolo permite la formación de oxi-hidróxidos de hierro en la superficie de la muestra como consecuencia de la corrosión ácida y luego la conversión de los mismos a sulfuros por agregado de ácido sulfhídrico. Es por esta razón que en una primera parte se presenta el estudio del efecto del pH y la temperatura en los productos formados en medios ácidos anaeróbicos y luego el estudio de los mismos luego del agregado de ácido sulfhídrico.

5.2.1. Formación de oxi-hidróxidos de Fe en soluciones anaeróbicos (pH 2,7)

Luego de la reacción entre el acero y la solución ácida de pH 2,7 se obtuvo una película opaca negra de baja adherencia y magnética. Los espectros de difracción de Rayos X de esta película dieron como componentes principales Fe₃C y Fe, no pudiéndose identificar ningún oxi-hidróxido de hierro cristalino.

El análisis del film por SEM/EDS mostró un polvo fino sin morfología característica (Figura 5.6) en cuya composición se detectaron Mo, Mn, Cu, Cr, así como también Na y Cl⁻ provenientes de la solución de ensayo (Tabla 5.2). El producto formado a 10°C contenía un mayor tenor de oxígeno que el formado a 24°C; indicando que en la formación a 24°C, la velocidad de disolución del Fe es mucho mayor que la del ingreso de oxígeno.

T(°C)	O:Fe	Composición química (% at.)
10	1,05:1	Fe _{0,8} Na _{0,06} Mo _{0,04} Cr _{0,05} Mn _{0,02} Cu _{0,02} , Cl ⁻
24	0,66:1	Fe _{0,8} Na _{0,06} Mo _{0,04} Cr _{0,08} Mn _{0,02} Cu _{0,006} Ni _{0,005} , Cl ⁻

Tabla 5.2.Composición química (%at.) de los oxi-hidróxidos formados en solución anaeróbica, pH 2,7 en función de la temperatura de formación (Acero C) determinados por SEM/EDS.

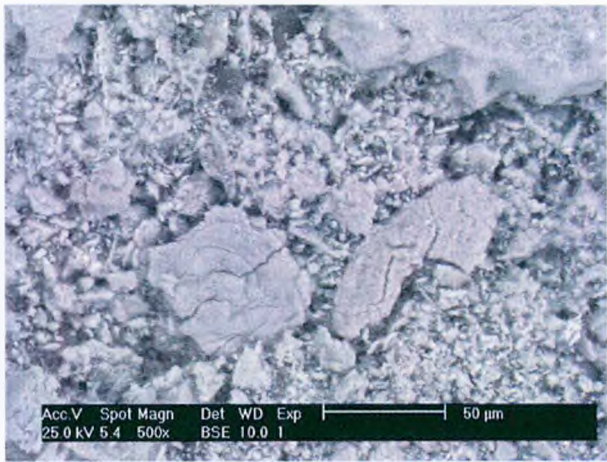


Figura 5.6.Micrografía electrónica de barrido del oxi-hidróxido de hierro formado a pH 2,7 a 10°C con burbujeo de nitrógeno a 1 bar (acero C).

En el análisis por XPS se detectaron dos especies de Fe presentes que se asignaron a Fe²⁺ – O (Fe 2p_{3/2}: 714,8 (10°C), 713,0 (24°C)) y Fe³⁺ – O (Fe 2p_{3/2}: 715,0 (10°C), 714,6 (24°C)), siendo esta última el doblete Fe 2p de mayor energía de enlace (Tabla 5.3). Estas energías de enlace resultan algo elevadas para la unión Fe – O en los óxidos de hierro [8,9], si bien se han detectado en mezclas complejas de óxidos Fe₂O₃ / Fe₃O₄ valores de hasta 715,7 eV [10]. Una energía de enlace mayor puede deberse a la presencia de otros elementos

en el oxi-hidróxido, tal como Mo y Cr detectado en los mismos. Numerosos cationes pueden reemplazar al Fe^{3+} en los óxidos de Fe; dependiendo del estado de oxidación y del radio iónico de los mismos [11]. El reemplazo de Fe^{3+} en coordinación octaédrica permite una variación de hasta un $\pm 18\%$ del radio del catión (radio iónico del Fe^{3+} : 0,64 Å) para solubilizar otros cationes del tipo M^{3+} , M^{2+} y M^{4+} [12]. Las energías de enlace determinadas por XPS indicarían la presencia de Cr^{3+} y Mo^{4+} (radios iónicos de 0,69 Å) en el oxi-hidróxido de Fe; cumpliendo con el criterio de diferencia de radio atómico mencionado.

La diferencia más significativa entre los espectros de XPS de los productos formados a 10°C y 24°C es el desplazamiento de la señal de O1s a mayores valores de energía de enlace al aumentar la temperatura de ensayo (Figura 5.7); como consecuencia de la aparición de agua adsorbida.

T(°C)	Transición		Energía de enlace, eV	FWHM [[†]], eV	Asignación
10	Fe	Fe 2p _{3/2}	714,8	2,3	Fe ²⁺ – O
		Fe 2p _{1/2}	726,2	2,3	
		Fe 2p _{3/2}	715,0	3,7	Fe ³⁺ – O
		Fe 2p _{1/2}	727,7	4,3	
		Fe 3p	58,5	2,5	
	Cr	Cr 2p _{3/2}	579,9	3,8	Cr ³⁺ – O
	Mo	Mo 3d _{5/2}	234,4	1,3	Mo ⁴⁺ – O
		Mo 3d _{3/2}	237,8	1,1	
	O	1s	532,8	2,6	O – OH, OH
24	Fe	Fe 2p _{3/2}	713,0	2,9	Fe ²⁺ – OH
		Fe 2p _{1/2}	726,4	1,2	
		Fe 2p _{3/2}	714,6	3,3	Fe ³⁺ – O
		Fe 2p _{1/2}	728,2	3,5	
		Fe 3p	59,0	2,8	Fe ³⁺ – O
	Cr	Cr 2p _{3/2}	579,2	3,6	Cr ³⁺ – O
	Mo	Mo 3d _{5/2}	234,6	1,4	Mo ⁴⁺ – O
		Mo 3d _{3/2}	237,9	2,2	
	O	1s	532,0	1,4	O – OH, OH
			533,6	1,9	H ₂ O

Tabla 5.3. Caracterización XPS de los productos de corrosión obtenidos a pH 2,7 en condiciones anaeróbicas (Acero C).

[[†]] Ancho de pico a la mitad de altura.

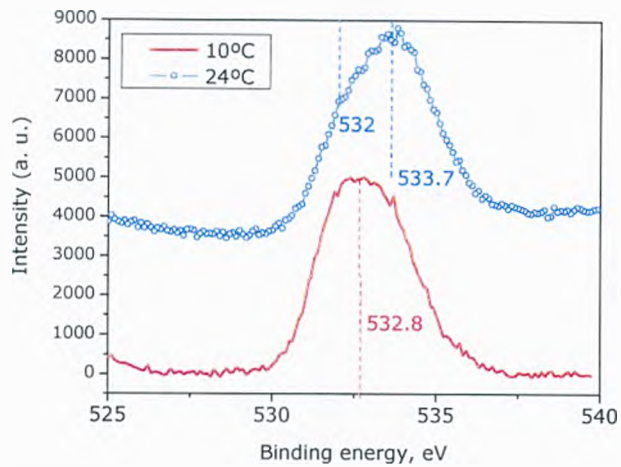


Figura 5.7. Espectro XPS para el O 1s de los oxi-hidróxidos de Fe formados a 10 y 24°C (Acero C).

Los espectros IR de los oxi-hidróxidos formados entre 10°C y 40°C a pH 2,7 se muestran en la Figura 5.8 y la Tabla 5.4; no encontrándose diferencias significativas al cambiar la temperatura de formación. Las bandas anchas encontradas a 3430 cm^{-1} estarían indicando el flexión de OH, descartándose la presencia de akaganeita, la cual tiene un doblete característico en esta región [13]. Las bandas anchas entre $739\text{--}879\text{ cm}^{-1}$ estarían vinculadas con la estructura interna de los oxi-hidróxidos, resultando similares a las de la maghemita [12].

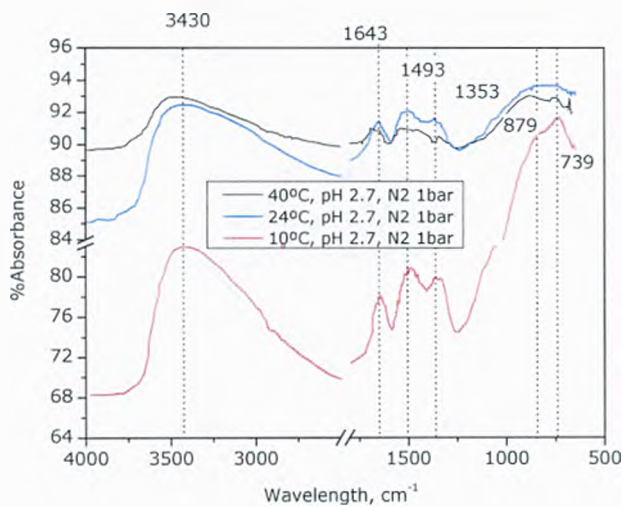


Figura 5.8. Espectro infrarrojo de oxi-hidróxidos de Fe formados a pH 2,7 en condiciones anaeróbicas, (Acero C).

Bandas (cm ⁻¹)	Asignación
3430 (ancha)	OH ⁻ , H ₂ O alargamiento
1643	OH ⁻ , H ₂ O flexión
1493	Fe-H...O
1353	
879+739(ancha)	OH estructural, flexión

Tabla 5.4. Bandas infrarrojas encontradas en los productos de corrosión del acero C entre 10 y 40°C en condiciones anaeróbicas.

Como se mencionó al comienzo de la sección, los oxi-hidróxidos encontrados eran magnéticos; por lo que se espera uniones que permitan dichas interacciones. El magnetismo en los compuestos de hierros es producto de uniones $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{2+}$ ó $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ con ángulos de 120-130° y estructuras compactas de aniones [12]. Entre los oxi-hidróxidos magnéticos se encuentran: ferroxita γ, δ-FeOOH que presentan un empaquetamiento hexagonal para el oxígeno; y la magnetita y maghemita que presenta empaquetamientos compactos para el oxígeno (en el caso de la maghemita también puede presentarse empaquetamiento tetragonal). En particular se ha identificado a la magnetita como producto de la reacción del acero en soluciones ácidas de bajas proporciones de oxígeno [12]. En la magnetita, los cationes Fe^{3+} ocupan los huecos tetraédricos y cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} intersticios octaédricos; la unidad básica de coordinación puede describirse como: $[\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]\text{O}_4]^\dagger$, con un ordenamiento magnético $[\text{Fe}^{3+\downarrow}[\text{Fe}^{3+\downarrow}, \text{Fe}^{2+\downarrow}]\text{O}_4]$ siendo la interacción más importante el acoplamiento antiferromagnético la unión de 127° entre Fe^{3+} (Tetraédrico) – O – Fe (Octaédrico). La magnetita es frecuentemente no estequiométrica (estequiométrica $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0,5$), resultando en una deficiencia de Fe^{3+} tanto en los huecos octaédricos como tetraédricos y/o en reemplazo parciales de Fe^{2+} por otros cationes. Esta gran flexibilidad de la estructura cristalina se debe a que los aniones se expanden o contraen para acomodar los cationes con distintos tamaños a los del Fe; permitiendo interconversiones entre los distintos oxi-hidróxidos.

A partir de las caracterizaciones realizadas en esta tesis de los oxi-hidróxidos de hierro formadas en condiciones anaeróbicas ácidas, un ordenamiento con celda tetragonal de una unidad básica de tipo $[(\text{A}[\text{A}, \text{B}](\text{O}, \text{OH}))_4]$ en donde A es: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{4+} y B: Fe^{2+} , explicaría los espectros obtenidos por XPS, IR y SEM/EDS a pH 2,7 entre 10°C y 40°C.

[†] Corresponde a una espinela: AB_2O_4

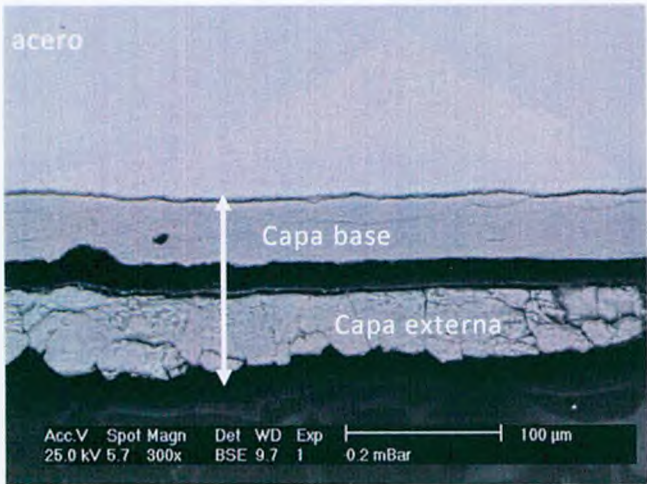
5.2.2. Formación de los sulfuros de hierro en soluciones anaeróbicas ($pH < 5$)

5.2.2.1. Formación de sulfuros a pH 2,7 y $24^{\circ}C$

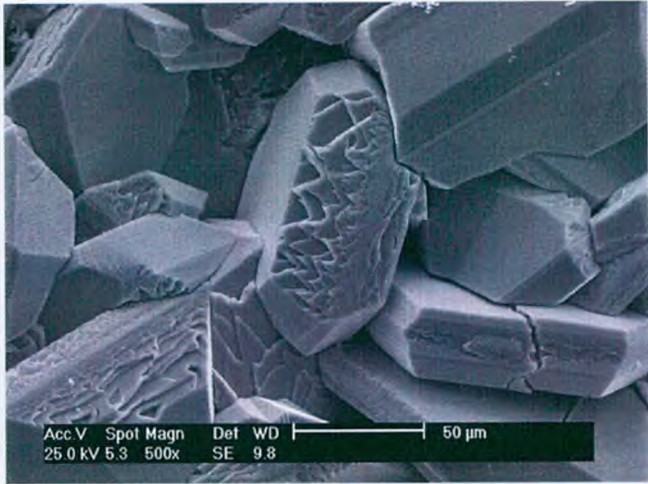
El análisis por SEM/EDS mostró dos morfologías características para los productos formados a pH 2,7 (Figura 5.9a): una capa lisa en contacto con el acero (capa base) rica en elementos de aleación; una capa cristalina en contacto con la solución (capa externa).

La presencia de dos capas indica por un lado, que la formación de la capa inicial no es lo suficientemente protectora para impedir el pasaje de cationes/aniones a través de ella y por otro lado, las distintas morfologías entre ambas capas muestra distintos mecanismos de formación. El alto contenido de elementos de aleación de la capa base y su carente morfología sugiere que su formación se produce por reacción en estado sólido. Por otra parte, la morfología cristalina de la capa externa sugiere que ésta se forma a partir de la nucleación y crecimiento de partículas en la solución. Tal como se observa cualitativamente en la Figura 5.9c y d, la cantidad y el tamaño de los sulfuros en la capa externa fueron distintos según el tipo de acero analizado, como se verá a continuación.

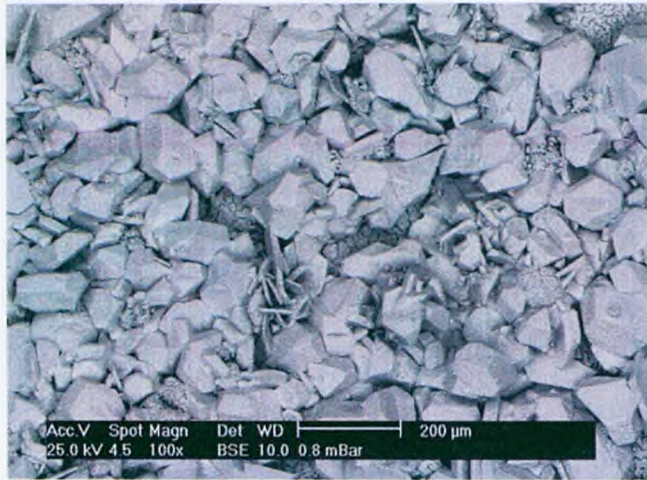
Por difracción de Rayos X se detectaron dos formas cristalinas de sulfuro de hierro: FeS cúbico y tetragonal o mackinawita (Figura 5.10) en todos los aceros estudiados. Perfiles en profundidad indicaron que la cantidad de mackinawita aumentaba al acercarse a la superficie del acero mientras que el FeS cúbico se concentraba en las capas en contacto con la solución. La precipitación de sulfuro de hierro cúbico es de particular importancia debido a que es uno de los sulfuros de hierro más solubles [14] y su presencia se vincula con una alta velocidad de corrosión del acero subyacente [15].



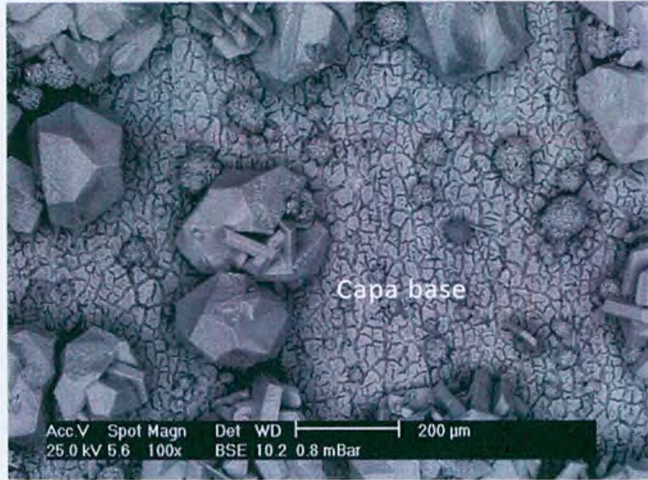
a) Sección transversal. Acero B



b) Detalle de la capa externa. Acero D.



c) Acero A (S/O 2,8:1).



d) Acero D (S/O 0,35:1).

Figura 5.9. Micrografías electrónicas de barrido de los productos formados con solución saturada de H_2S (1 bar) a $24^\circ C$, pH 2,7.

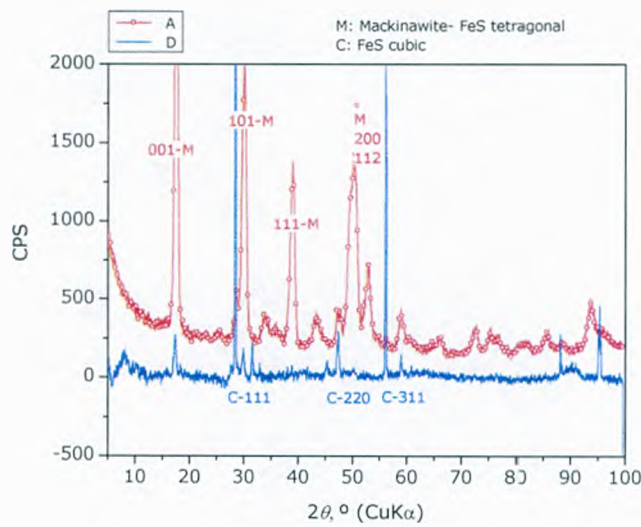


Figura 5.10. Espectro de difracción de Rayos X de los sulfuros formados en solución saturada de H_2S (1bar) a $24^\circ C$ y pH 2,7.

Caracterización de la capa base

Esta capa se identificó como una forma no estequiométrica de sulfuro de hierro tetragonal (mackinawita): $M(S,O)_{1-x}$ con M: Fe, Mo, Cr, Mn, Cu, Ni y Na. El contenido de aleante resultó además diferente según el acero estudiado (Tabla 5.5); reflejando la composición base del acero. Por otra parte se encontraron diferentes relaciones S:O en las distintas capas bases de acuerdo al acero estudiado. La presencia de oxígeno en el producto de corrosión es consecuencia de la gran afinidad del agua y los hidroxilos con el Fe^{2+} , que se produce debido a la corrosión del acero. Por otra parte, un mayor contenido de oxígeno en la capa base implica mayor cantidad de iones Fe^{2+} y en consecuencia una mayor velocidad de corrosión. Mayor velocidad de corrosión genera productos menos adherentes ya que contienen mayor cantidad de defectos y porosidad. Este hecho explica que los productos con mayores contenidos de oxígeno en la capa base en los aceros B, D y E fuesen menos adherentes [5].

No se observó una relación entre la composición química de los sulfuros y su estructura cristalográfica, como puede verse en la Figura 5.11. Los parámetros de red medios determinados fueron 5,441 Å para el cúbico y, $a = b = 3,681$ Å y $c = 5,035$ Å para la mackinawita. Estos valores están de acuerdo con los informados en los patrones cristalográficos 00-023-1123 y 00-015-0037 para el sulfuro de hierro cúbico y tetragonal respectivamente.

Los aceros B, D y E presentaron mayores contenidos de sulfuro de hierro cúbico, siendo además los sulfuros menos adherentes.

[5] La adherencia de los productos se evaluó de forma cualitativa a partir del cuidado de la manipulación.

T(°C)	Acero	Capa base (en contacto con el acero)		Capa externa (cristales)
		Fe(S,O) _x S : O	Otros elementos	
pH 2,6-2,7				
24	A	Fe(S,O) _{0,91} 2,8:1	Fe _{0,94} Na _{0,06} Mo _{0,04} Cu _{0,007} , Al	FeS _{0,91} , Cl ⁻
	B	Fe(S,O) _{1,60} 0,17:1	Fe _{0,8} Mo _{0,07} Cr _{0,10} Mn _{0,02} Cu _{0,02} Ni _{0,01} , Cl	FeS _{0,88} Fe(S,O) _{1,07} , Cl ⁻
	C	Fe(S,O) _{1,53} 0,75:1	Fe _{0,80} Na _{0,10} Mo _{0,06} Cr _{0,04} Mn _{0,01}	FeS _{0,94} , Cl ⁻
	D	Fe(S,O) _{1,72} 0,35:1	Fe _{0,8} Na _{0,11} Mo _{0,05} Cr _{0,05} Mn _{0,02} Cu _{0,01} Ni _{0,01}	FeS _{0,88} Fe(S,O) _{1,28} , Cl ⁻
	E	Fe(S,O) _{1,55} 0,30:1	Fe _{0,77} Na _{0,05} Mo _{0,07} Cr _{0,08} Mn _{0,01} Cu _{0,01} Ni _{0,003}	FeS _{1,03} Fe(S, O) _{1,30} , Cl ⁻
40	C	Fe(S,O) _{0,91} 0,90:1	Fe _{0,83} Na _{0,11} Mo _{0,03} Cr _{0,02} Mn _{0,01}	FeS _{0,88}

Tabla 5.5.Composición química de los productos formados a pH 2,7 a 24°C, 1 bar H₂S determinados por EDS (% at.).

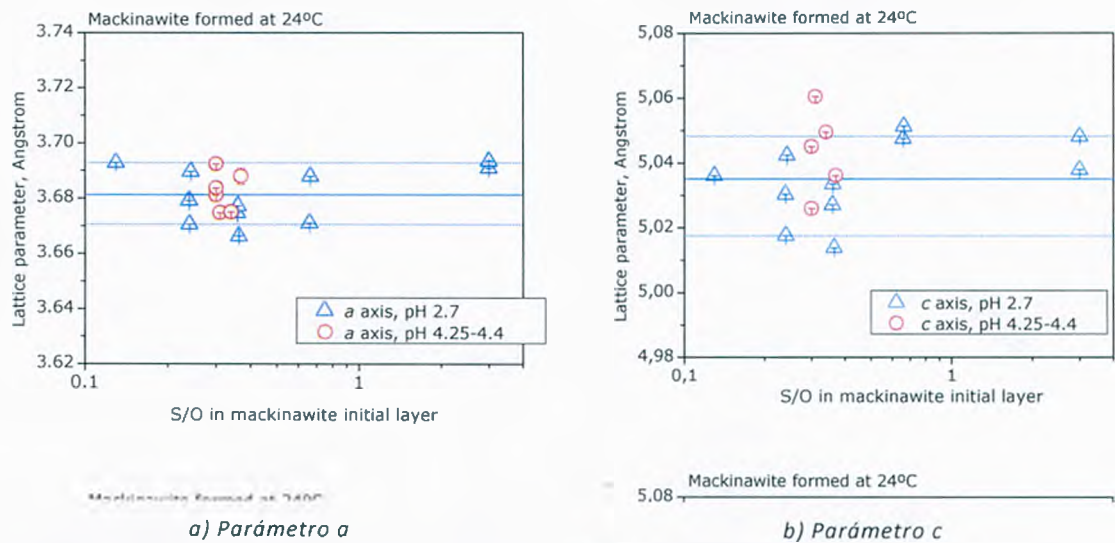


Figura 5.11. Parámetros de red de la mackinawita formada a 24°C, pH 2,7 saturado con 1 bar de ácido sulfhídrico en función de la relación S : O de la capa base del sulfuro.

Caracterización de la capa externa

La capa externa consistía en un sulfuro no estequiométrico FeS_{1-x} y un oxi-sulfuro FeS_yO_z ; ambos sin elementos de aleación (Tabla 5.5). No solamente la ausencia de elementos de aleación sino los cristales bien desarrollados pertenecientes a esta capa están de acuerdo con la nucleación heterogénea de los sulfuros de hierro en la interfase $\text{M}(\text{S},\text{O})_{1-x}$ /solución. En los aceros que presentaron mayores cantidades de FeS cúbico y menores relaciones S:O se observaron mayores contenidos de cristales del tipo FeS_yO_z .

Los cristales de la capa externa presentaban además mayores tamaños (80 a 200 μm) para relaciones $\text{S}:\text{O} < 1$ en la capa base. Este hecho sumado a una distribución escasa y no uniforme sugiere una alta velocidad de corrosión del acero en sectores localizados generando una capa base porosa que permite el transporte de Fe^{2+} , HS^- , H^+ ; la que además se desprende fácilmente.

La energía de enlace de la unión Fe-S fue similar en todos los aceros A-D (Tabla 5.6). La transición $\text{S } 2p_{3/2,1/2}$ se estableció en $(162,1 \pm 0,2) \text{ eV}$ y $(164,0 \pm 0,4) \text{ eV}$ respectivamente; acorde con los valores reportados en bibliografía [16,17,18]. Se detectó una transición a $(169,4 \pm 0,2) \text{ eV}$ correspondiente a la interacción S-O, consistente con la manipulación al aire del sulfuro.

Se detectaron dos dobletes diferentes para la transición $\text{Fe } 2p_{3/2,1/2}$ (Tabla 5.6): el primero con energías de $(711 \pm 0,1) \text{ eV}$, $(724,4 \pm 0,3) \text{ eV}$ y el segundo con $(712,9 \pm 0,3) \text{ eV}$ y $(726,1 \pm 0,6) \text{ eV}$. El doblete de menor energía se asignó a la especie $\text{Fe}^{2+}-\text{S}$ [17, 19, 20] mientras que el segundo correspondería a una unión del hierro con un elemento más electronegativa que el sulfuro; por ejemplo, la unión $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}-\text{O}$. Esta última asignación resulta similar a la encontrada en los productos formados en 1 bar de nitrógeno pH 2,7 presentada en la Tabla 5.3.

El molibdeno se detectó en todos los productos de corrosión estudiados, siendo la transición $\text{Mo } 3d_{5/2,3/2}$ un doblete con energías de $(233,0 \pm 0,2) \text{ eV}$ y $(236,0 \pm 0,2) \text{ eV}$ (Tabla 5.6). Este elemento es afín con el FeS, en ambientes anaeróbicos se ha detectado co-precipitación de sulfuro de molibdeno-hierro [21].

La transición $\text{Cr } 2p_{3/2,1/2}$ (Tabla 5.6) se estableció en $(577,3 \pm 0,2) \text{ eV}$ y $(587,8 \pm 0,3) \text{ eV}$ respectivamente y puede ser atribuida al Cr^{3+} [22, 23, 24].

La única diferencia del espectro XPS entre los aceros fue la aparición de la transición $\text{Cu } 2p_{3/2}$ en los aceros B, C y D; que presentaban mayor contenido de cobre en el acero base. La transición $\text{Cu } 2p_{3/2}$ se estableció en $(933,0 \pm 0,3) \text{ eV}$ con un pico de shake up a $+11,5 \text{ eV}$ (Tabla 5.6), característico del ión Cu^{2+} . Un ión cúprico es también consistente con

la coordinación 4 promovida por el efecto Jahn Teller en la coordinación $t_{2g}^6 e_g^3$ [25], que resulta compatible con la estructura de la mackinawita.

T(°C)	Transición		Energía de enlace, eV	FWHM, eV	Asignación
24	Fe	Fe 2p _{3/2}	711,0	2,3	Fe ²⁺ – S
		Fe 2p _{1/2}	724,4	2,1	
		Fe 2p _{3/2}	712,9	3,5	Fe ²⁺ – O
		Fe 2p _{1/2}	726,1	3,8	
	Cu	Cu 2p _{3/2}	933,0	1,9	Cu ²⁺ – S (sólo en B, C, y D)
		Shake up	944,5	3,5	
	Cr	Cr 2p _{3/2}	577,3	3,3	Cr ³⁺ – S (sólo en B, C, y D)
			587,8	4,4	
	Mo	Mo 3d _{5/2}	233,0	2,0	Mo ⁴⁺ – S
		Mo 3d _{3/2}	236,0	1,9	
	O	1s	531,9	3,8	OH ⁻
	S	S 2p _{3/2}	162,1	2,0	S ²⁻
		S 2p _{1/2}	164,0	2,5	
		S 2p	169,4	2,4	SO ₄ ²⁻

Tabla 5.6.Parámetros XPS para la mackinawita formada en solución de pH 2,7 saturada con 1 bar de ácido sulfhídrico (solución NACE A) para los aceros A, B, C y D.

La comparación de los espectros XPS (de todos los aceros estudiados) determinados en ausencia y en presencia de H₂S muestra que las energías de unión son menores con la incorporación del azufre (Figura 5.12). Este efecto se debe a la menor electronegatividad del ión S²⁻ respecto del O²⁻, resultando en uniones menos polarizadas. Por otro lado la presencia de otros elementos en la red tales como Mo, Cu, Cr así como el oxígeno hacen que las energías de enlace resulten mayores que las de la mackinawita sintética formada por reacción entre el ácido sulfhídrico y el hierro puro.

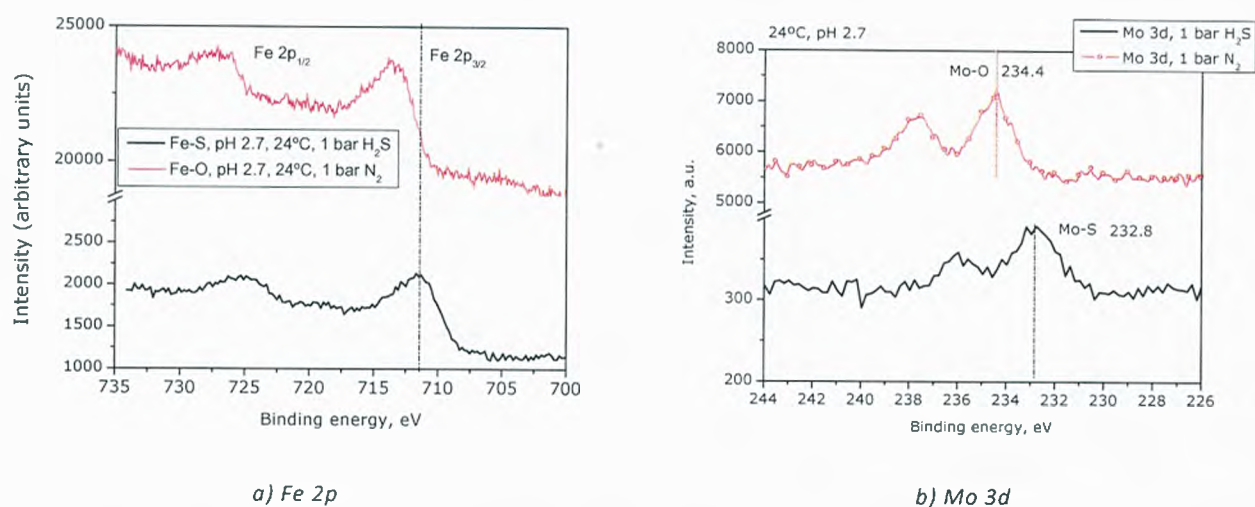


Figura 5.12. Energía de enlace para las transiciones Fe 2p y Mo 3d de los productos formados en soluciones de pH 2,7 a 24°C saturadas con 1 bar de ácido sulfhídrico y nitrógeno. Acero C.

El estudio realizado por Espectroscopía Mössbauer reveló dos tipos de ubicaciones distintas para el hierro en la red cristalina (singlete y doblete) y además una fracción magnética (Figura 5.13 y Tabla 5.7).

La señal mayoritaria fue un singlete con corrimiento isómero (IS= de 0,36-0,41 mms^{-1} típico de Fe^{2+} de bajo espín en coordinación tetraédrica en la mackinawita [26].

El doblete presentó un corrimiento isómero (IS) de 0,11-0,24 mms^{-1} ; resultando más abundante para los productos con mayores contenidos de FcS cúbico. La asignación del doblete es motivo de controversia debido a que puede asignarse tanto a la presencia de Fe^{2+} en una red distorsionada como a la presencia de Fe^{3+} de manera de mantener la neutralidad eléctrica de una red de gran cantidad de defectos [26]. Ambas asignaciones están de acuerdo con el hecho de una precipitación rápida de sulfuro que no llega a reordenarse durante los catorce días de inmersión en la solución de pH 2,7.

Una baja proporción de átomos presentaron una interacción magnética hiperfina (BHF) de 10-20% de abundancia relativa, detectándose tres campos característicos: 30,5-31,3 Tesla, un segundo campo magnético de 38,8-40,6 Tesla (IS: 0,40-0,82 mms^{-1}), y el tercero de 48-54 Tesla (IS: 0,9-1,12 mms^{-1}). El origen de las interacciones magnéticas hiperfinas más importantes en los óxidos de hierro es debida a la polarización de las capas internas s producida por los electrones en las capas 3d; disminuyendo el campo magnético BHF a medida que se agregan cationes diamagnéticos. El campo de mayor intensidad se asignaría a la unión Fe-O, encontrada mediante XPS. Según las referencias bibliográficas encontradas el campo magnético de 30,5-31,3 Tesla se asigna tanto para mackinawita [27], como para troilita [28], la pirrotita [29] o la greigita [30]. De acuerdo con los resultados de difracción de

Rayos X presentados en la sección 5.2.2.1, el campo magnético de 30,5-31,3 Tesla es consistente con la formación de mackinawita magnética.

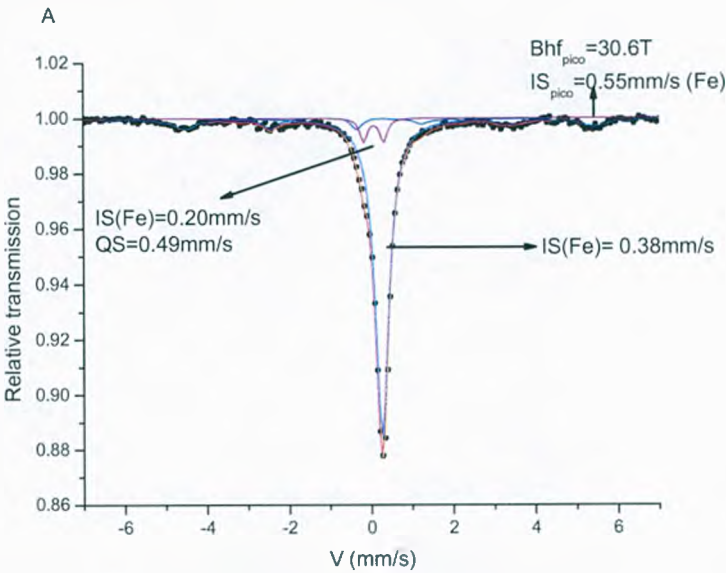


Figura 5.13. Espectro Mössbauer adquirido a temperatura ambiente de los productos de corrosión en solución saturada de H₂S (1bar), 24°C, pH 2,7.

Señal	I.S. (mm s^{-1})	Q.S. (mm s^{-1})	BHF (Tesla)	Abundancia relativa (%)
Singulete(S ₁)	0,36-0,41			44-70
Doblete (D ₁)	0,11-0,23	0,47-0,74	-	4-30
Distribución magnética	0,50-0,55	-0,05	31,0 (may.)	19-20
	0,4-0,81		38,8-40,6	
	0,94-1,12		47,6-54	

Tabla 5.7. Parámetros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente de los sulfuros de Fe formados a pH 2,7, 24°C, 1 bar H₂S.

5.2.2.2. Formación de sulfuros a pH 4,3-4,4 y 24°C

A pH 4,3-4,4 se detectó una capa oscura no estequiométrica formada por un compuesto del tipo $M(S,O)_{1-x}$, con M: Fe, Mo, Cr, Mn, Cu, Ni y Na (Tabla 5.8). Por difracción de Rayos X, se identificó mackinawita; la cual se desprendía fácilmente del acero durante la manipulación de las muestras. La concentración de los cationes sustitutos estaba relacionada con la composición del acero: mayores contenidos de Cu y Mo en el acero resultaron en mayores

contenidos de esos cationes en la mackinawita. Así como en la capa base formada a pH 2,7, la falta de morfología de la capa y la presencia de los cationes presentes en el acero resultó consistente con la formación de esta fase por reacción en estado sólido entre el acero y el H_2S .

Los parámetros de red de la mackinawita encontrados fueron: $a = b = 3,682 \text{ \AA}$ y $c = 5,043 \text{ \AA}$; similares a los encontrados en la mackinawita formada a pH 2,7.

La baja presencia de cristales a pH 4,3-4,4 puede explicarse con la presencia del acetato, el cual actúa como agente complejante del Fe^{2+} , y por lo tanto modificando su concentración en la interfase sólido/solución.

5.2.2.3. Formación de sulfuros a pH 2,7 y 40°C

A 40°C se formó un sulfuro bastante más adherente que a 24°C, cuya capa externa era bastante más fina que la formada a 24°C (Figura 5.14). La composición química de la capa base presentaba una relación S:O 1,1:1, resultando más rica en azufre que la obtenida a 24°C para el mismo acero (Tabla 5.5). La composición de la capa externa resultó similar a la obtenida a 24°C: deficiente en S^{2-} , estimándose en $\text{FeS}_{0,88}$.

Los espectros XPS obtenidos de la capa externa y la capa base se muestran en la Tabla 5.9. Tal como se observó por SEM, en la capa base se detectaron Cr y Mo, y a partir de las energías de enlace determinadas por XPS, se asignaron a las uniones $\text{Cr}^{3+} - \text{S}$ y $\text{Mo}^{4+} - \text{S}$. Estas energías de enlace resultaron similares a las formadas en el mismo medio a 24°C.

Se observó una diferencia en la energía de enlace de la unión $\text{Fe}^{2+} - \text{O}$ (Figura 5.15) de las capas externa e interna, resultando mayor en la capa interna como consecuencia del mayor contenido de O^{2-} .

Por difracción de Rayos X se identificó principalmente mackinawita (Figura 5.16); encontrándose FeS cúbico en algunas regiones caracterizadas por su tinte rojizo (Figura 5.17). Tanto la presencia del tinte rojizo característico del óxido y la de sulfuro de hierro cúbico pueden vincularse con zonas de alta la velocidad de corrosión.

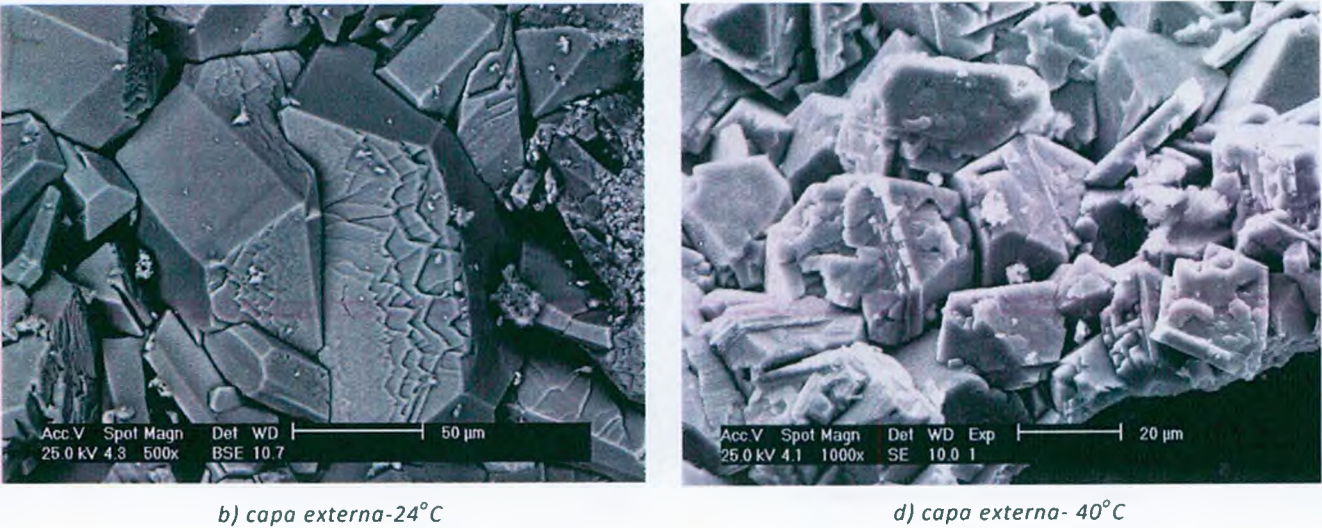


Figura 5.14. Micrografías electrónicas de barridos de los productos de corrosión formados a pH 2,7. Acero C.

T(°C)	Acero	Capa base (en contacto con el acero)		Capa externa (cristales)
		Fe(S,O) _x S : O	Otros elementos	
pH 4,3-4,4				
24	A	Fe(S,O) _{0,93} 0,31:1	Fe _{0,81} Na _{0,09} Mo _{0,04} Cr _{0,08} Mn _{0,02} Cu ₀ Ni ₀	Muy baja
	B	Fe(S,O) _{1,04} 0,34:1	Fe _{0,76} Na _{0,06} Mo _{0,05} Cr _{0,10} Mn _{0,02} Cu _{0,02} Ni _{0,007}	
	C	Fe(S,O) _{1,33} 0,30:1	Fe _{0,77} Na _{0,12} Mo _{0,06} Cr _{0,08} Mn _{0,02} Cu ₀ Ni ₀	
	D	Fe(S,O) _{1,48} 0,30:1	Fe _{0,77} Na _{0,09} Mo _{0,06} Cr _{0,08} Mn _{0,02} Cu _{0,01} Ni _{0,004}	
	E	Fe(S,O) _{1,30} 0,37:1	Fe _{0,70} Na _{0,16} Mo _{0,07} Cr _{0,10} Mn _{0,01} Cu _{0,012} Ni _{0,007}	

Tabla 5.8. Composición química de los productos formados a pH 4,3-4,4, 1 bar de H₂S determinados por EDS (% atómico)

T(°C)	Transición		Energía de enlace, eV	FWHM, eV	Asignación
40 (capa base)	Fe	Fe 2p _{3/2}	712,1	2,6	Fe ²⁺ – S
		Fe 2p _{1/2}	725,6	2,5	
		Fe 2p _{3/2}	714,3	3,6	Fe ²⁺ – O
		Fe 2p _{1/2}	727,9	2,6	
		Fe 3p _{3/2}	58,3	2,9	
	Cr	Cr 2p _{3/2}	578,4	2,9	Cr ³⁺ – S
	Mo	Mo 3d _{5/2}	233,4	1,9	Mo ⁴⁺ – S
		Mo 3d _{3/2}	236,5	2,9	
	O	1s	532,04	2,0	O, OH ⁻
	S	S 2p _{3/2}	162,3	1,4	S ²⁻
		S 2p _{1/2}	164,7	2,9	
		S 2p	170,0	2,6	SO ₄ ²⁻
40 (capa ext.)	Fe	Fe 2p _{3/2}	712,4	2,7	Fe ²⁺ – S
		Fe 2p _{1/2}	725,4	2,1	
		Fe 2p _{3/2}	713,4	3,5	Fe ²⁺ – O
		Fe 2p _{1/2}	727,8	2,0	
		Fe 3p _{3/2}	57,3	4,8	
	O	1s	530,2	1,2	OH ⁻
			532,3	2,2	Mayoritaria
	S	S 2p _{3/2}	162,7	1,8	S ²⁻
		S 2p _{1/2}	164,0	2,5	
		S 2p	169,5	3,6	SO ₄ ²⁻

Tabla 5.9. Parámetros XPS de los sulfuros de Fe formados a 40°C, pH 2,7. Acero C.

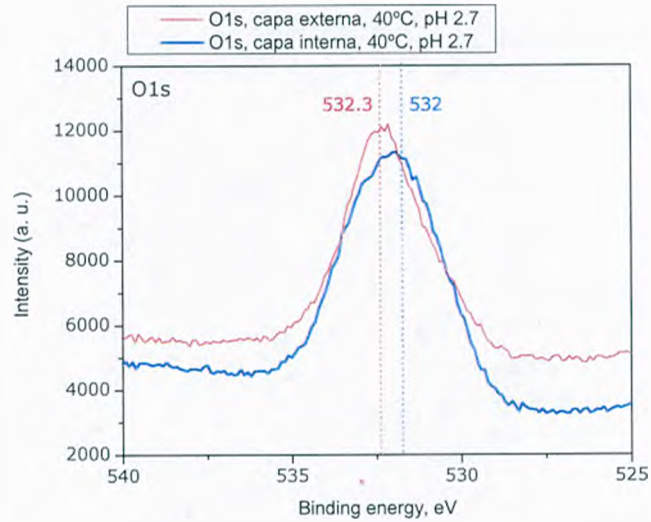


Figura 5.15. Espectro XPS de la capa base y externa de los sulfuros formados a 40°C, pH 2,7 (acero C).

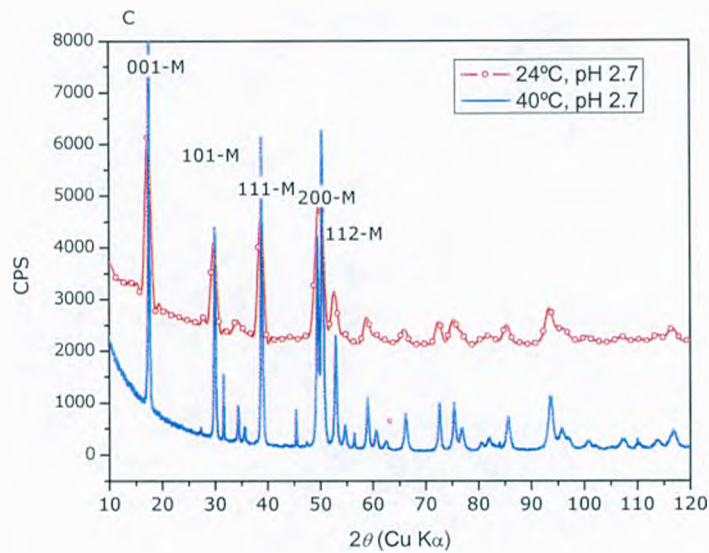


Figura 5.16. Espectro de Difracción de Rayos X de los sulfuros formados a 24°C y 40°C, pH 2,7, Acero C. M: mackinawita o FeS tetragonal.

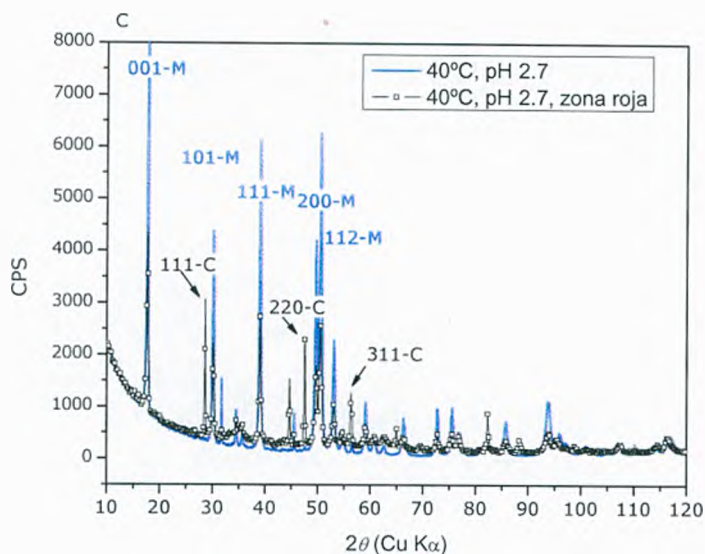


Figura 5.17. Espectro de Difracción de Rayos X del sulfuro formado a 40°C en pH 2,7. Dos zonas distintas sobre la superficie del acero C. M: mackinawita o FeS tetragonal, C: FeS cúbico.

Los espectros infrarrojos de las muestras obtenidas a 40°C con y sin la presencia de H₂S se muestran en la Figura 5.18. Las bandas cercanas a 1493-1453 cm⁻¹ parecen estar asociadas a las uniones que involucran las mismas capas orbitales del hierro y el anión considerado ya que aparecen en ambos espectros. Los compuestos formados en medios sulfhídricos presentan pocas bandas de absorción en el infrarrojo. La unión O...H presenta una banda característica alrededor de 3400 cm⁻¹, la que se observa solamente en el espectro del oxihidróxido obtenido en solución ácida en presencia de nitrógeno.

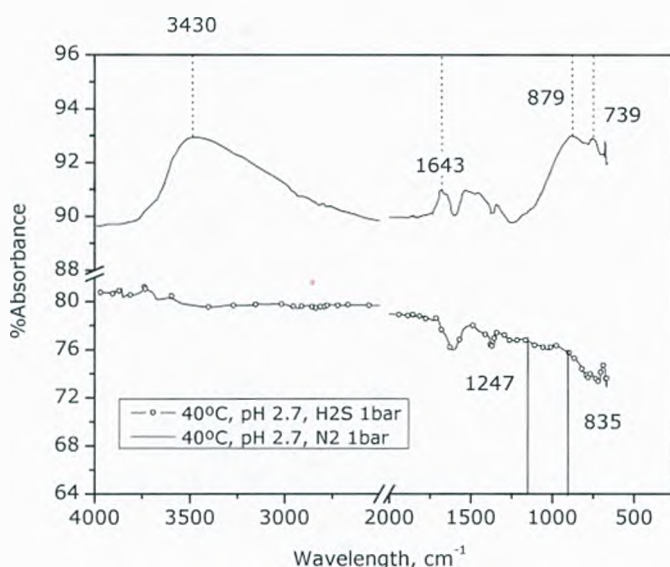


Figura 5.18. Espectro infrarrojo de los productos obtenidos a 40°C, pH 2,7 con y sin 1 bar de H₂S (acero C).

5.3. Estabilidad de los sulfuros de hierro

Resulta de importancia conocer la reactividad de los sulfuros de hierro ya que brinda información acerca de la estabilidad de la estructura cristalina. En particular, se ha reportado la transformación espontánea de FeS cúbico a mackinawita a temperatura ambiente [31, 32, 33]; vinculándose además a la fuerza impulsora de esta transformación con la disminución de energía interna a partir de la disminución de defectos internos del sulfuro de hierro cúbico formado en medio ácido. La mencionada transformación es topotáctica; implicando un reordenamiento de la estructura cristalográfica manteniendo al mismo tiempo que la coherencia cristalina. En esta sección se estudió la velocidad de transformación del sulfuro de hierro cúbico formado en soluciones de pH 2,7 saturadas con 1 bar de ácido sulfhídrico luego de ser removido de la solución de ensayo; dejándolo en contacto con el aire a temperatura ambiente. La transformación de FeS cúbico fue monitoreada por difracción de Rayos X. Para ello se midieron los picos de mayor intensidad de la mackinawita ([001], [101], [111], [200], [112], [201]) y del FeS cúbico ([111], [220], [311]) a distintos tiempos luego de la remoción del producto de corrosión de la solución.

La fracción transformada de FeS_{cub} (x) en función del tiempo se ajustó con una ecuación de tipo Avrami:

$$x = 1 - \exp(-mt^n) \quad (5. 203)$$

donde los valores de m y n se obtuvieron de la regresión $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln t$ (Figura 5.19). Los valores de n y m obtenidos fueron $(2,61 \pm 0,12)$ y $9,12 \cdot 10^{-8}$ calculado en horas, respectivamente. El valor de n obtenido puede asociarse al de una transformación sin nucleación y con velocidad de crecimiento constante ($n = 3$) [34].

Luego de 27 días, la transformación $\text{FeS}_{\text{cub}} \rightarrow$ mackinawita se completó, sin cambios morfológicos significativos. La relación c/a de la mackinawita se mantuvo constante durante la transformación (Figura 5.20). La transformación cristalográfica tiene asociado un aumento del tamaño de grano cristalográfico ya que los picos de difracción de mackinawita resultaron más anchos que los del sulfuro cúbico. El mecanismo de transformación involucraría la migración de la mitad de los átomos de Fe a sitios tetraédricos adyacentes en una red cúbica compacta de sulfuros [31,35]. La mackinawita resultante de la transformación en estado sólido no sufrió modificaciones posteriores en los siguientes 18 meses.

La transformación del FeS cúbico a mackinawita evidencia la poca estabilidad del sulfuro cúbico la cual se origina en la gran cantidad de defectos que posee dicha estructura como resultado de la alta velocidad de formación que posee. Asimismo, la mackinawita se presenta como una estructura tetragonal altamente estable aún en presencia de oxígeno;

evidenciando que la oxidación de sulfuro a disulfuro procede muy lentamente en las condiciones ambientales habituales.

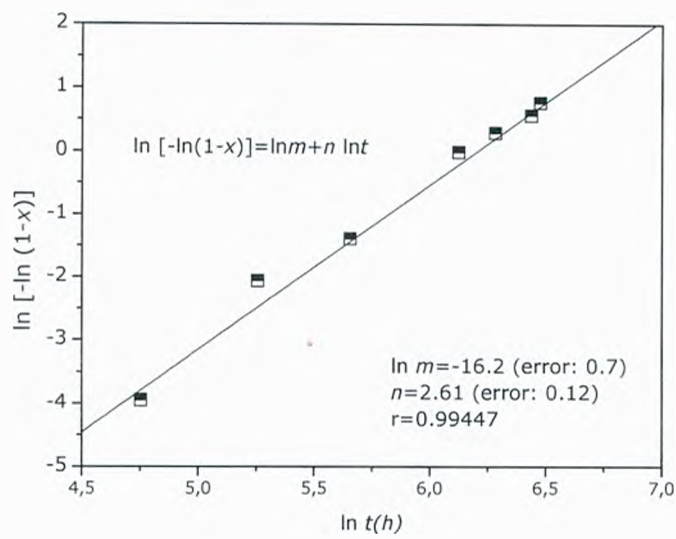


Figura 5.19. Cinética de transformación del FeS cúbico en mackinawita a temperatura ambiente.

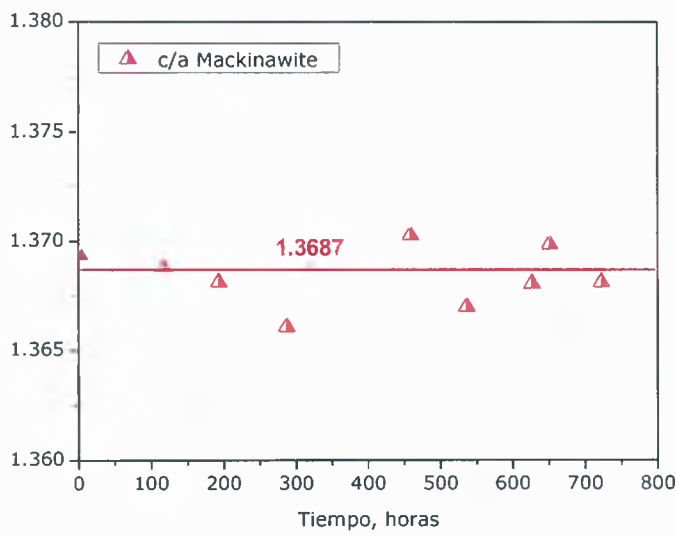


Figura 5.20. Relación c/a de la mackinawita durante la transformación $\text{FeS}_{\text{cub}} \rightarrow \text{mackinawita}$

5.4. Inserción de hidrógeno en presencia de sulfuro de hierro

En la sección 5.2.2 se vio que los sulfuros de hierro formados a potencial de corrosión en medios sulfhídricos presentaban distinta adherencia, permeabilidad de cationes y cristalografía dependiendo de las características de la capa formada por reacción en estado sólido. Sulfuros con mayores relaciones S : O presentaban menores cantidades de estructura cúbica y mackinawita de mayor adherencia.

Es interesante notar que la capa formada por reacción en estado sólido en todas las condiciones ensayadas tuvo un espesor menor a 70 μm ; lo que resulta entre el 3,5 y 7% del espesor de la membrana de permeación utilizadas (L : 1000-2000 μm) por lo que su formación no influye en la estabilidad del flujo máximo de permeación, pudiendo afectar, en cambio, la cantidad de hidrógeno absorbido, efecto que se presentará a continuación.

En la Figura 5.21 se muestra la concentración de hidrógeno absorbido obtenido a 24°C para distintas relaciones S : O de la capa base (Tabla 5.5): cuanto mayor es el contenido de azufre en la capa base menor es la cantidad de hidrógeno absorbido.

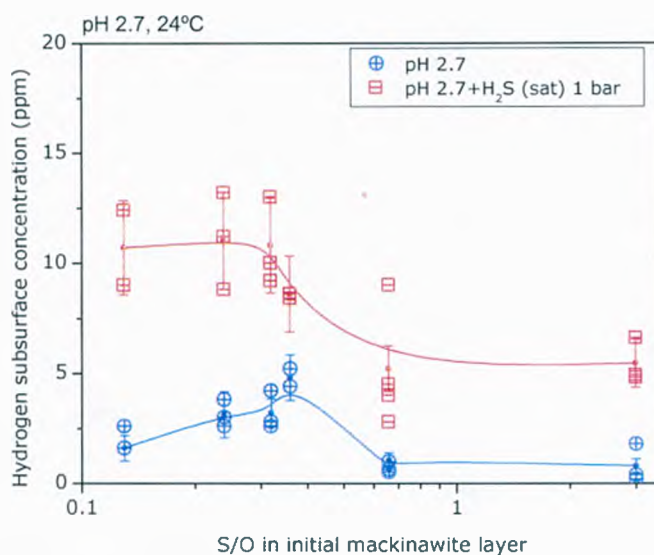


Figura 5.21. Concentración de hidrógeno difusible absorbido a pH 2,7 y 24°C en función de la relación S : O de la capa base.

Al aumentar el tiempo de ensayo, el flujo permeación comenzó a decaer una vez, por lo que alcanzó un valor máximo, como puede verse en la Figura 5.22 [**]. Esta disminución del flujo máximo se relaciona directamente con la disminución de concentración de hidrógeno

** La forma oscilante del decaimiento no fue objeto de estudio de esta tesis.

absorbido ($c_0/c_{0max} = j_L/j_{Lmax}$, ec.3.141, pág. 94). La variación de la cantidad de hidrógeno absorbido se cuantificó utilizando el cociente entre la concentración luego de 160 horas de ensayo respecto de la concentración máxima ($c_0(160hs)/c_{0max}$); los resultados se presentan en la Tabla 5.10. En los aceros D y E que presentaban menores relaciones S:O en la capa base del sulfuro se observó una menor reducción de la concentración de hidrógeno en función del tiempo; mostrando a su vez menor variación del potencial de corrosión (Figura 5.23). Esta menor reducción de la concentración de hidrógeno absorbido y del potencial de corrosión en función del tiempo se relacionaría con la presencia de un sulfuro menos protectorio.

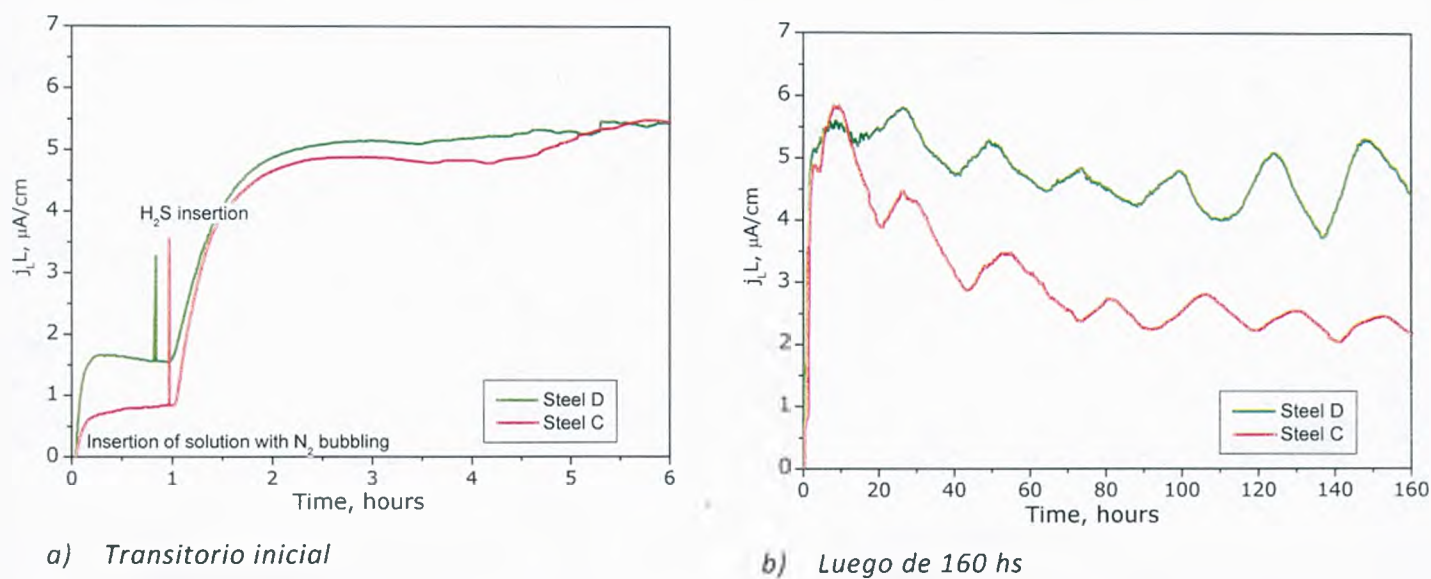


Figura 5.22. Flujo de permeación de hidrógeno en función del tiempo para los aceros C y D obtenidos a potencial de corrosión en solución NACE A, pH 2,7 (1 bar de H₂S).

Acero	A	B	C	D	E
S/O en la capa base	2,8	0,17	0,75	0,35	0,30
$(c_0(160hour)/c_{0max})$	0,45	0,50	0,41	0,71	0,71

Tabla 5.10. Concentración relativa de hidrógeno absorbido luego de 160 horas de ensayo en función del tipo de acero y de la relación S : O de la capa base de sulfuro a pH 2,7 y 24°C.

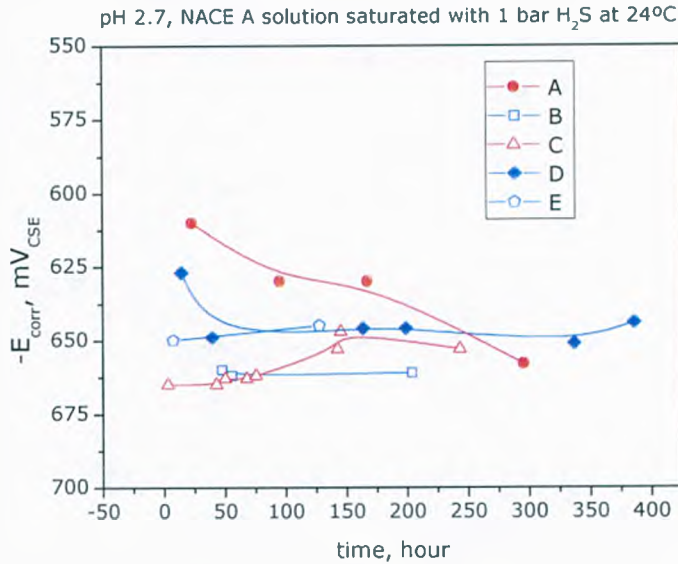


Figura 5.23. Potencial de corrosión en solución NACE A pH 2,7 saturada con 1 bar de H₂S a 24°C.

5.5. Discusión

En este capítulo se ha mostrado el efecto del ácido sulfhídrico en la corrosión y en la absorción de hidrógeno, siendo más importante este último ya que para pequeñas cantidad de ácido presente, la velocidad relativa de inserción de hidrógeno se incrementa significativamente. Este último efecto sería producto de la acción catalítica del ácido sulfhídrico el cual introduciría un mecanismo alternativo de inserción de hidrógeno a partir de la formación del intermediario (Fe–SH₃[•]) (sección 4.1.4, pág. 126).

Como la inserción de hidrógeno se produce preferentemente a través de las especies adsorbidas (mecanismo principalmente indirecto), las especies (Fe–SH₃[•]) y (Fe–H_{ads}[•]) compiten por los mismos sitios de adsorción, por lo que cualquier modificación del pH y/o de presión de ácido sulfhídrico cambiará el balance de los intermediarios adsorbidos y por lo tanto la velocidad relativa de inserción de hidrógeno de acuerdo a la efectividad de cada especie adsorbida. Se ha visto también que las características del sulfuro formado determinan su adherencia y permeabilidad al hidrógeno, afectando además la concentración de hidrógeno en equilibrio con el medio para un determinado acero.

Cuando se analiza el gráfico de severidad de la fragilización por hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico propuesto en la norma ISO 15156/NACE MR0175 (Figura 5.24) deben considerarse todos los efectos mencionados ya que la velocidad de corrosión y la de inserción de hidrógeno es producto tanto del pH como de la presión del ácido sulfhídrico y

del tipo de acero estudiado:

- En las regiones *sour* más severas la absorción de hidrógeno ocurriría principalmente por el camino de reacción que involucra ($\text{Fe}-\text{SH}_3^*$) y la velocidad de corrosión estaría dada por la componente que involucra a dicho intermediario:

$$j_{\text{corr}} = j_{\text{corr}}(\text{H}^+, \theta_{\text{H}}, \text{H}_2, \text{layer}) + j_{\text{corr}}(\text{H}^+, \text{H}_2\text{S}, \text{FeS}) \approx j_{\text{corr}}(\text{H}^+, \text{H}_2\text{S}, \text{FeS}) \quad (5.204),$$

siendo la fracción de hidrógeno absorbida máxima aunque menor a la unidad.

- En las regiones de severidad intermedia en las cuales la fracción de ($\text{Fe}-\text{SH}_3^*$) y ($\text{Fe}-\text{H}_{\text{ads}}^*$) serían comparables, tanto la velocidad de corrosión y la absorción de hidrógeno procederían por los dos caminos de reacción, resultando los productos de corrosión oxi-hidróxidos de Fe parcialmente convertidos a sulfuros:

$$j_{\text{corr}} = j_{\text{corr}}(\text{H}^+, \theta_{\text{H}}, \text{FeOH}) + j_{\text{corr}}(\text{H}^+, \text{H}_2\text{S}, \text{FeS}) \quad (5.205).$$

Para pH mayores a 5,5 se espera algún efecto beneficioso del producto de corrosión sobre la velocidad de corrosión, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.24. En soluciones sulfhídricas, la protectividad y la estabilidad de los sulfuros formados aumentan con el pH y la temperatura [15]. En el caso de los ensayos NACE a potencial de corrosión a 1 bar de H_2S y pH 2,7, los sulfuros que se forman son poco adherentes y no reducen efectivamente la permeación de hidrógeno. Se ha visto que distintas composiciones químicas del acero base AISI 4130 pueden generar sulfuros con distinta cristalografía, adherencia y protectividad. En este contexto la velocidad de corrosión puede expresarse como función de las especies involucradas en las reacciones electroquímicas incluyendo el efecto de los productos de corrosión formados según:

$$j_{\text{corr}} = j_{\text{corr}}(\text{H}^+, \theta_{\text{H}}, \text{H}_2, \text{FeOH}) + j_{\text{corr}}(\text{H}^+, \text{H}_2\text{S}, \text{FeS}) = j_{\text{corr}}(\text{H}^+, \theta_{\text{H}}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{corrosion layer}) \quad (5.206)$$

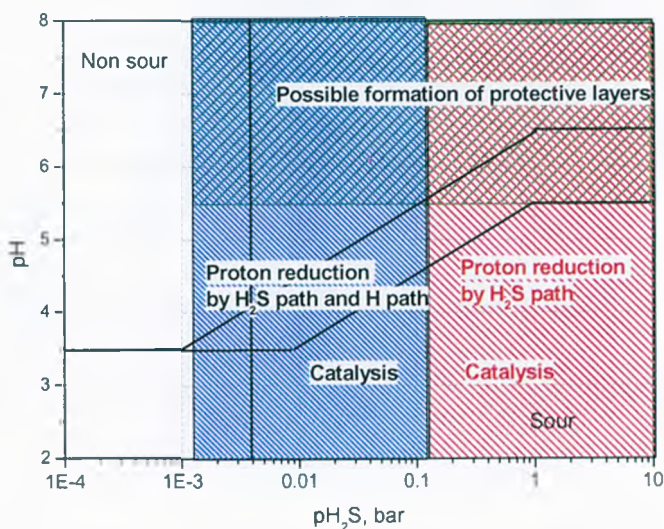


Figura 5.24. Efecto del H_2S en la fragilización utilizando el diagrama de de la ISO 15156,

5.6. Resumen

En esta sección se ha mostrado como el ácido sulfhídrico y el pH modifican la velocidad de corrosión y la cantidad de hidrógeno absorbido en base al mecanismo de inserción propuesto en la sección 4.1.4. Dicho mecanismo se ha utilizado para interpretar el gráfico de severidad del ácido sulfhídrico propuesto en la norma ISO 15156/NACE MR0175.

Asimismo se han caracterizado extensamente los sulfuros formados en medios sulfhídricos así como sus precursores. Se ha visto que en primera instancia y por contacto directo de la solución se forma una fina capa de oxi-hidróxido de hierro que luego se transforma parcialmente a sulfuro una vez que se introduce el ácido sulfhídrico. Esta primera capa se forma por reacción en estado sólido y contiene los elementos de aleación presentes en el acero. En las condiciones ensayadas ($pH < 5$ y $T \leq 40^\circ C$) esta primera capa que se forma por reacción en estado sólido contiene la estructura cristalográfica de la mackinawita [36,37,38] y distintas relaciones S:O de acuerdo con la composición base del acero. La porosidad y adherencia de los sulfuros formados como su protectividad se ve afectada por esta relación resultando menos adherente y menos protectorio para relaciones S:O menores a dos.

La alta porosidad de la capa base de mackinawita permite el pasaje de iones ferrosos hacia la solución; los cuales forman segunda fase cuando se alcanza el producto de solubilidad correspondiente.

A pH 2,7, la concentración de Fe^{2+} aún en presencia de la capa base de mackinawita es lo suficientemente alta como para que precipiten mackinawita y el sulfuro de hierro cúbico. La precipitación de este último es de particular importancia ya que es el más soluble de todos

los monosulfuros de hierro [39] y se la ha relacionado con mayores velocidades de corrosión en el acero subyacente. Al aumentar la velocidad de corrosión se incrementa la cantidad de sulfuro de hierro cúbico y el contenido de oxígeno en la relación S:O de la capa base, aumentando además la cantidad de hidrógeno absorbido.

Por último se ha visto que el sulfuro de hierro cúbico formado en solución es inestable y se transforma a temperatura ambiente y al aire en mackinawita. La fuerza impulsora para esta transformación se vincularía con la disminución de la cantidad de defectos en la estructura cúbica como consecuencia de la alta velocidad de formación.

5.7. Referencias

- [1] K. Kobayashi, T. Omura, M. Ueda, K. Nakamura, *Eurocorr 2006* (2006).
- [2] J. Kittel, F. Ropital, J. Pellier, *Corrosion NACE 2008*, Paper No. 08409 (2008).
- [3] Asahi, M. Ueno, T. Yonezawa, *Corrosion* 50 (7), 537 (1994).
- [4] A. Kawashima, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *Corrosion* 32, 321 (1976).
- [5] S. Duval, R. Antaño-Lopez, C. Scomparin, M. Jerome, F. Ropital, *Corrosion NACE 2004*, Paper No. 04740 (2004).
- [6] M. J. Cancio, T. Perez, J. R. Collet Lacoste, *Hydrogen insertion mechanisms in iron in sulfide media, Eurocorr 2007*, Freiburg, Germany (2007).
- [7] R. N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh, H. W. Pickering, *Corrosion* 46 (6), 460 (1990).
- [8] D. Brion, *Applications of Surface Science*, Vol 5, 133 (1980).
- [9] C. R. Clayton, Y. C. Lu, *Journal Electrochem. Soc.* 133 (12), 2465 (1986).
- [10] B. E. Chenhall, J. Ellis, P. T. Crisp, P. Payling, R. K. Tandon, R. S. Baker, *Application of Surface Science* 20, 527 (1985).
- [11] V. M. Goldschmidt, *J. Chem. Soc.* 655 (1937).
- [12] R. M. Cornell, U. Shwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Weinheim, N.Y. (1996).
- [13] E. Murad, J. L. Bishop, *Amer. Mineral.* 85, 716 (2000).
- [14] J. Morse, F. J. Millero, J. C. Cornwell, D. Rickard, *Earth Science Reviews* 24, 1-42 (1987).
- [15] D. W. Shoesmith, P. Taylor, M. Grant Bailey, D. G. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, 1007 (1970).
- [16] R. Yu X, F. Liu, Z. Wang, Y. Chen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 50 (2), 159 (1990).
- [17] H. Binder, *Z. Naturforsch. B* 28, 256 (1973).
- [18] D. Brion, *Application of Surface Science* 5, 133 (1990).
- [19] J. C. Carver, G. K. Schweitzer, T. A. Carlson, *J. Chem. Phys.* 57, 973 (1972).
- [20] R. V. Siriwardere, J. M. Cook, *J. Colloid Interface Sci.* 108, 414 (1985).
- [21] D. F. Korolov, *Geochem. Journal.* 4, 452 (1958).
- [22] E. Matsubara, H. Inoue, M. Oku, M. Saito, S. Suzuki, T. Kosaka, Y. Waseda, *Scripta Materialia* 36 (8), 841 (1997).
- [23] J. M. Gimal, P. Marcus, *Corrosion Science* 33 (5), 805 (1992).
- [24] A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, Y. C. Lu, *Journal Electrochem. Soc.* 133 (12), 2459

(1986).

[25] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 3ra edición.

[26] D. J. Vaughn, M. S. Ridout, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 741 (1971).

[27] J. A. Morice, L. V. C. Rees, D. T. Rickard, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 3797 (1969).

[28] S. S. Hafner and G. M. Kalvius, *Z. Kryst.* 123, 443 (1966).

[29] O. Kruse, *Amer. Mineral.* 75, 755 (1990).

[30] M. R. Spender, J. M. D. Coey, A. H. Morrish, *Can. J. Phys.* 50, 2313 (1972).

[31] R. de Médicis, *Science*, 170, 1190 (1970).

[32] S. Takeno, H. Zoka, T. Niihara, *Amer. Mineral* 55, 1639 (1970).

[33] J. B. Murowchick, H. L. Barnes, *Amer. Mineral* 71, 1243 (1986).

[34] Christian J. W., *Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford (1975).

[35] Taylor, L. A., Finger L. W., *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 69, 319 (1971).

[36] R. A. Berner, *Science* 137, 669 (1962).

[37] D. T. Rickard, *Stockholm Contrib. Geol.* 20, 67 (1969).

[38] R. E. Sweeney, I. R. Kaplan, *Geology* 68, 618 (1973).

[39] J. Morse, F. J. Millero, J. C. Cornwell, D. Rickard, *Earth Science Reviews* 24, 1 (1987).

6. Resistencia a la fisuración por hidrógeno en medios sulfhídricos

En los dos capítulos anteriores se ha visto como el ácido sulfhídrico aumenta la velocidad de corrosión, la velocidad de absorción de hidrógeno y modifica la difusión de hidrógeno en los aceros del tipo AISI 4130. Es el objetivo de esta sección vincular los resultados presentados en los capítulos mencionados con el efecto que tienen en la fisuración por hidrógeno en medio sulfhídrico, evaluada a través del parámetro fractomecánico, K_{ISSC} .

6.1. Efecto del pH y la presión de sulfhídrico en K_{ISSC}

El efecto del pH y la presión parcial de ácido sulfhídrico (a 24°C) en K_{ISSC} se muestran en la Figura 6.1 para el acero 1Cr-0,7Mo con 103 ksi y 129 ksi de tensión de fluencia. Los valores en azul son los correspondientes a presión de sulfhídrico nula, utilizándose un burbujeo de gas inerte de alta pureza. Para un dado pH, la disminución de la presión de ácido sulfhídrico aumenta K_{ISSC} ; mientras que el aumento del pH aumenta K_{ISSC} con excepción del ensayo a 1 bar de H_2S en el que permanece aproximadamente constante. Estos resultados implican que para un dado grado, estas diferencias en K_{ISSC} son producto de las distintas concentraciones de hidrógeno absorbido ya que el desplazamiento inicial es constante en este caso [†].

La concentración de hidrógeno absorbido es por un lado dependiente de la severidad del medio y por otro de la difusividad del acero considerado, lo que matemáticamente se expresa como[†]:

$$c_0 = \frac{\Phi_{eq}}{D} \tag{6.207}.$$

[†] El desplazamiento inicial es función de la fluencia (sección 3.4) por lo la comparación que no es directa entre materiales de distinto grado.

[†] Obtenida mediante combinación de las ec.3.145 y 3.141.

En la sección 4.2.3.2 se ha visto que el flujo de permeación resulta del producto de la concentración de protón y la de ácido sulfhídrico (o lo que es lo mismo una relación inversa logarítmica con el pH) y que la difusividad disminuye con la tensión de fluencia del acero. En otras palabras, considerando el mismo desplazamiento aplicado (y por ende el mismo factor de intensidad inicial de tensiones) se espera que el acero con mayor tensión de fluencia solubilice más hidrógeno como consecuencia de su menor difusividad aún cuando las condiciones de pH y presión parcial de ácido sulfhídrico sean las mismas. Para un material con una tensión de fluencia establecida (D constante), se espera un menor c_0 al disminuir la actividad de hidrógeno; y en consecuencia un mayor K_{ISSC} . En ausencia de ácido sulfhídrico la actividad de hidrógeno es mínima, y por lo tanto K_{ISSC} es máximo, ya que la inserción de hidrógeno sólo procede por reducción del protón.

Reuniendo los valores de K_{ISSC} para el acero 1Cr-0,7Mo(C) presentados en la Figura 6.1 junto con los obtenidos a partir de tratamientos térmicos del mismo material y los c_0 [†], se exploró la dependencia funcional entre c_0 y K_{ISSC} ; encontrándose una dependencia exponencial decreciente entre ambas magnitudes [1]:

$$K_{ISSC} \propto (c_0)^{-0.41 \pm 0.08} \quad (6.208)$$

Dicha dependencia se muestra en la Figura 6.2 y resulta similar a correlaciones obtenidas para el factor de intensidad de tensiones en presencia de hidrógeno interno y externo (K_{IIHAC} , K_{IEHAC}) presentadas en la sección 2.4.1. El parámetro K_{ISSC} se asocia con un factor de intensidad de tensiones crítico en presencia de hidrógeno externo (K_{IEHAC}). La dependencia inversa entre K_{ISSC} y c_0 es cualitativamente similar a la mostrada por Vera et al. [2] para un grado P110.

Es interesante notar que aún cuando K_{ISSC} no es un valor umbral y c_0 no representa la concentración real en la punta de la fisura debido a que no considera el efecto de la tensión introducida por el desplazamiento [3,4,5,6]; K_{ISSC} y K_{IIIEAC} mostraron una dependencia similar con c_0 .

Esta similitud puede explicarse considerando que la tensión introducida por el desplazamiento conduce a una dilatación en la red cristalina que provoca un incremento de solubilidad relativa dependiente de dicha tensión [7] según:

$$\frac{c_H^\sigma}{c_H} = \exp(3\sigma^2 V / ERT) \quad (6.209),$$

[†] Obtenidos a partir de los ensayos de permeación en las mismas condiciones de pH y presión de ácido sulfhídrico que los ensayos fractomecánicos.

donde c_H^σ , c_H , σ , V y E son la concentración de hidrógeno en presencia de tensión aplicada, la concentración de hidrógeno en el material sin tensionar, la tensión aplicada, el volumen molar de hierro y el modulo elástico, respectivamente. Aún cuando se han realizado muchos trabajos posteriores, todos los enfoques consideran la misma proporcionalidad [8,9,10] donde el aumento de solubilidad es proporcional a la tensión hidrostática:

$$\frac{c_{\text{crack tip}}}{c_0} \propto \exp\left(\frac{\sigma_H V}{RT}\right) = f\left(\frac{\sigma_H V}{RT}\right) \quad (6.210).$$

Introduciendo este concepto en la ec. 6.208, ésta se transforma en:

$$K_{\text{ISSC}} (f c_0)^y = \text{cte} \quad (6.211),$$

explicando la tendencia mostrada en la Figura 6.2.

Por último, re-escribiendo 6.208 utilizando 6.207 y 4.193 (pág. 160) se expresa la dependencia explícita de K_{ISSC} con la concentración de ácido sulfhídrico, protón y la difusividad del acero considerado:

Aprox. válida para $H_2S \neq 0$

↓

$$K_{\text{ISSC}} \propto \left(\frac{\Phi_{\text{eq}}}{D}\right)^{-0.41 \pm 0.08} \propto \left(\frac{J_{L \max} L}{D}\right)^{-0.41 \pm 0.08} \propto \left(\frac{((H^+)(H_2S))^{0.196 \pm 0.008}}{D}\right)^{-0.41 \pm 0.08} \quad (6.212)$$

En otras palabras, el incremento de la actividad de hidrógeno, tanto por disminución del pH o de difusividad o aumento de la presión parcial de ácido sulfhídrico disminuyen K_{ISSC} . Por ejemplo, aceros más aleados con mayor densidad de dislocaciones tendrán menor resistencia que los grados más bajos de menor aleación.

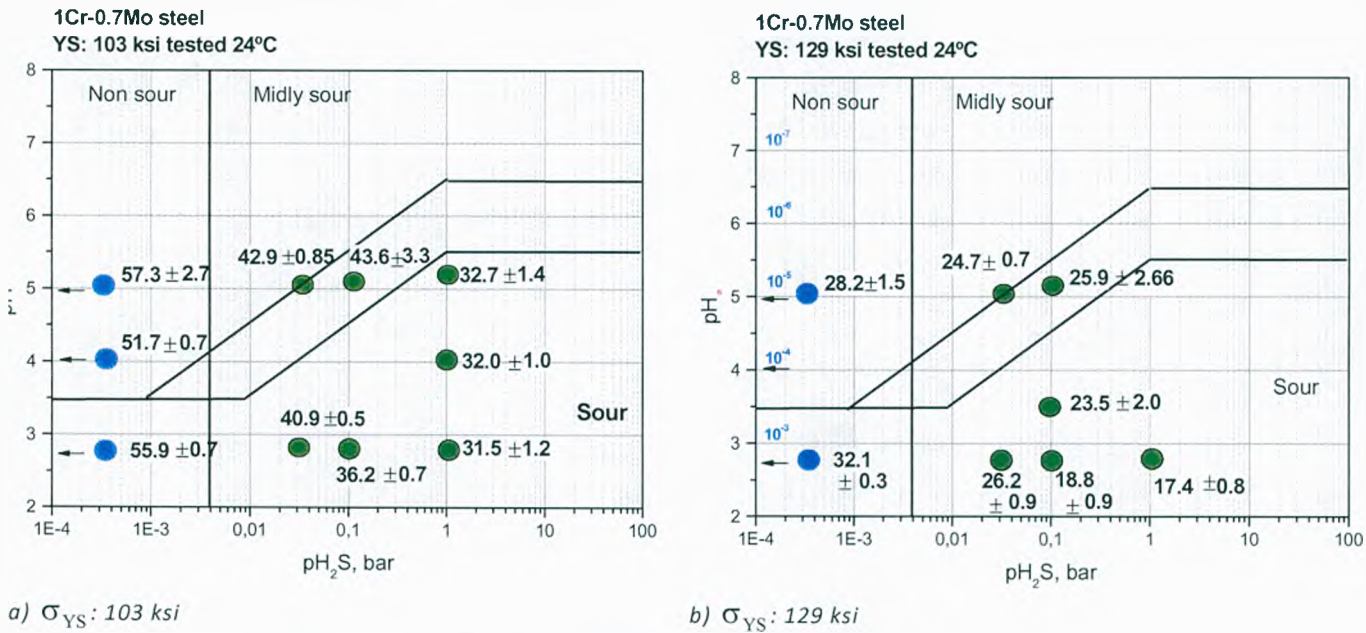


Figura 6.1. K_{ISSC} (ksi inch^{0.5}) para el acero 1Cr-0,7Mo (C) obtenido a 24°C ensayado con distintos pH y presiones parciales de H₂S. Los valores en azul corresponden a los obtenidos en ausencia de ácido sulfhídrico (burbujeo con gas inerte).

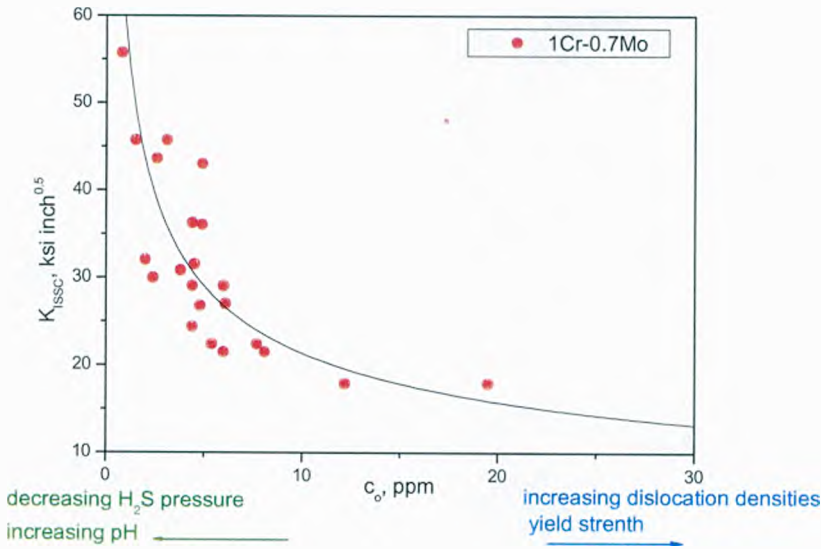


Figura 6.2. K_{ISSC} en función de la concentración máxima de hidrógeno difusible (c_0) para el acero 1Cr-0,7Mo.

Comparando la Figura 6.1a con la b, se observa que para el material de menor fluencia, hay mayor sensibilidad de K_{ISSC} con el pH y la presión de ácido sulfhídrico; y además hay una diferencia mayor entre el K_{ISSC} obtenido a 0,03 bar H₂S y el de 1 bar de nitrógeno. Por ejemplo, para pH 2,7 para el acero de 103 ksi de fluencia se obtiene un valor de

(40,9±0,5) ksi inch^{0,5} para 0,03 bar H₂S vs. (55,9±0,7) ksi inch^{0,5} para 1 bar de nitrógeno; mientras que para el de 129 ksi de tensión de fluencia se obtiene (26,2±0,9) ksi inch^{0,5} vs. (32,1±0,3) ksi inch^{0,5} respectivamente. Esta diferencia tiene su origen en que para el acero de mayor fluencia, el producto ($f c_0$) es mayor como consecuencia del mayor número de dislocaciones y de la tensión que generan. Es decir, asumiendo una misma concentración crítica de hidrógeno tal que produzca la propagación de la fisura, en los aceros de mayor tensión de fluencia se requerirá una menor tensión en la punta de la fisura (menor desplazamiento o espesor de cuña en el ensayo DCB) para alcanzarla.

6.2. Efecto del grado/fluencia del acero

La determinación de K_{ISSC} según la norma NACE TM0177 se realiza a partir de la aplicación de un desplazamiento constante, lo que genera un campo de tensiones en la punta de la fisura. Este campo de tensiones disminuye a medida que transcurre el ensayo. Debido a que el desplazamiento inicial especificado por la norma es función del grado/fluencia del acero, siendo mayor para menores fluencias, es evidente que el factor de intensidad de tensiones inicial resulta distinto para los distintos grados.

La disminución del desplazamiento conduce a una menor tensión de apertura, y por lo tanto, una menor fuerza impulsora para el crecimiento. Menores factores de tensión iniciales en el método D asemejan a K_{ISSC} con un valor umbral o threshold- K_{IEHAC} , mientras que la aplicación de mayores factores iniciales acentúan el carácter de ensayo de de arresto. Resulta evidente que a medida que K_{ISSC} se asemeje más a K_{IEHAC} , K_{ISSC} será menos sensible a variaciones del factor inicial aplicado, tal como mostraron Ashahi et al. [11]. Un último punto a considerar es la diferencia conceptual entre las distintas fuerzas impulsoras para el crecimiento de la fisura basadas en la elección de distintos desplazamientos según la fluencia del acero (según norma NACE TM0177, sección 3.4, pág. 88); las que conllevan a una distinta interpretación de K_{ISSC} : la resistencia a la fisuración de aceros de menor fluencia (mayores desplazamientos) no solamente son más sensibles al factor de tensión inicial sino que además tienen una componente mayor de ensayo de tipo arresto; mientras que los obtenidos para aceros de mayor fluencia (menores desplazamientos) tendrán una componente mayor de ensayo de tipo umbral.

El distinto desplazamiento junto con la mayor susceptibilidad de los aceros de alta fluencia a la fragilización por hidrógeno darán una dependencia decreciente de K_{ISSC} con la tensión de fluencia; siendo el tipo de relación obtenida producto de ambos factores, tal como se muestra en la Figura 6.3. En dicha figura se muestra además, el incremento del hidrógeno absorbido como consecuencia de la presencia de ácido sulfhídrico (mostrado en la sección anterior).

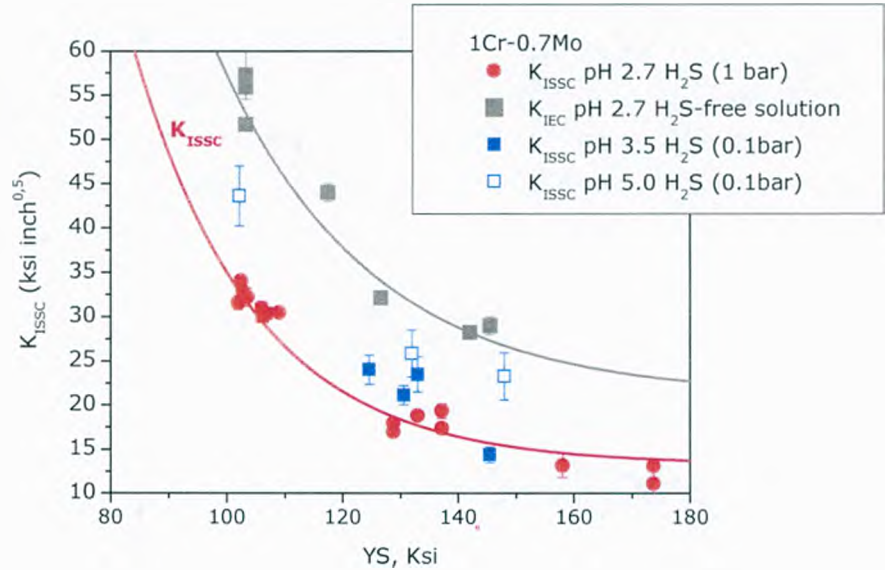


Figura 6.3. K_{ISSC} (ksi inch^{0.5}) obtenido a 24°C para el acero 1Cr-0,7Mo (C) en función de la tensión de fluencia para distintas soluciones NACE.

6.3. Efecto de la temperatura

La temperatura de ensayo para el Método D (NACE TM 0177) está especificada en 24°C hay varios estudios recientes que evalúan el efecto de la temperatura sobre K_{ISSC} [12,13,14]. Este hecho es consecuencia del desarrollo creciente de las aplicaciones off-shore en los últimos años, en los cuales los aceros están sometidos a temperaturas de hasta 4°C.

El efecto de la temperatura y la presión de ácido sulfhídrico en K_{ISSC} del acero 1Cr-0,7Mo (C) de 103 ksi de tensión de fluencia ensayado a pH 2,7 se presenta en la Figura 6.4. Dada una temperatura, la disminución de ácido sulfhídrico en la solución (menor presión de ácido sulfhídrico) aumenta K_{ISSC} como consecuencia de la menor concentración de hidrógeno absorbido (efecto presentado en la sección 6.1). Por otra parte, la reducción de la temperatura disminuye el valor de K_{ISSC} ; cuyo valor depende además de la presión de sulfhídrico.

Como se mencionó en la sección 6.1, K_{ISSC} depende inversamente de la concentración de hidrógeno absorbido, la cual resulta del cociente entre el flujo de permeación y de la difusividad del acero (ec.6.207):

$$K_{ISSC} \propto \left(\frac{j_{L,trans} L}{D} \right)^{-0.41 \pm 0.08}$$

(6.213a).

El flujo de permeación en estado estacionario es la resultante del balance de masa entre el hidrógeno formado por la reducción del protón y la recombinación de hidrógeno, expresándose en forma genérica como un flujo dependiente de las reacciones superficiales que están involucradas en la absorción de hidrógeno, J_{surface} . De esta forma K_{ISSC} puede escribirse como:

$$K_{\text{ISSC}} \propto \left(\frac{\sum J_{\text{surface}}}{D} \right)^{-0.41 \pm 0.08} \quad (6.213b),$$

donde se ha supuesto que existen varias reacciones posibles para la generación de hidrógeno, como es el caso planteado para la reducción en presencia de ácido sulfhídrico, y varias para la evolución de hidrógeno (sección 4.1.4). De esta forma, la dependencia de K_{ISSC} con la temperatura se expresará como:

$$\frac{dK_{\text{ISSC}}}{dT} \propto \frac{d}{dT} \left(\frac{D}{\sum J_{\text{surface}}} \right)^{0.41 \pm 0.08} \quad (6.214).$$

Utilizando relaciones de Arrhenius para expresar la dependencia de J_{surface} y D con la temperatura, se obtiene que la variación de K_{ISSC} con dicho parámetro según:

$$\frac{d \ln K_{\text{ISSC}}}{d(1/T)} \propto \frac{(-E_D + E_{\text{surface}})}{R} \quad (6.215).$$

En otras palabras, la variación de la resistencia a la fisuración por hidrógeno (expresada como K_{ISSC}) con la temperatura depende tanto del transporte de hidrógeno en el acero (a través de E_D) como de las condiciones en la superficie de la probeta que producen el hidrógeno (a través de $\sum E_{\text{surface}}$). Una nueva reacción que produzca inserción de hidrógeno como es el caso de absorción en presencia de ácido sulfhídrico, modificará el balance de las reacciones superficiales y por lo tanto $\sum E_{\text{surface}}$. Este efecto puede verse al graficar K_{ISSC} en función de $1/T$ (Figura 6.5) y calculando las pendientes con la ec. 6.215, mostradas en la Tabla 6.1: menor contenido de ácido sulfhídrico en la solución de ensayo disminuye la dependencia de K_{ISSC} con la temperatura.

En la Tabla 6.2 se muestra $-R \frac{d \ln K_{\text{ISSC}}}{d(1/T)}$ obtenida para el acero 1Cr-0,7Mo con 129 ksi de

fluencia junto con los valores de Kobayashi et al. [12] para un acero 1Cr-0,7Mo de 110 ksi de fluencia, los cuales se trataron de la misma forma. La dependencia con la temperatura de K_{ISSC} no parece modificarse con la tensión de fluencia del acero indicando que la energía de activación para la difusión no cambia significativamente con la tensión de fluencia en este

acero (mostrado en la Tabla 4.14, sección 4.2.2).

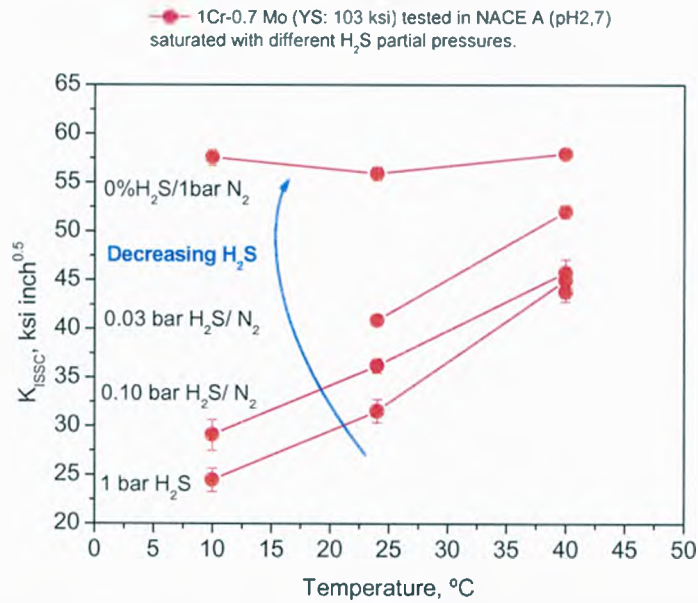


Figura 6.4. Resistencia al SSC obtenida en solución a pH 2,7 en función de la temperatura de ensayo y de la presión de ácido sulfhídrico para el acero 1Cr-0,7Mo (C) con fluencia de 103 ksi.

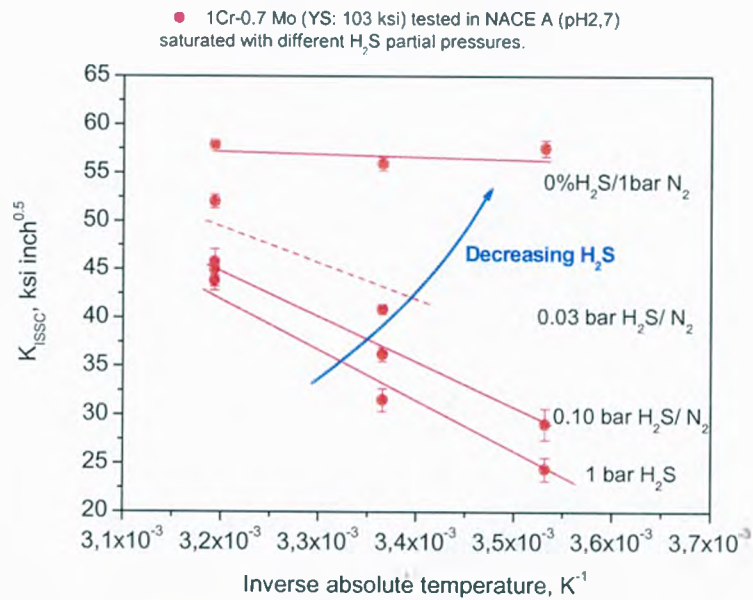


Figura 6.5. Resistencia al SSC obtenida en solución a pH 2,7 en función de la inversa de la temperatura absoluta del ensayo y de la presión de ácido sulfhídrico para el acero 1Cr-0,7Mo (C) con fluencia de 103 ksi.

Acero	Medio	$-R \frac{d \ln K_{ISSC}}{d(1/T)}$ kJ mol ⁻¹
1Cr-0,7Mo, 103 ksi	pH 2,7 sat. 1 bar N ₂	0,16±0,9
	pH 2,7 sat. 0,1 bar H ₂ S	11,1±0,1
	pH 2,7 sat. 1 bar H ₂ S	14,4±1,2

Tabla 6.1. Dependencia de K_{ISSC} con la temperatura para distintas presiones parciales de ácido sulfhídrico, expresada como una relación de Arrhenius (ec. 6.215).

Acero	Medio	$-R \frac{d \ln K_{ISSC}}{d(1/T)}$ kJ mol ⁻¹
1Cr-0,7Mo, 129 ksi	pH 2,7 sat. 1 bar H ₂ S	14,1±2,4
1Cr-0,7Mo, 110ksi	pH 2,7 sat. 1 bar H ₂ S [ref.12]	17,4±1,3

Tabla 6.2. Dependencia de K_{ISSC} con la temperatura para distintos grados de acero, expresada como una relación de Arrhenius (ec. 6.215).

6.4. Discusión

En el marco de la Teoría de Fragilización por hidrógeno, el concepto de concentración crítica de hidrógeno (c_K) resulta clave, ya que cuando la concentración de hidrógeno en el material (c_H) es mayor o igual a ésta, se produce la iniciación y la propagación de la fisura [15] en alguna región del material. Para esa condición, la tensión en presencia de hidrógeno (σ^H) equipara la tensión de rotura del material (σ_c^H) y comienza la fisuración; lo que esquemáticamente puede resumirse según:

Si $c_H \ll c_K$	entonces	$\sigma^H \ll \sigma_c^H$,	No hay iniciación de la fisura.
Si $c_H = c_K$	entonces	$\sigma^H = \sigma_c^H$,	Iniciación de la fisura.
Si $c_H \gg c_K$	entonces	$\sigma^H \gg \sigma_c^H$,	Iniciación y propagación.

Asimismo se acepta que la tensión crítica que produce la decohesión de la red es menor en presencia de hidrógeno ($\sigma^H \ll \sigma$); consecuencia de la tensión que introduce el hidrógeno al ubicarse en los sitios intersticiales.

En este contexto, cualquier elemento microestructural que incremente la solubilidad

aparente de hidrógeno aumentará la susceptibilidad del material ya que la concentración de hidrógeno se acercará a la crítica. Un razonamiento análogo puede realizarse para la tensión crítica de decohesión de la red cristalina; en el que pueden diferenciarse tres aportes: el primero proveniente de la tensión intrínseca de la red; el segundo debido a la presencia del hidrógeno y el tercero como producto de una tensión externa aplicada. Matemáticamente esta condición se expresa como:

$$\sigma_c = \sigma_{int}(N, c_o) + \sigma_{ext} \quad (6.216),$$

donde σ_c , $\sigma_{int}(N, c_o)$ y σ_{ext} son la tensión crítica de ruptura en presencia de hidrógeno para aceros *bcc*, la tensión interna de la red y la tensión externa aplicada respectivamente. La tensión intrínseca de la red es consecuencia tanto de la presencia de elementos sustitucionales, dislocaciones, precipitados (trampas en general) y además hidrógeno [5]. Para una dada tensión crítica para separar a los átomos de la red *bcc*, si se aumenta del número de trampas y/o la cantidad de hidrógeno, la tensión externa aplicada debe disminuirse para mantener la cohesión de la red cristalina. Resulta evidente que la introducción de hidrógeno en materiales con alta densidad de dislocaciones aumentará la susceptibilidad a la fisuración, ya que tanto la presencia de dislocaciones como la del hidrógeno generan una tensión adicional en la red cristalina que atenta con la cohesión del átomo de la red. Un ejemplo extremo es el caso de un acero altamente deformado (en el cual la fracción máxima de dislocaciones está limitada a valores de 10^{16} m^{-2} o de $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ Fe}^{[**]}$ [16]) en ausencia de hidrógeno, la tensión requerida para su ruptura es mínima.

Ahora bien, elegida la composición química del acero, el aporte a la tensión interna de los elementos sustitucionales está definido; pudiéndose solamente modificar la cantidad de dislocaciones y carburos (los cuales no son necesariamente independientes) a través del tratamiento térmico. Como se mostró en la sección 4.2.3.3, tanto el incremento de la temperatura y/o el tiempo de revenido en muestras templadas, disminuye la cantidad de dislocaciones presentes y por lo tanto, la cantidad de trampas de hidrógeno. Es por esta misma razón, que el control de las dislocaciones es la herramienta fundamental que permite el control de la fragilización ya que su reducción implica la disminución de la solubilidad aparente de hidrógeno y por lo tanto de la susceptibilidad a la fisuración. Esquemáticamente este concepto se muestra en la Figura 6.6, donde se ha supuesto una concentración crítica de hidrógeno de $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol H/cm}^3 \text{ Fe}$, un incremento lineal de la cantidad de hidrógeno por cada 6 líneas de dislocaciones y un incremento de la cantidad de hidrógeno a partir de los elementos sustitucionales independiente de la cantidad de dislocaciones presentes. Para el caso presentado en la Figura 6.6, dada una cantidad de dislocaciones, la concentración de

[5] Nótese que esta ecuación sigue siendo válida aún en ausencia de hidrógeno.

[**] La densidad de dislocaciones puede convertirse en fracción volumétrica usando la siguiente relación: $N = \rho / N_{AV} d_{110} = \sqrt{2} \rho / a N_{AV}$ donde $[N] = \text{mol cm}^{-3}$, $[\rho] = \text{m}^{-2}$ y $N_{AV} = \text{mol}^{-1}$, siendo a el parámetro de red para la red *bcc* del Fe y N_{AV} el número de Avogadro.

hidrógeno asociada a dicha condición resultará de la suma de la contribución de las dislocaciones ($c_p(\sigma_{int}^p)$), de los precipitados y elementos sustitucionales ($c_{ppt.sust}(\sigma_{int}^{ppt.sust})$) y de la tensión externa aplicada ($c_{ext}(\sigma_{ext}^{max})$). Conocida la concentración crítica (c_c), existirá una tensión externa aplicada (σ_{ext}^{max}) que permitirá alcanzar la concentración crítica para que se inicie la propagación de la fisura. Matemáticamente:

$$c_c(\sigma_c) = c_p(\sigma_{int}^p) + c_{ppt.sust}(\sigma_{int}^{ppt.sust}) + c_{ext}(\sigma_{ext}^{max}) \quad (6.217).$$

Al aumentar la cantidad de dislocaciones, manteniendo la misma concentración crítica y la misma composición del acero, la tensión aplicada necesaria para producir la fisuración disminuirá, tal como se esquematiza en la Figura 6.6.

Finalmente, se ha visto que el incremento de la concentración de hidrógeno difusible (c_0) disminuye K_{ISSC} ; encontrándose una dependencia similar a la del factor crítico de intensidad de tensiones en presencia de hidrógeno externo, K_{IHEAC} [4,17]. Esta similitud resulta interesante ya que K_{IHEAC} es un factor crítico de tipo umbral o “threshold” y K_{ISSC} uno de tipo arresto de fisura. El hecho de que ambos parámetros tengan el mismo tipo de dependencia con la c_0 implica que la reacción que se produce en la punta de la fisura depende principalmente de tensión intrínseca que producen el efecto conjunto de las trampas y el hidrógeno en la red cristalina. Se espera que la resistencia a la fisuración por hidrógeno de un determinado material refleje cualitativamente la misma tendencia ya sea se la evalúe como K_{ISSC} o K_{IHEAC} .

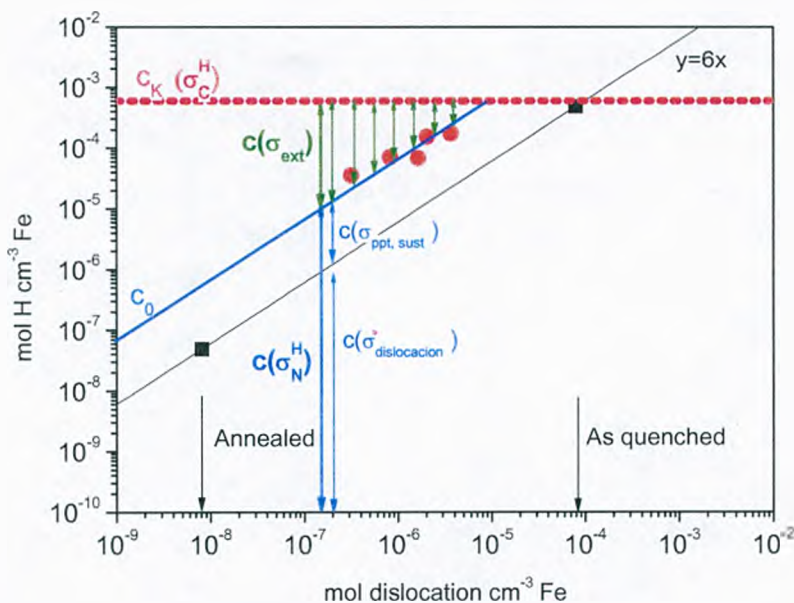


Figura 6.6. Criterio de fragilización basado en el concepto de tensión crítica para la decohesión en presencia de hidrógeno.

6.5. Referencias

- [1] M. J. Cancio, T. Perez, J. R. Collet-Lacoste, *Corrosion NACE 2010*, San Antonio, Paper No. 10283, San Antonio, TX (2010).
- [2] J. R. Vera, R. Case, A. Castro, *Corrosion NACE 1997*, Paper No. 47 (1997).
- [3] J. C. Scully, P. J. Moran, *J. Electrochem. Soc.* 135, 1337 (1988).
- [4] D. G. Kolman, J. R. Scully, *Met. Trans. A*, 28A, 2645 (1997).
- [5] H. Gao, W. Cao, C. Fanf. E. R. De los Rios, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 17, 1213 (1994).
- [6] S. Sun, K. Shiozawa, J. Gu, N. Chen, *Metall. Mater. Trans. B*, 26B, 731(1995).
- [7] W. Beck, J. O'M Bockris, J. McBreen, L. Nanis, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 290, issue 1421, pp. 220 (1966).
- [8] R. P. Gangloff, "Critical issues in hydrogen assisted cracking of structural alloys in Environmental Induced Cracking of Materials", S. Shipilov, R. H. Jones, J. M. Olive, R. B. Rebak eds., Elsevier, pp. 141 (2008).
- [9] D.C. Ahn, P. Sofronis, R. H. Dodds Jr., *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (16) 3734 (2007).
- [10] Y. Liang, P. Sofronis, R. H. Dodds Jr., *Mat. Sci. & Eng. A*, A366, 397 (2004).
- [11] H. Asahi, Y. Sogo, H. Higashima, *Corrosion 87*, Paper No. 290, San Francisco, March (1987).
- [12] K. Kobayashi, T. Omura, M. Ueda, K. Nakamura, *Corrosion NACE 2006*, Paper No. 06127 (2006).
- [13] K. Kobayashi, T. Omura, M. Ueda, *Eurocorr 2008*, Edinburgh, UK (2008).
- [14] D. L. Sponseller, T. E. Sponseller, B. E. Urband, *Corrosion NACE 2008*, Paper No. 08107 (2008).
- [15] G. Pressouyre, J. Dollet, B. Vieillard-Baron, *Mém. Scient. Revue de Métallurgie*, April-May 1982, p. 161-176 y 217-228 (1982).
- [16] A. Pundt, R. Kirchheim, *Annu. Re. Mater. Res.* 36, 555 (2006).
- [17] R.P. Gangloff, *Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys*, in *Comprehensive Structural Integrity*, I. Milne, R.O. Ritchie and B. Karihaloo, Editors-in-Chief, J. Petit and P. Scott, Volume Editors, Vol. 6, Elsevier Science, New York, NY, pp. 71-74 (2003).

7. Conclusiones

Al comienzo de esta tesis se planteó la necesidad de incluir un enfoque multidisciplinario para aportar al estudio de la fragilización de hierro y aceros en medios sulfhídricos de manera de incluir los cuatro aspectos fundamentales: a) el mecanismo de inserción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico en hierro puro, b) el efecto del ácido sulfhídrico en la corrosión y absorción de hidrógeno en aceros del tipo AISI 4130 en las soluciones habitualmente utilizadas en la calificación de la resistencia al SSC de dichos aceros, incluyendo la caracterización de los productos de corrosión formados y su efecto en la absorción de hidrógeno, c) el transporte de hidrógeno en aceros del tipo AISI 4130 en distintas condiciones de carga de hidrógeno, y d) la evaluación de la fragilización en medio sulfhídrico a partir de la determinación de un parámetro fractomecánico, y su vinculación con el transporte y inserción de hidrógeno en presencia del mencionado ácido. A continuación se presentan las conclusiones obtenidas y los trabajos a futuro derivados de las mismas.

En esta tesis se mostró la importancia del uso de la función de transferencia de permeación para la dilucidación del mecanismo de inserción de hidrógeno en hierro. Se demostró que para determinar fenómenos de transferencia de carga es necesario evaluar la absorción de hidrógeno, resultando imposible a partir de mediciones de impedancia solamente, a diferencia de lo que se suele plantear en la bibliografía.

A partir de las experiencias realizadas se determinó que la absorción de hidrógeno en hierro y sus aleaciones en medio ácido procede mediante el mecanismo directo e indirecto simultáneamente; resultando principalmente indirecto en las condiciones utilizadas, aún en presencia de ácido sulfhídrico. Se planteó un nuevo mecanismo de inserción en presencia de ácido sulfhídrico, el cual generaría un camino alternativo de absorción a la electroadsorción de Volmer, a partir de la formación de un intermediario que involucra protón y ácido sulfhídrico. Este mecanismo resulta consistente con la gran afinidad del azufre por las superficies metálicas entre las cuales se incluye el hierro, la cual disminuiría la cantidad de sitios libres disponibles para la electroadsorción de Volmer; y por ende todas las otras reacciones que producen formación de hidrógeno gaseoso (la electro-recombinación de Heyrovsky y la recombinación química de Tafel). Si bien la reducción de la reacción de Heyrovsky como consecuencia de la adición de ácido sulfhídrico se explica a partir de la disminución del intermediario H_{ads} ; esta hipótesis implica también una reducción de la reacción de Tafel, planteando un esquema de inserción mayoritariamente directo; contrario

a lo observado. La gran afinidad del azufre con las superficies metálicas resulta clave para la correcta interpretación de la acción del ácido sulfhídrico en la inserción de hidrógeno y evidencia que no es posible plantear que el sistema de inserción permanece sin cambios; como suele suponerse en la bibliografía.

En los aceros del tipo AISI 4130 se ha observado que la presencia de ácido sulfhídrico incrementa tanto la velocidad de corrosión como la de absorción de hidrógeno en soluciones NACE, siendo la acción del mismo significativamente mayor en el segundo caso (la velocidad de absorción de hidrógeno aumenta de 10 a 15 veces en presencia de ácido sulfhídrico). A partir de las relaciones empíricas obtenidas para el flujo de absorción de hidrógeno en soluciones NACE se ha calculado la permeabilidad de hidrógeno en estas soluciones como función de la temperatura, la presión parcial de ácido sulfhídrico y el pH, permitiendo la estimación del grado de severidad de estas soluciones para distintas combinaciones de las variables mencionadas. En base a las correlaciones empíricas obtenidas y al mecanismo de absorción de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico se ha interpretado el gráfico de severidad del ácido sulfhídrico en la fragilización propuesto en la norma ISO 15156/NACE MR0175.

Asimismo se han caracterizado extensamente los sulfuros formados en medios sulfhídricos así como sus precursores. Se ha visto que en primera instancia y por contacto directo de la solución se forma una fina capa de oxi-hidróxido de hierro que luego se transforma parcialmente a sulfuro una vez que se introduce el ácido sulfhídrico. Esta primera capa se forma por reacción en estado sólido y contiene los elementos de aleación presentes en el acero. En las condiciones ensayadas ($\text{pH} < 5$ y $T < 40^\circ\text{C}$) esta primera capa contiene la estructura cristalográfica de la mackinawita y distintas relaciones S:O de acuerdo a la composición base del acero. La porosidad y adherencia de los sulfuros formados como su protectividad se ven afectada por esta relación, resultando menos adherente y menos protectorio para relaciones S:O menores a dos. La elevada porosidad de la capa base de mackinawita permite el pasaje de iones ferrosos hacia la solución; los cuales forman una segunda fase cuando se alcanza el producto de solubilidad correspondiente. A pH 2,7, la concentración de Fe^{2+} aún en presencia de la capa base de mackinawita es lo suficientemente alta como para que precipiten mackinawita y FeS cúbico. La precipitación de este último es de particular importancia ya que es el más soluble de todos los monosulfuros de hierro y se ha relacionado con mayores velocidades de corrosión en el acero subyacente. Por último se ha visto que el FeS cúbico formado es inestable y se transforma (en menos de dos meses) a temperatura ambiente y al aire en mackinawita. La fuerza impulsora para esta transformación se vincularía con la disminución de la cantidad de defectos en la estructura cúbica como consecuencia de la alta velocidad de formación.

Se ha estudiado el efecto de la actividad de hidrógeno en las propiedades de transporte de los aceros del tipo AISI 4130, realizándose cargas con hidrógeno gaseoso y carga a potencial de corrosión en soluciones NACE. Se ha establecido que las trampas reversibles son las que gobiernan la difusión de hidrógeno en aceros del tipo AISI 4130 (energías de interacción

menores a 60 kJ mol^{-1}); no detectándose la presencia de trampas irreversibles. A partir del análisis microestructural y la energía de interacción con el hidrógeno se identificaron a las dislocaciones, la cementita, los carburos microaleados y el Cr, Cu, Ni, W, Mo, Mn, Si como elementos sustitucionales que contribuyen al retraso de la difusión y al aumento de la solubilidad de hidrógeno en estos aceros. La fracción volumétrica de estos elementos microestructurales puede vincularse con trampas de hidrógeno (según la aproximación de Oriani) siempre que se consideren energías de interacción individuales para cada uno de ellos menores a 60 kJ mol^{-1} . Se ha visto que la energía de activación para la difusión en estos aceros no se modifica con pequeñas deformaciones (menores al 6%) y que resulta dependiente de las reacciones de las reacciones electroquímicas que generan el hidrógeno. En presencia de ácido sulfhídrico se genera una nueva reacción de inserción de hidrógeno que no solamente incrementa la difusividad aparente sino que disminuye su dependencia con la temperatura.

La absorción de hidrógeno resultó sensible a la densidad de dislocaciones, sean éstas el resultado de un tratamiento térmico o de una deformación. Esta absorción sería consecuencia tanto del incremento en el número de trampas como del aumento de la tensión intrínseca de la red cristalina; alcanzándose una concentración absorbida límite y dependiente del medio utilizado. En medios sulfhídricos se alcanzan las mayores concentraciones de hidrógeno absorbido (de 4 a 22 ppm dependiendo de las condiciones de ensayo y la tensión de fluencia del acero).

Se ha visto que el incremento de la solubilidad aparente de hidrógeno a partir del aumento de la concentración de hidrógeno difusible (c_0) disminuye el factor de intensidad crítico de tensiones en medio sulfhídrico, K_{ISSC} . Como consecuencia de esta relación entre K_{ISSC} y c_0 se ha podido establecer una dependencia de K_{ISSC} con la temperatura, la cual resulta también función del contenido de ácido sulfhídrico presente en la solución de ensayo.

La relación entre K_{ISSC} y c_0 es similar a la encontrada entre la concentración de hidrógeno difusible y/o total con la del factor crítico de intensidad de tensiones en presencia de hidrógeno externo, K_{IHEAC} ; aún cuando éste último represente un factor de tipo umbral o "threshold" y no de tipo arresto de fisura como K_{ISSC} . El hecho de que K_{ISSC} y K_{IHEAC} tengan el mismo tipo de dependencia con c_0 indica que la concentración de hidrógeno en la punta de la fisura tiene la misma criticidad en ambas condiciones. Debido a que K_{IHEAC} evalúa principalmente la iniciación y K_{ISSC} la propagación de la fisura, puede inferirse que la reacción de fragilización está directamente vinculada con la concentración de hidrógeno difusible; y por lo tanto con la distorsión de la red cristalina que genera la presencia simultánea del hidrógeno y de las trampas. Se espera que la resistencia a la fisuración por hidrógeno de un determinado material refleje cualitativamente la misma tendencia ya sea que la evalúe como K_{ISSC} o K_{IHEAC} .

El incremento del número de trampas de hidrógeno aumenta la tensión en la red cristalina y

por lo tanto volviéndolo más susceptible a la fisuración por hidrógeno para la misma tensión externa aplicada. Por esta razón, aceros de mayor tensión de fluencia o deformados que presentan mayor número de trampas resultan más susceptibles para la fisuración por hidrógeno, requiriendo de menores tensiones externas aplicadas para lograr el crecimiento de la fisura. En este contexto resulta fundamental el control del número de trampas, ya que, dada tensión externa y una solución de ensayo, define la tensión interna del material y por lo tanto de la susceptibilidad a la fisuración. Aceros que presenten la mínima cantidad de trampas para el grado deseado serán menos susceptibles a la fisuración por hidrógeno. Entre las trampas reversibles identificadas en los aceros del tipo AISI 4130, las dislocaciones juegan un rol preferencial ya que definida una composición química, son las únicas que pueden disminuirse en función de la combinación temperatura tiempo elegida para lograr el grado.

En base a los resultados obtenidos se plantea como trabajos a futuro el estudio de la cinética de recuperación de las dislocaciones en función de distintas combinaciones de temperatura tiempo y su efecto en el K_{ISSC} . Asimismo se plantea profundizar el estudio de distintos tipos de trampas para aceros más aleados y su vinculación con elementos microestructurales presentes en el acero de manera de evaluar la generalización del concepto de trampa reversible como único tipo de trampa presente en aceros.

Anexo 1:
Desarrollo de las funciones de transferencia

Los conceptos básicos de las funciones de transferencia aplicadas a la permeación de hidrógeno en metales fueron inicialmente propuestos por Züchner et al. [1] en 1976 sobre aleaciones de Pd/Ag. En hierro, los primeros estudios fueron llevados a cabo por Nagano et al [2,3] y Oriani et al. [4]. Los trabajos más completos sobre el desarrollo de las funciones de transferencia fueron llevado; siendo el más completo el provisto por Blackburn et al. [5,6,7,8,9], quienes modularon la presión de hidrógeno en fase gaseosa sobre láminas de Ni y acero 304. Bruzzoni et al. [10,11,12] y Crespo [13] empezaron a utilizar las técnicas de modulación en hierro, a partir de la modulación de la presión de hidrógeno y modulación de hidrógeno electroquímico respectivamente. En particular, Crespo desarrolló una expresión general de impedancia de entrada de hidrógeno aplicable a cualquier metal [11, 13].

Como primera aproximación puede considerarse que el hidrógeno difunde dentro del material siguiendo la ley de Fick, la cual puede escribirse en su forma unidimensional como:

$$J(x,t) = \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \tag{A1.218}.$$

Aplicando la transformada de Fourier sobre la ecuación precedente se obtiene:

$$\frac{i\omega}{D} c(x,\omega) = \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \tag{A1.219},$$

cuya solución general es de la forma:

$$c(x,\omega) = A e^{\alpha x} + B e^{-\alpha x} \text{ en donde } \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}} \tag{A1.220}.$$

Las condiciones de contorno necesarias para establecer los parámetros A y B surgen de las condiciones en que se realiza la experiencia. Durante la carga de hidrógeno, en las primeras capas sub-superficiales del material se alcanza una concentración de hidrógeno, mientras que en la superficie de salida del hidrógeno, la totalidad del mismo es detectado. Matemáticamente implica que:

$$\begin{aligned} c(x,\omega) &= c(0,\omega) \quad \text{cuando } x = 0 \\ c(x,\omega) &= 0 \quad \text{cuando } x = L \end{aligned} \tag{A1.221}.$$

Bajo estas condiciones la concentración y el flujo de hidrógeno en el material pueden escribirse como:

$$c(x, \omega) = c_0 \frac{\sinh[\alpha(L-x)]}{\sinh(\alpha L)} \quad \text{con } \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}} \quad (\text{A1.222}),$$

$$J(x, \omega) = c_0 \alpha D \frac{\cosh[\alpha(L-x)]}{\sinh(\alpha L)} \quad (\text{A1.223}),$$

Definiendo entonces las funciones:

$$H_{J_L, J_0}(\omega) = \frac{J(L, \omega)}{J(0, \omega)} \quad (\text{A1.224}),$$

$$H_{J_L, c_0}(\omega) = \frac{J(L, \omega)}{c(0, \omega)} \quad (\text{A1.225}),$$

y reemplazando, se obtiene la dependencia explícita de las funciones con el coeficiente de difusión de hidrógeno:

$$H_{J_L, J_0} = \frac{1}{\cosh(\alpha L)} \quad (\text{A1.226}),$$

$$\text{Re } H_{J_L, J_0} = \frac{\cosh(\xi L) \cdot \cos(\xi L)}{A} \quad (\text{A1.227}),$$

$$\text{Im } H_{J_L, J_0} = \frac{-\sinh(\xi L) \cdot \sin(\xi L)}{A} \quad (\text{A1.228}),$$

$$H_{J_L, c_0}(\omega) = \frac{J(L, \omega)}{c(0, \omega)} = \frac{\alpha D}{\sinh(\alpha L)} \quad (\text{A1.229}),$$

$$\text{Re } H_{J_L, c_0} = \frac{\sinh(\xi L) \cos(\xi L) + \cosh(\xi L) \sin(\xi L)}{A} \quad (\text{A1.230}),$$

$$\text{Im } H_{J_L, c_0} = \frac{\sinh(\xi L) \cos(\xi L) - \cosh(\xi L) \sin(\xi L)}{A} \quad (\text{A1.231}),$$

$$\text{Con } A = \sinh^2(\xi L) \cdot \sin^2(\xi L) + \cos^2(\xi L) \cosh^2(\xi L) \quad \text{con } \xi = \sqrt{\frac{\omega}{2D}}.$$

A partir de estas dos funciones puede definirse una función de transferencia de vínculo entre el flujo y la concentración de entrada, denominada $H_v(\omega)$:

$$H_v(\omega) = \frac{J(0, \omega)}{c(0, \omega)} = \alpha D \frac{\cosh(\alpha L)}{\sinh(\alpha L)} \quad (\text{A1.232}),$$

$$\operatorname{Re} H_v = \frac{\sinh(\xi L) \cos(\xi L) + \cosh(\xi L) \operatorname{sen}(\xi L)}{2\xi A} \quad (\text{A1.233}),$$

$$\operatorname{Im} H_v = \frac{\sinh(\xi L) \cos(\xi L) - \cosh(\xi L) \operatorname{sen}(\xi L)}{2\xi A} \quad (\text{A1.234}).$$

Referencias

- [1] N. Boes, H. J. Züchner, *Less-Common Metals* 49, 223 (1976).
- [2] M. Nagano, Y. Hayashi, N. Othan, M. Isshiki, K. Igaki, *Scripta Met.* 16, 973 (1982).
- [3] M. Nagano, Y. Hayashi, N. Othan, M. Isshiki, K. Igaki, *Trans. of the Japan Inst. of Metals*, 22, 423 (1981).
- [4] Rak-Hyun Song, Su-Il Pyun, R. A. Oriani, *Electroch. Acta*, 36, 825 (1991).
- [5] H. M. Morrisison, D. A. Blackburn, K. M. Chui, *Journal of Nuclear Materials* 69&70, 578 (1978).
- [6] D. L. Cummings, R. L. Reuben, D. A. Blackburn, *Met Trans.* 15A, 639 (1984).
- [7] D. L. Cummings, D. A. Blackburn, *Met Trans.* 16A, 1013 (1985).
- [8] D. M. Grant, D. L. Cummings, D. A. Blackburn, *Journal of Nuclear Materials* 149, 180 (1987).
- [9] A. K. Altunoglu, D. A. Blackburn, N. St. J. Braithwaite, D. M. J. Grant, *Less-Common Metals* 172-174, 718 (1991).
- [10] P. Bruzzoni, R. M. Carranza, J. R. Collet-Lacoste, *Electrochim. Acta*, 44, 2693 (1999).
- [11] P. Bruzzoni, R. M. Carranza, J. R. Collet-Lacoste, *International Journal of Hydrogen Energy* 25, 61 (2000).
- [12] P. Bruzzoni, R. M. Carranza, J. R. Collet-Lacoste, *International Journal of Hydrogen Energy* 24, 1093 (1999).
- [13] E. A. Crespo, Tesis Doctoral: "Estudio de la Permeación de hidrógeno en láminas metálicas por espectroscopia de impedancia electroquímica". Univ. Nac. Gral. San Martín. Inst. de Tecn. Rep. Argentina (1999).

Anexo 2:

Desarrollo de la función de transferencia en presencia de ácido sulfhídrico

En presencia de ácido sulfhídrico según el mecanismo planteado en la sección 4.1.4 , se debe considerar una reacción de descarga de hidrógeno en paralelo a la propuesta en ausencia de ácido sulfhídrico. Es decir, la corriente faradaica estará compuesta por: la reacción de Volmer, la reacción de Heyrovsky, la reacción directa y la descarga de hidrógeno por el mecanismo del sulfhídrico. Analíticamente se expresa según:

$$J_0 = J_1 + J_2 + J_4^{dir} + J_1^{H_2S} \quad (A2.235),$$

donde el flujo debida a la electroadsorción de ácido sulfhídrico se escribe como:

$$J_1^{H_2S} = -\frac{j_1^{H_2S}}{F} = (k_a(H^+) \theta_s \Gamma_m^0 + k_b^{dir}) e^{-\alpha_{H_2S} F(E-E_0)/RT} \quad (A2.236).$$

Reemplazando A2.235 en el balance de masa para el hidrógeno adsorbido en la superficie de entrada (2.34), se obtiene que:

$$\begin{aligned} \Gamma_m^0 \frac{d\theta_H(0,t)}{dt} &= J_1 - J_2 - 2J_3 - J_4^{ind} = \\ &= J_0 - 2J_2 - 2J_3 - (J_4^{ind} + J_4^{dir}) - J_1^{H_2S} \end{aligned} \quad (A2.237).$$

Por lo que el flujo total de entrada en presencia de ácido sulfhídrico se puede escribir como:

$$J_0 = \Gamma_m^0 \frac{d\theta_H(0,t)}{dt} + 2J_2 + J_1^{H_2S} + 2J_3 + J_4 \quad (A2.238),$$

donde J_4 es el flujo de permeación debido a la reacción directa e indirecta de absorción ($J_4 = J_4^{ind} + J_4^{dir}$).

Si la perturbación aplicada es lo suficientemente pequeña, la variación de la densidad de corriente resulta de una combinación lineal de la variación del potencial y la fracción de hidrógeno adsorbido. A partir de la definición de corriente faradaica (A2.235) y el balance de masa (2.34) la perturbación en el flujo de hidrógeno respecto del estado estacionario (denotado con el subíndice ss) puede expresarse en función de las variaciones del potencial y del intermediario adsorbido según:

$$dJ_0(\theta_H, E) = \left(\frac{\partial(\Gamma_m^0 \frac{d\theta_H(0, t)}{dt} + 2J_2 + J_1^{H_2S} + 2J_3 + J_4^{dir} + J_4^{imd})}{\partial\theta_H} \right)_{ss} d\theta_H + \left(\frac{\partial(2J_2 + J_4^{dir} + J_1^{H_2S})}{\partial E} \right)_{ss} dE \quad (A2.239).$$

Considerando que la variación del potencial puede escribirse como:

$$dE = \frac{dJ_0 - \left(\frac{\partial J_0}{\partial\theta_H} \right)_{ss} d\theta_H}{\left(\frac{\partial J_0}{\partial E} \right)_{ss}} \quad (2.89),$$

y reemplazando 2.89 en A2.239, la variación del flujo de entrada se convierte en:

$$dJ_0(\theta_H, E) = \frac{\partial(\Gamma_m^0 \frac{d\theta_H(0, t)}{dt} + 2J_2 + J_1^{H_2S} + 2J_3 + J_4)}{\partial\theta_H} d\theta_H + \frac{\partial(2J_2 + J_4^{dir} + J_1^{H_2S})}{\partial E} \frac{dJ_0 - \left(\frac{\partial J_0}{\partial\theta_H} \right)_{ss} d\theta_H}{\left(\frac{\partial J_0}{\partial E} \right)_{ss}} \quad (A2.240).$$

Definiendo k'_1 según:

$$k'_1 = 1 - \frac{\partial(2J_2 + J_4^{dir} + J_1^{H_2S})/\partial E}{\partial J_0/\partial E} \quad (A2.241),$$

y reemplazando la ecuación anterior en A2.239, se tiene que:

$$dJ_0(\theta_H, E) = \frac{\partial(\Gamma_m^0 \frac{d\theta_H(0, t)}{dt} + 2J_2 + J_1^{H_2S} + 2J_3 + J_4)}{\partial\theta_H} d\theta_H + (1 - k'_1) \left(dJ_0 - \left(\frac{\partial J_0}{\partial\theta_H} \right)_{ss} d\theta_H \right) \quad (A2.242).$$

Considerando que:

$$\frac{\partial J_0}{\partial\theta} = \frac{\partial(J_1 + J_2 + J_4^{dir} + J_1^{H_2S})}{\partial\theta} \quad (A2.243),$$

y que J_4^{dir} no depende de la fracción de hidrógeno adsorbido, se puede definir k''_c según:

$$k_c'' = (1 + k_1') \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} + \frac{2\partial J_3}{\partial \theta_H} - (1 - k_1') \frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + k_1' \frac{\partial J_1^{H_2S}}{\partial \theta_s} \quad (A2.244),$$

permitiendo reescribir A2.240 como:

$$\tilde{J}_0(\theta_H, E) = \frac{1}{k_1'} [i\omega \Gamma_m + (1 + k_1') \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} + \frac{2\partial J_3}{\partial \theta_H} - (1 - k_1') \frac{\partial J_1}{\partial \theta_H} + k_1' \frac{\partial J_1^{H_2S}}{\partial \theta_s}] \tilde{\theta}_H + F\tilde{J}_4(0) \quad (A2.245).$$

Utilizando la nueva expresión de k_c'' , la ecuación anterior se simplifica a:

$$\tilde{J}_0(\theta_H, E) = \frac{1}{k_1'} [i\omega \Gamma_m + k_c''] \tilde{\theta}_H + F\tilde{J}_4(0) \quad (A2.246),$$

obteniéndose una expresión similar a 2.99, donde se ha definido un nuevo valor de k_c' .

Si la fracción adsorbida de hidrógeno fuese mucho menor a 1 y la reacción de inserción directa es despreciable frente a las otras, k_c'' y k_1' se reducen a:

$$k_c'' = (1 + k_1') \frac{\partial J_2}{\partial \theta_H} + \frac{2\partial J_3}{\partial \theta_H} + k_1' \frac{\partial J_1^{H_2S}}{\partial \theta_s} \quad (A2.247),$$

$$k_1' = 1 - \frac{\partial(2J_2 + J_1^{H_2S})/\partial E}{\partial J_0/\partial E} \quad (A2.241b).$$

Utilizando las expresiones de las derivadas parciales que involucran al H_2S :

$$\frac{\partial J_1^{H_2S}}{\partial E} = -\frac{\alpha_{H_2S} F}{RT} J_1^{H_2S} \quad (A2.248),$$

y

$$\frac{\partial J_1^{H_2S}}{\partial \theta} = \frac{J_1^{H_2S}}{\theta_s} \quad (A2.249),$$

y reemplazandolas en A2.241b se obtiene otra expresión para k_1' :

$$k_1' = 1 - \frac{\partial(2J_2 + J_1^{H_2S})/\partial E}{\partial J_0/\partial E} = 1 - \frac{2\alpha_2 J_2 + \alpha_{H_2S} J_1^{H_2S}}{\alpha_2 J_2 + \alpha_1 J_1 + \alpha_{H_2S} J_1^{H_2S}} \quad (A2.241c)$$

Anexo 3:

Deposición electrolítica de paladio

La deposición de una capa fina de paladio sobre la probeta, electroquímicamente pulida, comprende los siguientes pasos:

- 1) Decapado de la probeta utilizando HCl 1:1 seguido de un desengrasado en acetona.
- 2) Carga catódica a $0,1 \text{ mA/cm}^2$ durante 10 min. en una solución 0,1M de NaOH. Este proceso tiene por objeto reducir al mínimo la película pasivante de óxido existente sobre el acero.
- 3) Adición de una solución de 0,54 mg/ml del ión complejo $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ al electrolito ($0,22 \text{ mg Pd/cm}^2$ de superficie), sin interrumpir las condiciones catódicas sobre probeta durante 30 min.
- 4) Lavado de la probeta con agua y etanol, y secado posterior.

El circuito utilizado para la deposición de paladio se esquematiza en la Figura A3.1. El sistema permite el registro del potencial mediante la introducción de un electrodo de referencia de mercurio-óxido mercurioso (Hg/HgO).

En la Figura A3.2, se muestra dos curvas típicas de las obtenidas durante la deposición de paladio para los materiales estudiados.

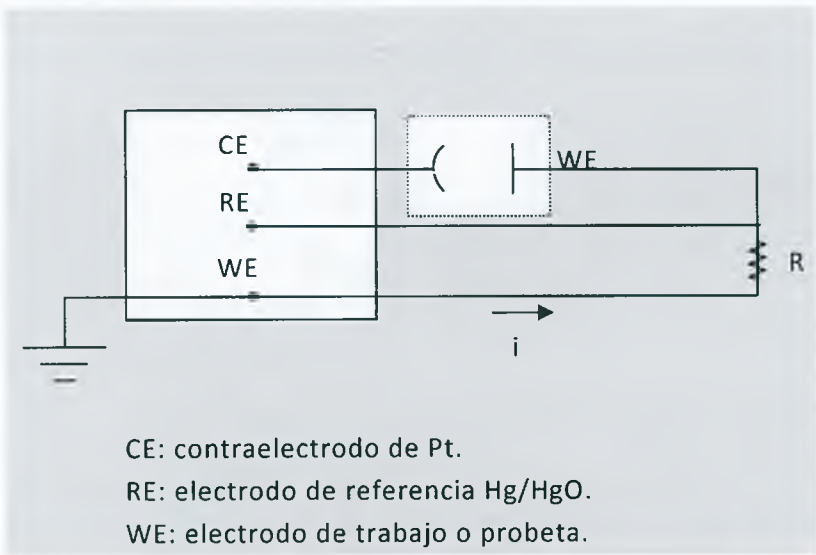


Figura A3.1. Circuito eléctrico utilizado en la deposición.

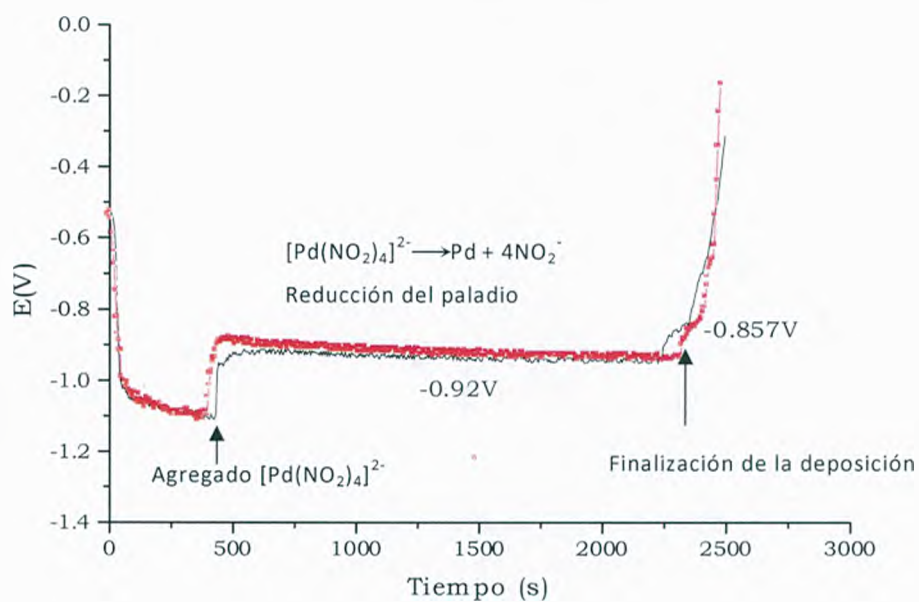


Figura A3.2 Registro del potencial durante la deposición de paladio.

Preparación de la sal sódica del complejo $[Pd(NO_2)_4]^{2-}$

Se disuelven 0,18 g de $PdCl_2$ con algunas gotas de HCl (c) y se lleva a 80-90 ml con agua destilada. Se agrega, entonces, 0,4 g de $NaNO_2$ y se calienta durante 10 min. a ebullición. Una vez enfriada la solución, se agregan 0,2 g de NaCl y se lleva a 200 ml con agua destilada.

Nomenclatura y símbolos utilizados

- a : semilongitud de una fisura.
- a_j : actividad de la especie j .
- a_{bcc} : parámetro de red de la estructura bcc .
- b : módulo del vector de Burgers.
- bcc : estructura cristalográfica cúbica centrada en el cuerpo.
- c : parámetro de red para la estructura tetragonal.
- C_{ad} : elemento capacitivo asociado a la adsorción de hidrógeno.
- C_{dc} : elemento capacitivo asociado a la doble capa.
- CPE : elemento de fase constante (constant phase element). La admitancia de un CPE depende de la frecuencia y se expresa como $Y = B_0(i\omega)^\beta$.
- $c(x, t)$: concentración de hidrógeno en x para un tiempo t .
- $\tilde{c}$: modulación de la concentración de hidrógeno.
- C_{II} : concentración de hidrógeno absorbido en equilibrio con el gas.
- c_H^σ : concentración de hidrógeno en presencia de tensiones aplicadas.
- C_i : concentración de hidrógeno en las trampas irreversibles.
- $\dot{C}_i$: variación de la concentración de hidrógeno en las trampas irreversibles en función del tiempo.
- C_l : concentración de hidrógeno en sitios intersticiales de la red.
- C_0 : concentración de hidrógeno absorbido en la superficie de entrada de hidrógeno ($x = 0$).
- c_0 : concentración (máxima) de hidrógeno difusible en la superficie de entrada calculada a partir de los flujos de permeación.
- C_R : concentración de hidrógeno en trampas reversibles.
- C_ρ : concentración de hidrógeno en las dislocaciones.
- $\dot{C}_\rho$: variación de la concentración de hidrógeno en las dislocaciones en función del tiempo.
- C_{hkl}^i : factor de contraste para la dislocación de tipo i en el plano hkl ,
- $\overline{C} = \left(\sum_i m_i C_{hkl}^i \right)$: factor de contraste medio.
- d_i : diámetro de la trampa irreversible.
- d_{hkl} : distancia entre planos hkl .
- D : coeficiente de difusión de hidrógeno en presencia de trampas.
- D_{lag} : coeficiente de difusión de hidrógeno calculado a partir del t_{lag} .
- D_L : coeficiente de difusión de hidrógeno en ausencia de trampas.
- E : módulo elástico del material.
- E : potencial aplicado.
- E_0 : potencial de corrosión.
- E_l : energía de interacción entre el hidrógeno y los sitios intersticiales.

E_D : energía de activación para la difusión de hidrógeno.

$E_{D_{lattice}}$: energía de activación para la difusión de hidrógeno de la red en ausencia de trampas de hidrógeno.

E_ϕ : energía de activación para la permeabilidad de hidrógeno.

$E_{surface}$: energía de activación para el conjunto de reacciones superficiales involucradas en la inserción de hidrógeno

$\overline{E}_{sol}$: energía media de activación para la solubilidad de hidrógeno.

E_T : energía de interacción entre el hidrógeno y la trampa considerada.

$\overline{E}_T$: energía media de interacción entre las trampas y el hidrógeno.

E_{KISSC} : energía de activación para el factor K_{ISSC}

F : constante de Faraday

fcc : estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras.

FT : Transformada de Fourier.

f : fugacidad de hidrógeno.

f_H : fracción de hidrógeno absorbido.

$FWHM_{physical}$: ancho medio físico del pico de difracción a la mitad de altura.

G : módulo de corte.

$(H_2S)_0$: solubilidad del H_2S en agua.

har : hydrogen absorption reactions

her : hydrogen evolution reactions

$H_{A,B}(\omega)$: función de transferencia compleja entre las variables A y B, por ej.

$H_{A,B}(\omega) = FT\{A(t)\} / FT\{B(t)\}$.

$H_{j_L, j_0}(\omega)$: función de transferencia para la densidad de corriente,

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = \frac{FT\{j(L, t)\}}{FT\{-j(0, t)\}} = \frac{\tilde{j}(L, \omega)}{\tilde{j}(0, \omega)}$$

$H_{j_L, c_0}(\omega)$: función de transferencia de

$$\text{concentración, } H_{j_L, c_0}(\omega) = \frac{FT\{J(L, t)\}}{FT\{c(0, t)\}} = \frac{\tilde{J}_{diff}(L, \omega)}{\tilde{c}(0, \omega)}$$

$$H_{J_L, J_0}(\omega): \text{función de transferencia de flujo, } H_{J_L, J_0}(\omega) = \frac{FT\{J(L, t)\}}{FT\{-J(0, t)\}} = \frac{\tilde{J}_{diff}(L, \omega)}{-\tilde{J}(0, \omega)}$$

$$H_V: \text{función de transferencia de vínculo } H_V(\omega) = \frac{J_4(0, \omega)}{c(0, \omega)}$$

j_0 : corriente faradaica en la superficie de entrada de la membrana ($x = 0$). Por definición $j_0 \leq 0$.

$\tilde{j}$: densidad de corriente durante la perturbación aplicada .

j^{ss} : densidad de corriente de hidrógeno en el estado estacionario.

$\dot{j}_0$: densidad de corriente faradaica a la entrada de la membrana ($x = 0$).

$\dot{j}_1$: densidad de corriente debida a la reacción de Volmer ($x = 0$).

$\dot{j}_2$: densidad de corriente debida a la reacción de Heyrovsky ($x = 0$).

j_{dir} : densidad de corriente debido a la absorción directa de hidrógeno ($x = 0$).

j_L : densidad de corriente de oxidación de hidrógeno a la salida de la membrana, $x = L$. Por definición $j_L \geq 0$.

$j_{H_2S}(0, t)$: densidad de corriente debida la reacción de reducción en presencia de H_2S . Por definición $j_{H_2S}(0, t) \leq 0$.

j_{corr} : velocidad de corrosión.

J_1 : flujo de hidrógeno debido a la reacción de Volmer en $x = 0$.

J_2 : flujo de hidrógeno debido a la reacción de Heyrovsky en $x = 0$.

J_3 : flujo de hidrógeno debido a la reacción de Tafel en $x = 0$.

J_4^{ind} : flujo de difusión de hidrógeno en $x = 0$ a partir del mecanismo indirecto.

J_4^{dir} : flujo de difusión de hidrógeno en $x = 0$ a partir del mecanismo directo.

$\tilde{J}$: flujo de hidrógeno durante la perturbación aplicada.

J^{ss} : flujo de hidrógeno en estado estacionario.

J_L : flujo de difusión de hidrógeno en la membrana en $x = L$.

J_{gen} : flujo de hidrógeno asociado a todas las reacciones que generan hidrógeno.

J_{recom} flujo de hidrógeno asociado a todas las reacciones de recombinación (generación de hidrógeno gaseoso).

$k_{\pm j}$: constante de velocidad para las reacciones directa (+) y reversa (-) j -ésima, i : 1 Volmer, 2: Heyrovsky, 3: Tafel, 4: ad/absorción de hidrógeno.

$k_{\pm a}$: constante de velocidad para la adsorción y desorción de ácido sulfhídrico.

$k_{\pm b}$: constante de velocidad para la reacción de absorción directa de hidrógeno en presencia de ácido sulfhídrico en $x = 0$.

$k_{\pm p}$: constante de velocidad para la desorción y absorción de Tafel en presencia de ácidos sulfhídrico en $x = 0$.

k : constante de atrape del hidrógeno en trampas reversibles.

k'_c : constante de ajuste para el diagrama de Nyquist de permeación de hidrógeno.

$k_c: k'_c K_{eq}$

k_{lp} : distancia entre acículas de martensita.

k_i : constante de atrape del hidrógeno en trampas irreversibles.

k_L : constante de velocidad genérica para la salida de hidrógeno en un ensayo de permeación.

k_1 : constante de ajuste para el diagrama de Nyquist de permeación de hidrógeno.

k_s : constante de velocidad debida a las reacciones superficiales.

K : fuerza impulsora para el crecimiento de una fisura que caracteriza el campo de tensiones en la punta de una fisura a partir de las tensiones aplicadas y del tamaño del defecto considerado.

K_I : factor de intensidad de tensiones aplicando la carga en modo I.

K_{IHEAC} : factor de intensidad de tensiones crítico para la fragilización asistida por hidrógeno externo.

K_{IIHAC} factor de intensidad de tensiones crítico para la fragilización asistida por

hidrógeno interno.

K_{ISSC} : resistencia a la fisuración por hidrógeno en medio sulfhídrico, de acuerdo con la norma NACE TM0177.

K_{II} : factor de intensidad de tensiones aplicando la carga en modo II.

K_{III} : factor de intensidad de tensiones aplicando la carga en modo III.

K_C : factor de intensidad de tensiones crítico que produce el crecimiento inestable de una fisura.

K_R : constante de equilibrio para el hidrógeno en las trampas reversibles y la red.

$$K_R = \left(\frac{1 - \theta_L}{\theta_L} \right) \left(\frac{\theta_R}{1 - \theta_R} \right)$$

K_{eq} : constante de equilibrio entre el hidrógeno adsorbido y absorbido

K_{ai} : constante de acidez del ácido sulfhídrico, i: 1 y 2.

l_i : distancia media entre trampas irreversibles.

L : espesor de la membrana de permeación.

m : constante de velocidad.

N_p : número de dislocaciones.

N_i : número de trampas irreversibles.

N_{AV} : número de Avogadro.

N_R : número de trampas reversibles por unidad de volumen.

N_L : número de sitios intersticiales en la red bcc por unidad de volumen.

p : constante de de-atrape de hidrógeno para trampas reversibles.

p : presión de hidrógeno.

pH_2S : presión parcial de ácido sulfhídrico.

ppm : partes por millón expresado en microgramo por gramo.

r : distancia entre el punto y el origen (coordenada esférica).

R : constante universal de los gases.

R_{ab} : Resistencia asociada a la absorción de hidrógeno.

R_{ev} : Resistencia asociada a la evolución de hidrógeno.

R_p : resistencia de polarización.

R_s : Resistencia óhmica de la solución.

R_{tc} : Resistencia asociada a la transferencia de carga en la reducción de protón.

S : coeficiente de Sieverts.

T : temperatura absoluta.

t : tiempo.

t_{bth} : tiempo característico usado para calcular el coeficiente de difusión.

t_{lag} : tiempo característico usado para calcular el coeficiente de difusión.

V_H : volumen molar del hidrógeno en la red metálica.

x : fracción transformada

Y : admitancia.

$Z(\omega)$: impedancia medida.

Z_w : impedancia Warburg para la difusión de hidrógeno.

Letras griegas

α_i : coeficiente de transferencia de carga la reacción i: V: Volmer; H: Heyrovsky.

$\dot{\epsilon}$: velocidad de deformación.

ϕ : cambio de fase de la perturbación aplicada.

Φ : permeabilidad de hidrógeno (carga gaseosa).

γ : energía elástica liberada para la formación de una superficie de fractura.

γ_p : energía plástica liberada para la formación de una superficie de fractura por unidad de superficie.

$\Gamma_{\max}^0$: concentración máxima de sitios disponibles para la adsorción en la superficie de entrada del hidrógeno ($x = 0$).

Γ_i : concentración de sitios ocupados por la especie i en la superficie de entrada del hidrógeno ($x = 0$), i: H hidrógeno, s: sitios libres.

η : sobrepotencial, por definición $\eta = E - E_0$.

$\tilde{\eta}$: sobrepotencial durante la perturbación aplicada.

κ : grado de atrape de las trampas irreversibles. $\kappa = N_i k_i L^2 / D_L$

λ : longitud de onda de la radiación electromagnética.

λ_{ppt} : distancia entre precipitados.

Γ_m^0 : concentración máxima de sitios libres en $x = 0$.

Γ_m^L : concentración máxima de sitios libres en $x = L$.

Γ_j : concentración de sitios de la especie j, j: s para sitios superficiales libres, H: hidrógeno.

μ_j : potencial químico de la especie j.

θ_H : fracción superficial de hidrógeno adsorbido. Por definición $\theta_H = \Gamma_H / \Gamma_{\max}^0$

θ_S : fracción de ácido sulfhídrico adsorbido. Por definición: $\theta_S = \Gamma_S / \Gamma_{\max}^0$

θ_S^* : fracción de ácido sulfhídrico adsorbido protonado.

θ_R : fracción ocupada de trampas reversibles,; $\theta_R \times N_R = C_R$.

θ_R^{ss} : fracción de trampas reversibles ocupadas en estado estacionario.

θ_i : fracción de trampas irreversibles ocupadas.

θ_l : fracción de sitios intersticiales ocupados.

θ : ángulo de difracción.

ρ : densidad de dislocaciones.

σ : tensión.

σ_H : tensión hidrostática.

σ_c : tensión crítica de ruptura del material.

σ_{ϵ}^H : tensión crítica de ruptura del material en presencia de hidrógeno.

σ_{jj} : tensión aplicada en el plano jj .

σ_{TS} : tensión de rotura del material.

σ_{YS} : tensión de fluencia del material.

τ_{jj} : tensión de corte en el plano jj .

$\tau_{descarga}$: constante de tiempo asociada a la descarga de hidrógeno.

$\tau_{permeacion}$: constante de tiempo asociada a la permeación de hidrógeno.

ν^* : frecuencia de vibración del hidrógeno atrapado.

ω : frecuencia angular.

χ_{crit} : distancia crítica desde la punta de la fisura en donde se produce la reacción de fragilización

Publicaciones

Esta tesis dio lugar a las siguientes publicaciones:

Congresos con referato:

“Sulfide Stress Cracking susceptibility of High Strength Steels used in oil and gas industry. The effect of environmental and microstructural factors”, M. J. Cancio, T. Perez, IBP3507_2010, *Rio Oil and Gas 2010*, Rio de Janeiro, Brazil, September 2010.

“Environmental and metallurgical parameters affecting Sulfide Stress Cracking resistance of High Strength Steels”, M. J. Cancio, J. R. Collet-Lacoste, T. Perez, Paper 10283, *Corrosion NACE 2010*, San, Antonio, TX, March 2010.

“Evaluation of testing condition effects on the resistance to Sulfide Stress Cracking”, S. Cravero, R. Bravo, H. Ernst, M. J. Cancio, T. Perez, Paper 09309, *Corrosion NACE 2009*, Atlanta, USA, March 2009.

“A mechanistic approach to Sulfide Stress Cracking resistance of High Strength OCTG steels”, M. J. Cancio, J. R. Collet-Lacoste, T. Perez, *Corrosion NACE 2009*, Paper 09098, Atlanta, USA, March 2009.

Congresos:

“The effect of surface reactions and trapping on SSC resistance”, M. J. Cancio, J. R. Collet-Lacoste, T. Perez, *Eurocorr 2009*, Nice, France, September 2009.

“Analytical TEM characterization of nanometric carbides in microalloyed (HSLA) steel replica”, C.R.M. Afonso, M.J. Cancio, A.J. Ramirez, T. Perez, *11th International Congress on Advanced Materials*, Rio de Janeiro, September 2009.

“Hydrogen-Microstructure interaction of High Strength Low Alloy Steels (HSLA) used in the oil industry, M.J. Cancio, P. Bruzzoni, T. Perez, J.R. Collet Lacoste, *11th International Congress on Advanced Materials*, Rio de Janeiro, September 2009.

“Hydrogen transport in 1Cr-0.7Mo steels charged with different hydrogen activities”, M. J. Cancio, P. Bruzzoni, J. R. Collet-Lacoste, T. Perez, *Eurocorr 2008*, Edinburgh, UK, September 2008.

“Hydrogen insertion mechanisms in iron in sulfide media”, M. J. Cancio, T. Perez, J. R. Collet Lacoste, *Eurocorr 2007*, Freiburg, Germany, September 2007.

"The effect of steel corrosion products on hydrogen uptake in sour media", M. J. Cancio, T. E. Perez, J. R. Collet-Lacoste, B. Arcondo, *Eurocorr 2006*, The Netherlands, September 2006.

"High Strength Steels resistant to sour media. Influence of corrosion products on hydrogen insertion", M. J. Cancio, T. E. Perez, J. R. Collet-Lacoste, IAS-17a. *Conferencia de Laminación / 3ra. Conferencia sobre Usos del Acero*, San Nicolas-Argentina, November 2006.