

W 04.81.21

# COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA PROCESOS QUIMICOS

Departamento Química

PASIVACION DE ACEROS AL CARBONO Y MONITOREO INSTANTANEO  
DE LA CORROSION EN PLANTAS DE AGUA PESADA. ANTECEDENTES  
Y TRABAJOS PRELIMINARES. *Ricardo N.*

P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia

*Pablo*

*Arturo LORENZO*

junio 1981

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO  
GERENCIA PROCESOS QUIMICOS  
DEPARTAMENTO QUIMICA  
DIVISION FISICOQUIMICA

PASIVACION DE ACEROS AL CARBONO Y MONITOREO INSTANTANEO  
DE LA CORROSION EN PLANTAS DE AGUA PESADA. ANTECEDENTES  
Y TRABAJOS PRELIMINARES

Pablo Bruzzoni, Arturo L. Burkart y Ricardo Garavaglia

junio 1981

## I N D I C E

|                                                                                                                  | <u>Página</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| INTRODUCCION                                                                                                     | 1             |
| 1. ANTECEDENTES                                                                                                  | 1             |
| 1.1. Planteo del Problema                                                                                        | 1             |
| 1.1.1. Fluidos de proceso                                                                                        | 1             |
| 1.1.2. Materiales de construcción                                                                                | 2             |
| 1.1.3. Sistema químico involucrado                                                                               | 3             |
| 1.1.4. Termodinámica de la reacción de<br>corrosión                                                              | 4             |
| 1.1.5. Aplicación al proceso GS                                                                                  | 5             |
| 1.2. El daño por hidrógeno                                                                                       | 7             |
| 1.2.1. Descripción del fenómeno                                                                                  | 7             |
| 1.2.2. Predicción del daño por hidrógeno                                                                         | 9             |
| 1.2.3. Coeficiente de difusión                                                                                   | 11            |
| 1.3. Pasaje de hierro a la solución                                                                              | 12            |
| 1.3.1. Problemas ocasionados por la corrosión<br>generalizada                                                    | 12            |
| 1.3.2. Control de la corrosión generalizada                                                                      | 14            |
| 1.3.3. Factores químicos que influyen en la<br>protectividad                                                     | 15            |
| 1.3.3.1. Solubilidad                                                                                             | 20            |
| 1.3.3.2. Velocidad de disolución                                                                                 | 20            |
| 1.3.3.3. Dependencia de la solubilidad con<br>el pH                                                              | 20            |
| 1.3.3.4. Conclusiones                                                                                            | 24            |
| 1.3.4. Métodos de pasivación                                                                                     | 24            |
| 1.3.5. Reseña de otros estudios realizados sobre<br>el sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ | 26            |
| 1.3.6. Transporte y deposición del hierro                                                                        | 29            |
| 1.3.7. Importancia de la capa de sulfuro de<br>hierro para evitar el daño por hidrógeno                          | 29            |

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| 1.4. Medición en planta de la velocidad de corrosión        | 30 |
| 1.4.1. Principio de funcionamiento de la celda de hidrógeno | 30 |
| 1.4.2. Mecanismo de la generación y pasaje de hidrógeno     | 32 |
| 1.4.3. Aplicaciones de la celda de hidrógeno                | 32 |
| 1.4.4. Determinación del coeficiente de difusión (D)        | 32 |
| 1.4.5. Fundamento del método de determinación de D          | 35 |
| 1.4.6. Señal típica de la celda de hidrógeno                | 39 |
| 2. TRABAJOS ENCARADOS POR LA DIVISION                       | 39 |
| 2.1. Método de pasivación                                   | 41 |
| 2.2. Celda de hidrógeno                                     | 43 |
| 2.3. Otras líneas de trabajo planeadas                      | 43 |
| 3. BIBLIOGRAFIA                                             | 47 |

## INTRODUCCION

Uno de los aspectos a los que se ha prestado particular atención dentro de la tecnología de producción de agua pesada por el método GS, es la interacción entre los materiales de construcción de las plantas, y los fluidos que se procesan en ellas.

En la primera parte de este informe (Antecedentes), se pretende dar una idea de los diversos fenómenos que ocurren en las plantas de agua pesada como consecuencia de la mencionada interacción entre materiales de construcción y fluidos de proceso. Esta descripción está basada en el material bibliográfico reunido durante los últimos años por la División Fisicoquímica. Esta primera parte no pretende ser exhaustiva sino que sólo se desarrollan algunos temas, de acuerdo a los siguientes criterios:

- Importancia desde el punto de vista práctico para la planta experimental (PMEAP)
- Elección fundamentalmente de problemas de tipo químico, en tanto que algunos temas de similar importancia, pero más afines a la metalurgia que a la química, se dejan de lado exprefeso o sólo se describen sucintamente.

En la segunda parte, (Trabajos encarados por la División), se detallan las tareas experimentales emprendidas y las planeadas; y se describen los equipos con que se cuenta actualmente para realizarlas.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Planteo del Problema

#### 1.1.1. Fluidos de proceso

El método GS para producción de agua pesada, involucra el contacto entre dos fases, una gaseosa y otra líquida, que circulan en contracorriente dentro de las columnas de intercambio isotópico.

En estas columnas, la fase líquida, consistente en solución acuosa saturada de  $H_2S$ , circula sobre platos perforados dispuestos en su interior, descendiendo desde el tope de la torre hasta su base. Por su parte la fase gaseosa, que es  $H_2S$  húmedo, asciende por la torre atravesando las perforaciones de los platos y burbujeando en la capa líquida que se encuentra sobre ellos.

Por lo tanto en ambas fases se cuenta con dos especies químicas,  $H_2S$  y  $H_2O$ , si bien en la fase líquida predomina el agua y en la fase gaseosa predomina el sulfuro de hidrógeno.

Este proceso produce un enriquecimiento isotópico, aumentando la concentración de deuterio desde un 0,015% que tiene el agua de alimentación, hasta un 15% a la salida.

La operación se lleva a cabo en forma bitérmica, existiendo torres frías y torres calientes cuyas temperaturas son aproximadamente 30 °C y 130 °C respectivamente. Las presiones son del orden de los 2 MPa.

#### 1.1.2. Materiales de construcción (1)

El otro elemento de esta interacción es el material de construcción de los equipos de la planta.

Entre estos equipos se destacan: Columnas de intercambio, agotadores (strippers), tanques, intercambiadores de calor, y cañerías.

El acero al carbono es el material habitualmente usado para: paredes de columnas de intercambio, gran parte de las cañerías de proceso, tanques, y cascos y tubos de intercambiadores de calor no expuestos al fluido de proceso; es decir, los componentes más voluminosos de la planta.

Los aceros inoxidable austeníticos 304 y 316 se emplean en: strippers, cascos y tubos de intercambiadores de calor expuestos a fluidos de proceso, y bandejas de burbujeo existentes dentro de las torres.

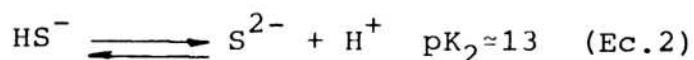
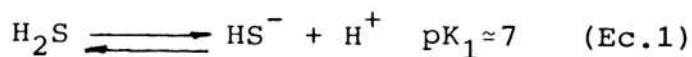
También se usan aceros inoxidable en: sopladores, bombas, instrumental, etc.

### 1.1.3. Sistema químico involucrado

De los materiales enumerados, el más susceptible de experimentar corrosión es el acero al carbono.

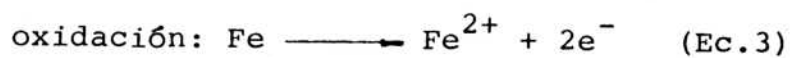
En efecto, el principal componente del acero al carbono es el hierro, y el sistema químico  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  puede reaccionar en la forma que se detalla a continuación:

El  $\text{H}_2\text{S}$  disuelto en agua se disocia de acuerdo a sus constantes de acidez (2):



dando lugar a una solución acuosa ácida.

En general, la reacción entre un ácido y el hierro puede ser rápida, como se comprueba al poner ambos materiales en contacto. En este caso se observa evolución de gas, y un creciente deterioro del metal. Este comportamiento se debe a la siguiente reacción de óxido-reducción:



El gas que evoluciona es por lo tanto hidrógeno, y el hierro metálico se está disolviendo para formar ion ferroso.

#### 1.1.4. Termodinámica de la reacción de corrosión

Si se consideran los correspondientes potenciales normales de reducción (4):

$$E^{\circ}_{H^{+}/H_2} = 0 \quad (\text{Ec.5}) \quad (2)$$

$$E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,409 \text{ volt} \quad (\text{Ec.6}) \quad (2)$$

$$\Delta E = E^{\circ}_{H^{+}/H_2} - E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = 0 - (-0,409) = +0,409 \text{ volt} \quad (\text{Ec. 7})$$

Lo cual significa que, para actividades unitarias, la reacción de reducción del protón y oxidación del hierro de acuerdo a las hemirreacciones planteadas, está favorecida termodinámicamente con una disminución de la energía libre estándar:

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} = -79 \text{ K Joule/mol de Fe disuelto} \quad (\text{Ec.8})$$

donde: F=constante de Faraday

Si las actividades no son unitarias, éstas deben tenerse en cuenta para calcular el  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^{+}})^2}{a_{H_2} a_{Fe^{2+}}} \quad (\text{Ec.9})$$

donde

R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

$a_i$  = actividad del componente i

Aun teniendo en cuenta las correspondientes actividades, el resultado indica habitualmente la factibilidad termodinámica de la reacción propuesta.

Nótese que el ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) difícilmente podría formarse en ausencia de oxígeno, ya que  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,770 \text{ volt} > 0$ . En otras palabras, el protón no es un oxidante suficientemente fuerte como para formar  $\text{Fe}^{3+}$ .

En consecuencia, el ion Ferroso es el único que puede aparecer en las condiciones de operación de la planta.

#### 1.1.5. Aplicación al proceso GS

A pesar de que el acero al carbono puede corroerse en medio ácido, es sin embargo un material apto para las plantas GS de agua pesada, debido a dos motivos:

El primero es termodinámico: el  $\text{H}_2\text{S}$  es un ácido débil, y el pH mínimo que puede alcanzarse en la planta es de alrededor de 3,5. La concentración de protones nunca supera el valor de  $3 \times 10^{-4}$  moles/litro. La menor concentración (y por ende menor actividad) de protones origina un menor  $\Delta E$ , y por lo tanto una menor fuerza impulsora para la reacción de corrosión.

El segundo y más importante motivo es cinético: Si se cumplen determinadas condiciones, se puede conseguir que la velocidad de reacción (o de corrosión) para acero al carbono sumergido en solución acuosa de  $\text{H}_2\text{S}$ , que es alta en los primeros instantes de contacto, descienda luego a valores cada vez más bajos. En estos casos, luego de determinado tiempo de exposición se observan valores de velocidad de corrosión aceptablemente bajos como para hacer del acero al carbono un material apto.

La razón de este descenso de la velocidad de corrosión es que se forma sobre el metal una capa de ciertos sulfuros de hierro, suficientemente compacta y adherente como para dificultar el contacto entre el metal y la solución, y reducir la velocidad de corrosión.

Este fenómeno de formación de sulfuro sobre la superficie del acero se ha dado en llamar "pasivación", por su semejanza con la formación de capas de óxido inhibitorias de la corrosión sobre metales, por ejemplo aluminio.

Sin embargo existen importantes diferencias entre ambos procesos: En el caso de la pasividad por óxidos, el espesor de la capa protectora es de algunas decenas de angstroms; en cambio el espesor de la capa protectora de sulfuro de hierro es de algunas decenas de micrones, es decir, unas 10.000 veces mayor. En este último caso, algunos cristales formados son ocasionalmente observables a simple vista.

El desarrollo de esta capa protectora de sulfuro, no es necesariamente espontáneo, y depende de muchos factores, que pueden incluso impedir su formación. Al respecto se entrará más en detalle en la sección 1.3.2.

Todo parámetro que favorezca la formación de la capa protectora del sulfuro de hierro conveniente es beneficioso, ya que al disminuir la velocidad de corrosión se disminuyen dos efectos indeseables:

- 1) El pasaje de hierro a la solución (Ec.3)
- 2) La generación de hidrógeno (Ec.4)

Ambos efectos son perjudiciales, como se verá en las dos secciones siguientes.

## 1.2. El daño por hidrógeno

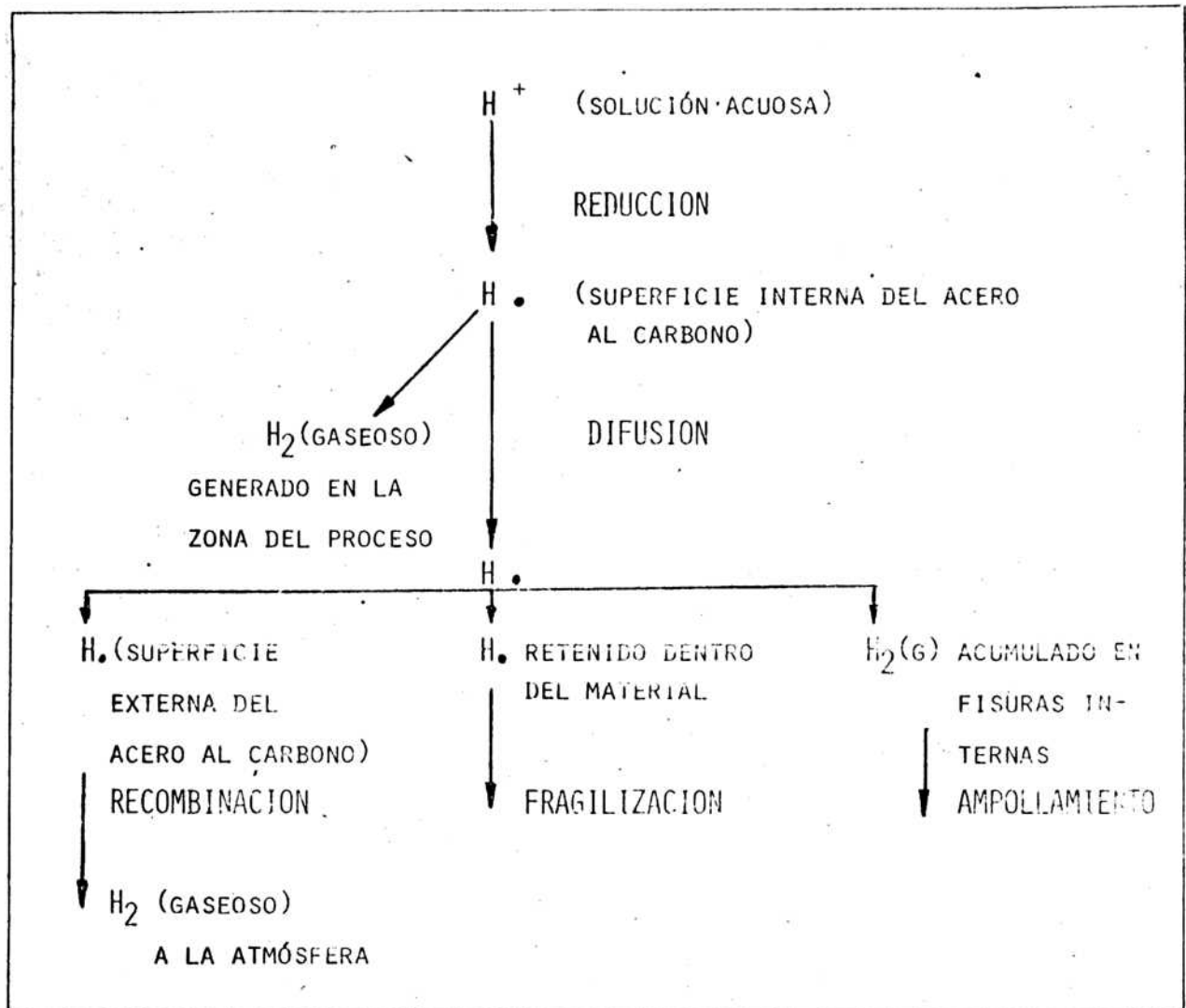
### 1.2.1. Descripción del fenómeno

El hidrógeno producido por la reacción de corrosión sobre la superficie metálica, tiene varios caminos posibles a tomar, como se muestra en la Fig. 1.

Inmediatamente después de la reacción de corrosión, el hidrógeno se encontrará en estado atómico, adsorbido sobre la superficie del metal, y tiene dos alternativas:

- a) Desorberse y combinarse con otro átomo de hidrógeno, con lo cual se libera hidrógeno gaseoso en el medio corrosivo. Este hidrógeno se incorpora finalmente a la corriente gaseosa de  $H_2S$  húmedo.
- b) Pasar al interior de la red metálica y difundir en estado atómico hacia la cara externa de la chapa. Puede suceder entonces que:
  - b.1) Los átomos de hidrógeno atraviesen todo el espesor y lleguen a la cara externa de la chapa, donde se combinan formando  $H_2$  gaseoso que pasa al medio circundante.
  - b.2) Los átomos del hidrógeno se combinen en algún defecto o fisura en el interior de la chapa; en consecuencia queda una pequeña burbuja de  $H_2$  dentro del material. Con el tiempo esta burbuja puede recibir más hidrógeno, aumentando así su presión hasta deformar plásticamente al material. Se origina así una ampolla ("blister") en la chapa metálica.Estas ampollas contienen en su interior hidrógeno a muy alta presión (5), y en algunos casos

Figura 1



Caminos que puede seguir el hidrógeno

llegan a tener dimensiones de varios centímetros. Este fenómeno de ampollamiento ocurre en aceros de baja resistencia mecánica.

- b.3) El hidrógeno se concentre en defectos o inclusiones de la chapa, causando la fragilización del material. Este fenómeno ocurre en aceros de alta resistencia mecánica.

El daño por hidrógeno, tanto por ampollamiento como por fragilización, es por cierto una amenaza grave, ya que deteriora al material no sólo en su superficie en contacto con el fluido corrosivo, sino también internamente.

De las dos variantes, la más peligrosa es la fragilización, puesto que no puede detectarse en sus etapas incipientes a menos que se haga un ensayo destructivo. En equipos de planta, la fragilización por hidrógeno se puede manifestar con la rotura de la pieza afectada, es decir cuando ya es demasiado tarde. En cambio las ampollas, cuando alcanzan un tamaño considerable, son observadas sobre la superficie externa de la chapa, y pueden controlarse a tiempo.

Este tema, por su importancia, merecería un tratamiento más amplio, pero dadas sus implicancias metalúrgicas escapa al objetivo del presente trabajo. Para mayor información nos remitimos a trabajos de otros autores (6, 7) y a diversos informes referentes a problemas aparecidos en plantas de agua pesada y en la industria petrolera (5, 8, 9, 10, 11).

#### 1.2.2. Predicción del daño por hidrógeno

Ya que la fragilización por hidrógeno no puede seguirse directamente en un equipo en funcionamiento, se ha hecho un gran esfuerzo en tratar de predecir dicho daño. Hay diversos factores que influyen en el daño por hidrógeno (Fig. 2), algunos inherentes al material (defectos, composición, dureza) y otros inherentes a las condiciones opera-

Figura 2

PREDICCIÓN DE DAÑO POR HIDROGENO

FACTORES DETERMINANTES:

I SUSCEPTIBILIDAD DEL ACERO AL DAÑO POR HIDROGENO:

- COMPORTAMIENTO ANTE EL CARGAMIENTO CATODICO
- TAMAÑO DE DEFECTOS POR TEST CON ULTRASONIDO
- DUREZA

II VELOCIDAD DE PERMEACION DE HIDROGENO EN LAS CONDICIONES DE OPERACION:

- DEPENDE DE LA APTITUD DE LA CAPA DE SULFURO DE HIERRO COMO BARRERA PARA EL PASAJE DE HIDROGENO
- SE MIDE MEDIANTE LA CELDA DE HIDROGENO ADOSADA A LA SUPERFICIE EXTERNA DE LA PARED METALICA

tivas (el flujo de hidrógeno que atraviesa la chapa). Un buen método para evaluar la susceptibilidad del material es el cargamiento catódico (7,12,13). Para la medición del flujo de hidrógeno en planta se ha desarrollado un método, que se expone en 1.4.

### 1.2.3. Coeficiente de difusión

Un parámetro importante relacionado con el daño por hidrógeno es la difusividad del hidrógeno en el material estudiado. Se ha afirmado que, habiendo baja difusividad y alta solubilidad, el metal soporta adecuadamente una determinada carga de hidrógeno, es decir no se produce daño. En cambio, para alta difusividad y baja solubilidad, el hidrógeno se segrega fácilmente, originando fragilización o ampollamiento (7).

La difusividad de hidrógeno en aceros depende fuertemente de la temperatura, de la composición del acero y, también de variables metalúrgicas tales como tratamiento térmico, tamaño de grano, etc. Pueden citarse algunos valores que ilustran acerca de esta dependencia, para temperatura ambiente :

$$\begin{array}{l} \text{Hierro } \alpha \text{ puro,} \\ D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \end{array} \quad (14)$$

$$\begin{array}{l} \text{Acero AISI 1030,} \\ D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \end{array} \quad (15)$$

$$\begin{array}{l} \text{Acero AISI 1010,} \\ D = 9,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg} \end{array} \quad (16)$$

$$\begin{array}{l} \text{Acero AISI 4340,} \\ D = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{seg} \end{array} \quad (12)$$

$$\begin{array}{l} \text{Acero de alta resistencia,} \\ D = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg} \end{array} \quad (17)$$

Como puede apreciarse, entre los valores extremos de este listado hay una relación 20.000:1

Debido a esta dependencia de la difusividad con las variables citadas, ha sido necesario realizar mediciones de coeficiente de difusión sobre cada material estudiado. Tal es el caso del trabajo realizado en ONTARIO HYDRO (13).

La medición del coeficiente de difusión (ver 1.4.4.) tiene importancia no sólo para estudiar el daño por hidrógeno, sino también para el empleo correcto del aparato descrito en 1.4. como medidor de la velocidad instantánea de corrosión.

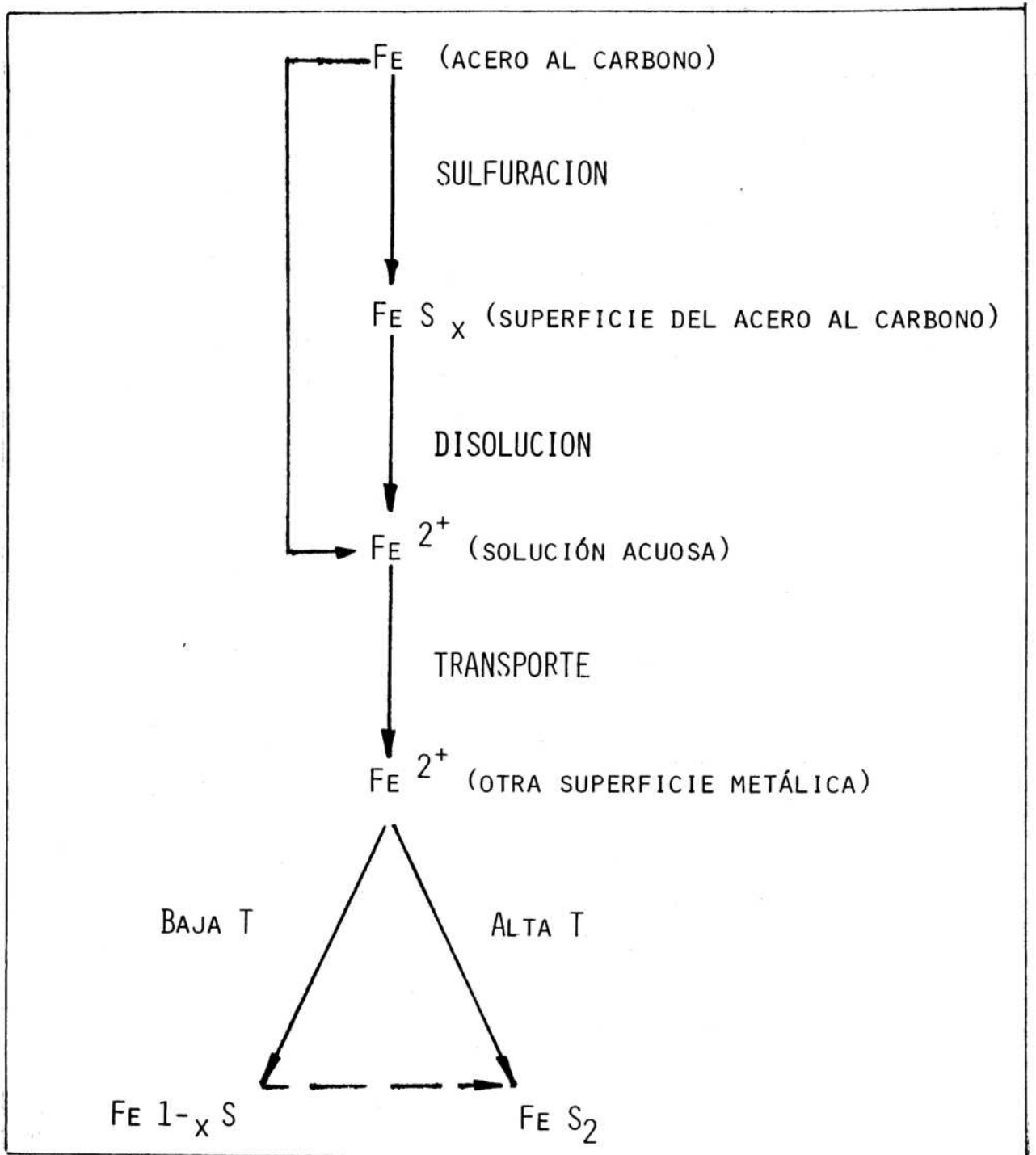
### 1.3. Pasaje de hierro a la solución

El pasaje de hierro del acero al carbono a la solución visto en 1.1. ocurre por un proceso de corrosión generalizada, lo cual significa que tiene lugar con similar velocidad en cualquier punto de la superficie del material expuesto. (4). En las plantas GS de agua pesada, también se presentan casos de corrosión localizada, por ejemplo: ataque intergranular en aceros inoxidable sensitizados; corrosión bajo tensiones en bulones de acero de alta resistencia (5,18, 19, 20, 21, 22), picado en tanques de almacenaje de  $H_2S$  líquido (5), así como el fenómeno de erosión-corrosión (5, 23, 24), que ocurre cuando el medio corrosivo circula a cierta velocidad sobre el material corroído. Todos estos temas son de suma importancia, no obstante lo cual no se tratan en el presente trabajo. Una completa descripción de estos fenómenos y sus implicancias en proceso GS se encuentra en el trabajo de SNYDER y WARREN (5).

#### 1.3.1. Problemas ocasionados por la corrosión generalizada

La corrosión generalizada tiene lugar debido a la inestabilidad termodinámica, mencionada en 1.1., del sistema  $Fe/H_2S/H_2O$ .

Figura 3



Etapas por las que pasa el hierro

Esta paulatina disolución del hierro trae como consecuencia una disminución del espesor de la pared de los equipos, y un transporte y posterior deposición del hierro disuelto (Fig. 3) (5,24).

La disminución del espesor de pared puede seguirse por métodos de ultrasonido, y es de menor magnitud en la medida que se haya formado la capa protectora de sulfuro de hierro. Sin embargo, la disolución del hierro también implica su transporte en forma iónica, y su deposición como sulfuro en zonas tales como tubos de intercambiadores de calor o bandejas de burbujeo. Esta continua deposición llega a causar obturaciones, (5), con las consiguientes paradas y pérdidas de producción ante la necesidad de limpiar las partes afectadas. Quizá la deposición sea más grave que la disminución del espesor de la pared. TEWARI (25) ha calculado que, considerando la velocidad de disolución correspondiente a una capa de sulfuro poco protectora (mackinawita), y teniendo en cuenta la superficie total de contacto entre acero al carbono y fluido de proceso, la cantidad de hierro transportado y eventualmente depositado en una unidad de una planta GS industrial, sería de 6 kg/día. En la unidad E 1 de la planta canadiense de Bruce fueron observadas coincidentemente velocidades de deposición de 5 kg/día (25).

### 1.3.2. Control de la corrosión generalizada

La forma de evitar o al menos minimizar la corrosión generalizada es formar sobre el metal una capa protectora de sulfuro de hierro (pasivación). Interesa entonces conocer qué factores determinan la "protectividad" de dicha capa.

Pueden citarse al respecto factores químicos, determinados principalmente por la composición del sulfuro formado, y factores mecánicos.

- Factores químicos:

- solubilidad del sulfuro de hierro formado
- velocidad de disolución del sulfuro de hierro formado
- estabilidad química del sulfuro de hierro formado.

Se ha observado (23, 24, 25) que los factores enunciados anteriormente dependen en gran medida de las condiciones en que se forma la capa de sulfuro. En las secciones siguientes se discute la influencia de estas condiciones sobre los factores químicos.

1.3.3. Factores químicos que influyen en la protectividad

Como consecuencia de la interacción  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ , son varios los tipos de sulfuros de hierro que pueden formarse. Los mismos difieren en su estructura cristalina, en su relación S: Fe y en sus propiedades químicas.

En la Fig. 4 se muestra una lista de los sulfuros que habitualmente se encuentran en las plantas GS de agua pesada.

En este cuadro los distintos sulfuros están ordenados por contenido creciente de azufre, partiendo de la mackinawita, (el sulfuro más rico en hierro), hasta la pirita (el más rico en azufre).

Se da aquí la coincidencia de que, a mayor contenido de azufre, se observa también menor solubilidad, menor velocidad de disolución y mayor estabilidad química.

Para la caracterización de estos sulfuros, se emplean: difracción de rayos X, para determinar la estructura cristalina; y la microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología de los cristales y de la capa.

En las Figs. 5, 6, 7, 8, 9 y 10 pueden observarse los hábitos cristalinos de los sulfuros de hierro nombrados, cuando se forman en las condiciones del proceso GS. Estas micrografías fueron obtenidas con el microscopio electrónico de barrido con que cuenta la CNEA en el Departamento Materiales, al observar muestras de acero al carbono expuestas en la División Fisicoquímica a  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  en diversas condiciones.

Figura 4

Tipos de sulfuros de hierro que suelen formarse en las condiciones del proceso GS

| <u>Nombre</u>            | <u>Fórmula</u>            | <u>Sist. cristalino</u> |
|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Mackinawita              | $\text{Fe}_{1+x}\text{S}$ | Tetragonal              |
| Sulfuro de hierro cúbico | $\text{FeS}$              | Cúbico                  |
| Troilita                 | $\text{FeS}$              | Hexagonal               |
| Pirrotita                | $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ | Hexagonal               |
| Pirrotita                | $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ | Monoclínico             |
| Greigita                 | $\text{Fe}_3\text{S}_4$   | Cúbico                  |
| Marcasita                | $\text{FeS}_2$            | Ortorrómbico            |
| Pirita                   | $\text{FeS}_2$            | Cúbico                  |



Figura 5. Depósito de mackinawita. No pueden apreciarse los hábitos cristalinos (1 división = 1  $\mu\text{m}$ )

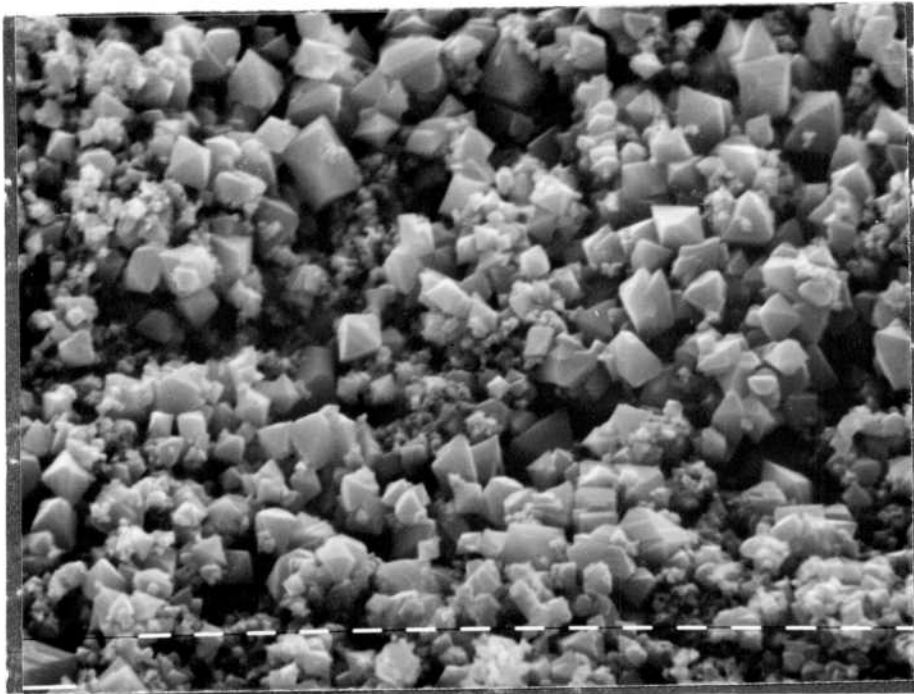


Figura 6. Cristales que posiblemente sean de sulfuro de hierro cúbico (1 división = 1  $\mu\text{m}$ )

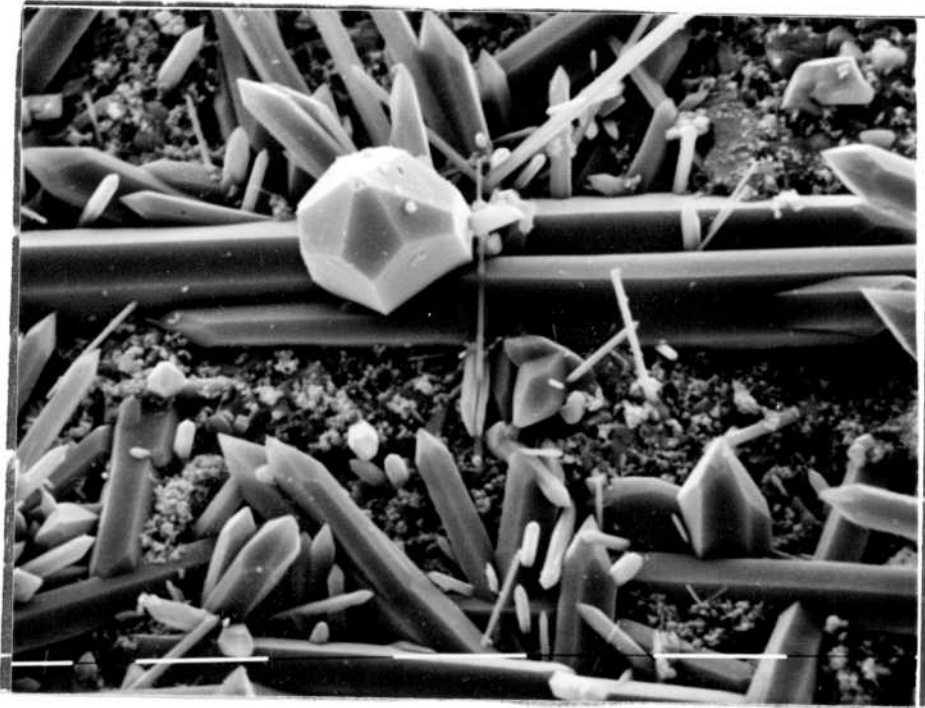


Figura 7. Troilita. Cristales hexagonales en forma de lápices.  
(1 división = 10  $\mu\text{m}$ )

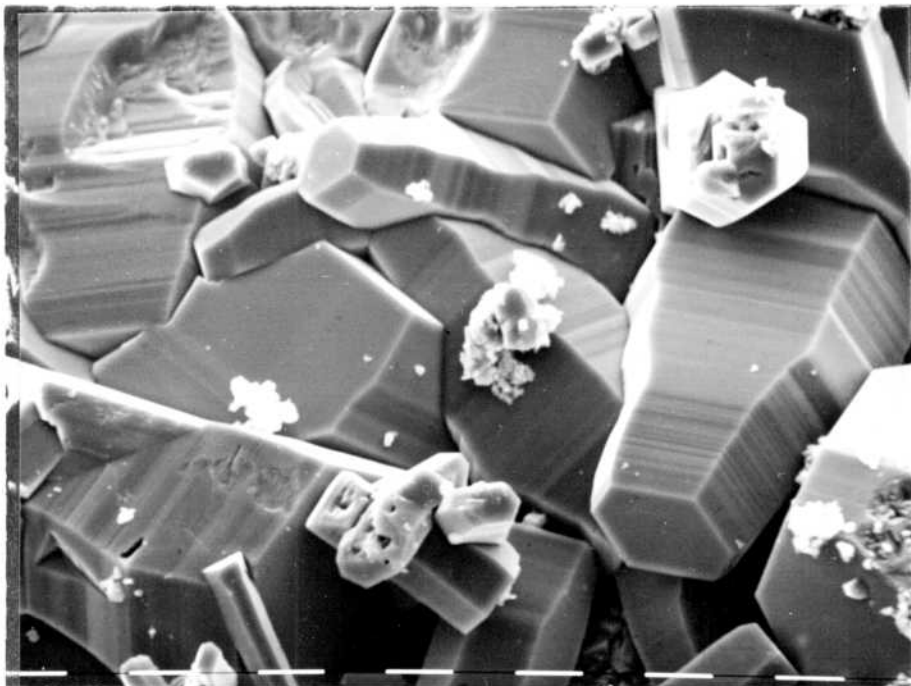


Figura 8. Pirrotita hexagonal. Cristales estratificados.  
(1 división = 10  $\mu\text{m}$ )

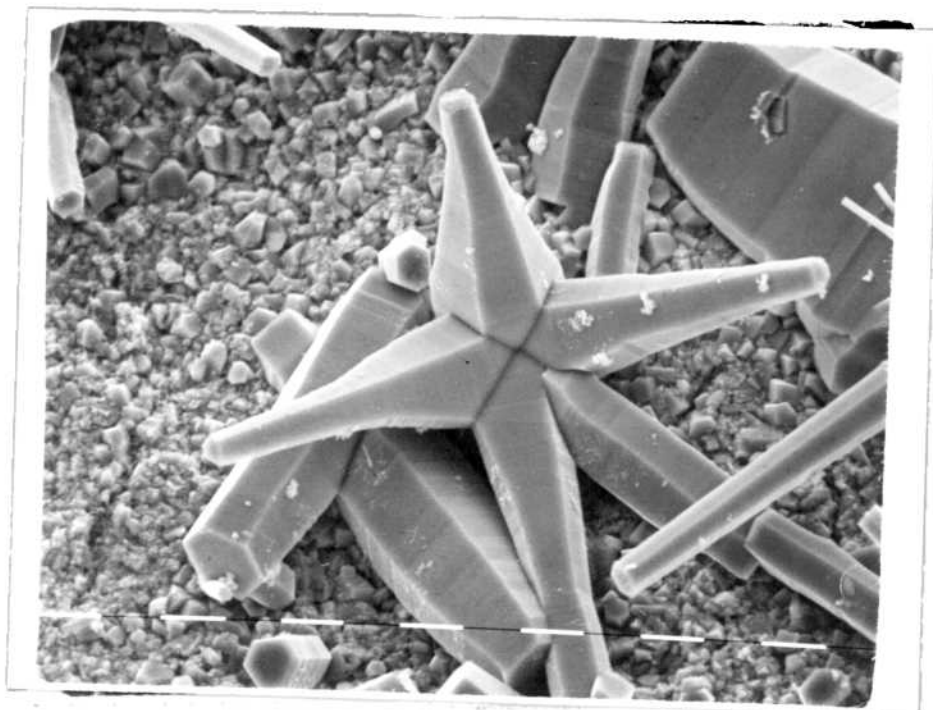


Figura 9. Cristales de pirrotita posiblemente formados a partir de troilita por transformación en fase sólida.  
( 1 división = 10  $\mu\text{m}$ ).

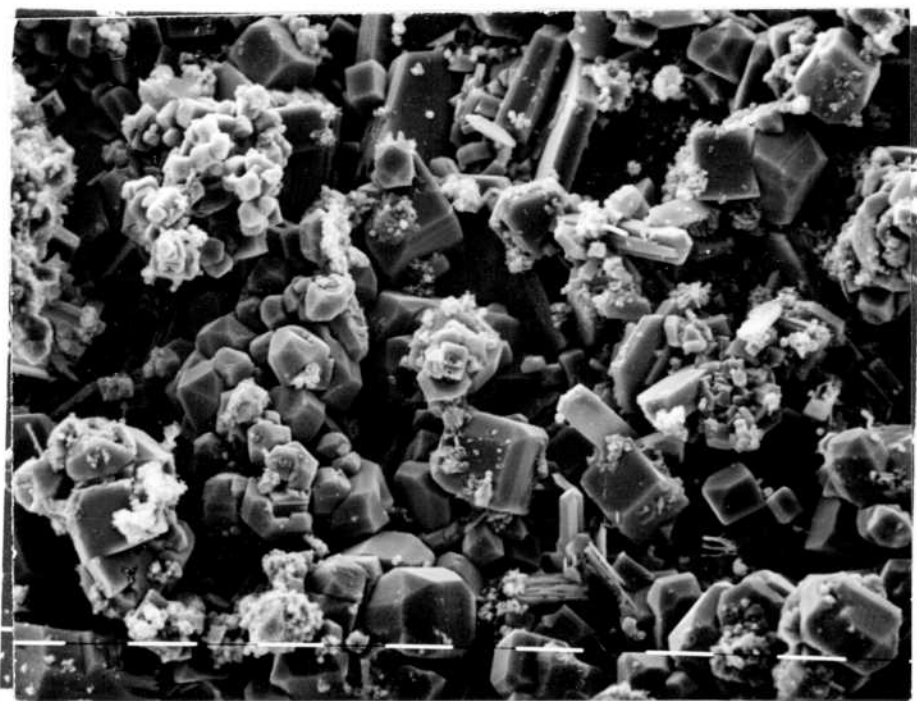


Figura 10. El cristal blanco del centro de la foto corresponde a pirita (1 división = 10  $\mu\text{m}$ ).

Los correspondientes diagramas de difracción de Rayos X también se realizaron con un equipo del Departamento Materiales.

#### 1.3.3.1. Solubilidad

La solubilidad es el parámetro termodinámico que determina la permanencia o no del sulfuro formado sobre el material base.

En la Fig. 11 se representa la solubilidad en agua de los distintos sulfuros en función de la temperatura (25); en ella se observa:

- i) Una gran diferencia de solubilidades, ya que están en relaciones de 6000:80:40:10:1 para mackinawita, troilita, pirrotita monoclinica, pirrotita hexagonal y piritita respectivamente.
- ii) Una disminución de la solubilidad cuando aumenta la temperatura (solubilidad inversa).
- iii) Una disminución de la solubilidad para contenido creciente de azufre en el sulfuro.

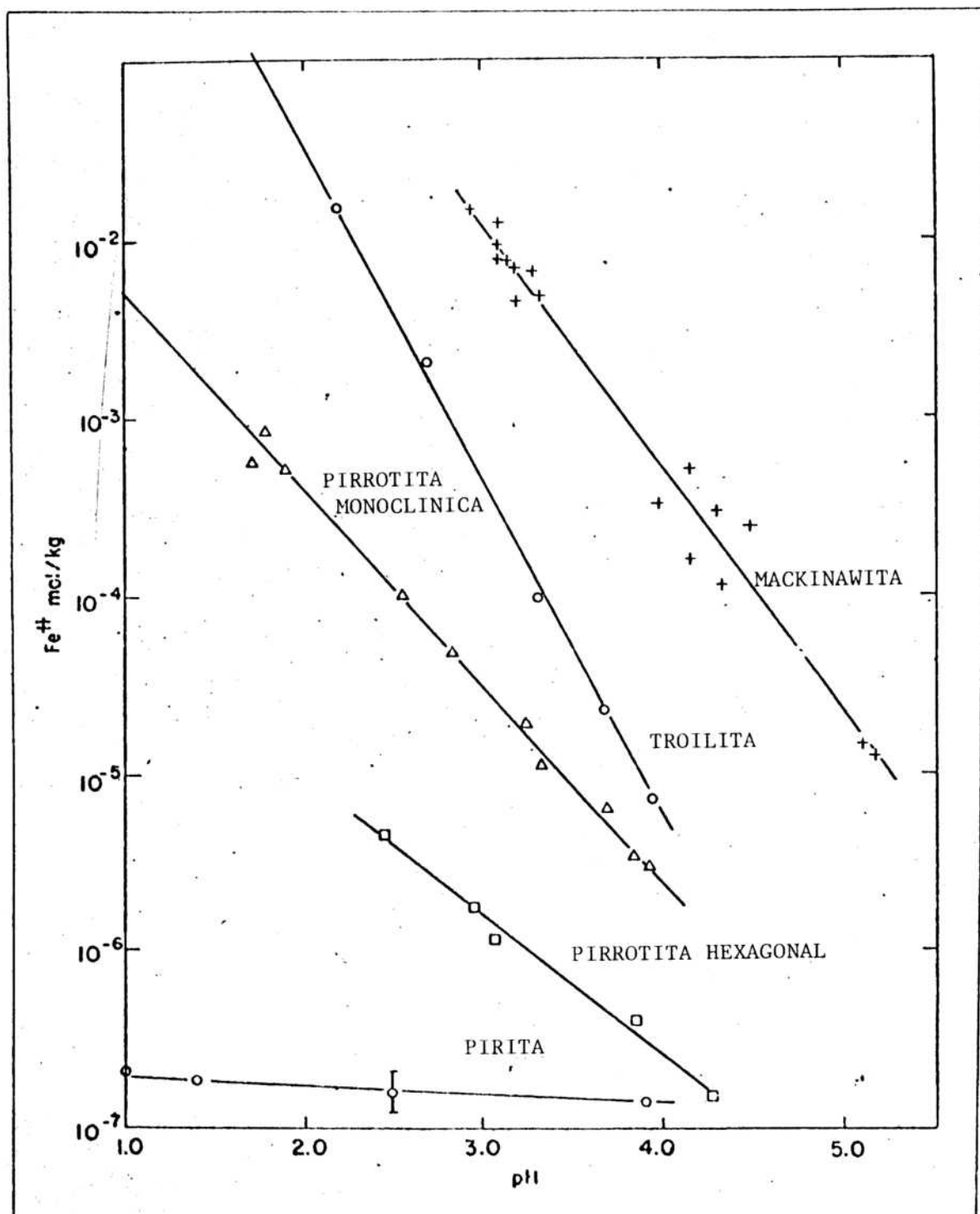
#### 1.3.3.2. Velocidad de disolución

En el trabajo citado (25), también se ha estudiado la disolución desde el punto de vista cinético. La velocidad de disolución exhibe (Fig. 12) un comportamiento similar a la solubilidad, con la excepción obvia de que la velocidad de disolución crece marcadamente con la temperatura, siempre y cuando la solución circundante no esté saturada.

#### 1.3.3.3. Dependencia de la solubilidad con el pH

También se han realizado (25) determinaciones de solubilidad en función del pH (Fig. 13), observándose una

Figura 11



Dependencia de la solubilidad con el pH a 25°C y presión de H<sub>2</sub>S de 0,1 MPa.

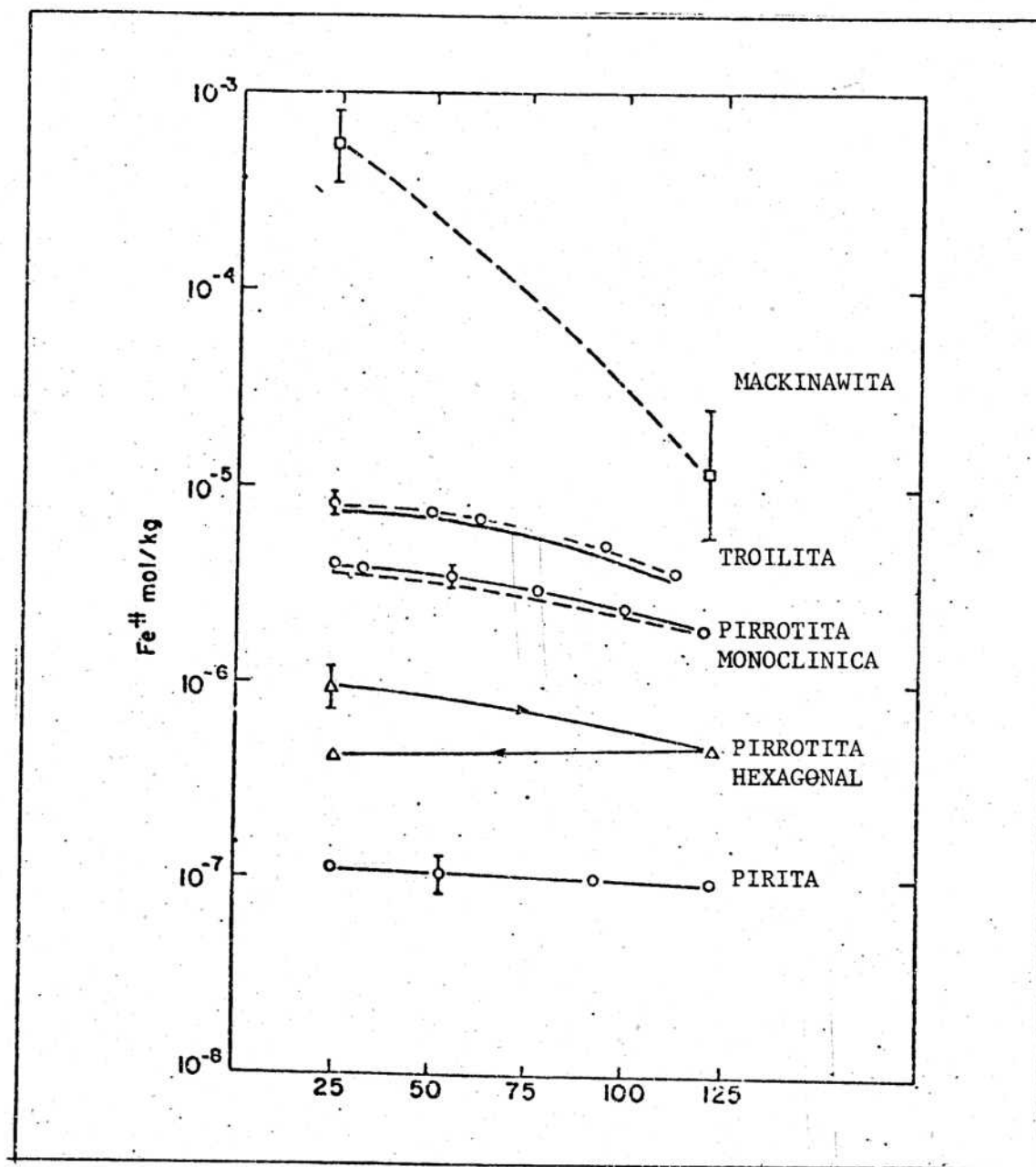
Figura 12

Velocidades de disolución de los sulfuros  
de hierro a 25 °C y pH 3

| <u>Sustancia</u>      | <u>Velocidad (mol/m<sup>2</sup>s)</u> |
|-----------------------|---------------------------------------|
| mackinawita           | $> 2 \times 10^{-6}$                  |
| triolita              | $(8 \pm 1) \times 10^{-7}$            |
| pirrotita hexagonal   | $(5 \pm 5) \times 10^{-9} *$          |
| pirrotita monoclinica | $(1 \pm 1) \times 10^{-9} *$          |
| pirita                | $(8 \pm 4) \times 10^{-11} *$         |

\* La variación en las velocidades se debe primariamente a la incertidumbre en la superficie específica de las muestras de sulfuros. Los datos de velocidad son en sí precisos en  $\pm 5 \%$ .

Figura 13



Solubilidad de los sulfuros de hierro a 1,8 MPa de presión de  $H_2S$ . Las curvas adyacentes para troilite representan presiones de  $H_2S$  de 0,1 MPa (arriba) y 1,8 MPa (abajo). Las flechas para pirrotita hexagonal muestran el sentido de variación de la temperatura.

disminución de la solubilidad cuando aumenta el pH.

#### 1.3.3.4. Conclusiones

De los datos anteriores pueden extraerse algunas conclusiones tales como:

- El sulfuro de hierro a formar deberá ser uno de los más estables, (pirrotita o pirita) que son también los menos solubles y los que más lentamente se disuelven.
- Incrementando suavemente el pH (por ejemplo de 3,5 a 4 ó 4,5), se lograría disminuir la solubilidad del sulfuro formado inicialmente. De esta forma podría darse tiempo para que este sulfuro inicial, que es inestable (26) se transforme en un sulfuro estable antes de disolverse.
- Parece lógico que la temperatura de formación del sulfuro deba ser alta, para favorecer el pasaje a fases más estables.
- El mayor tiempo de exposición en condiciones adecuadas, también favorecería el pasaje a fases más estables

#### 1.3.4. Métodos de pasivación

Sobre los métodos usados para formar la capa protectora de sulfuro de hierro en plantas GS ya en operación, no se dispone de toda la información que sería deseable tener; a partir de las breves alusiones encontradas en la literatura han podido establecerse las características generales de estos métodos, las que se enumeran a continuación:

a) La formación de la capa protectora denominada en Canada "preconditioning", se lleva a cabo previamente a la puesta en marcha de la planta. Es decir, que el primer contacto del acero al carbono con el medio  $H_2S/H_2O$ , se hace en las condiciones más adecuadas para lograr una capa protectora, y no en condiciones de operación.

b) El "preconditioning" o pasivación se realiza por contacto del acero con una fase acuosa saturada con  $H_2S$ . La exposición inicial a gas  $H_2S$  húmedo origina capas de sulfuro poco protectoras, aún cuando después se exponga el material a la fase acuosa. Esto fue comprobado por DAUTOVICH (27) quien trabajó con un tubo vertical, dentro del cual había una solución acuosa de  $H_2S$  que llegaba hasta cierto nivel, en tanto que en la parte superior había  $H_2S$  húmedo a presión.

Sobre la pared externa del tubo había medidores de flujo de hidrógeno (1.4.) que permeaba desde adentro hacia afuera. Estos medidores estaban dispuestos a distintas alturas. Mediante adecuadas variaciones en el nivel de líquido comprobó que:

- Por exposición a líquido saturado lograba, pasado un tiempo, una baja velocidad de permeación de hidrógeno, y por lo tanto una buena capa protectora. Si entonces se exponía el material al gas, la velocidad de permeación se mantenía baja, porque la capa protectora formada en medio líquido seguía cumpliendo su función.

- Si se exponía el material directamente al gas, la velocidad de permeación era alta y no bajaba con el tiempo. Por posterior exposición al líquido no lograba mejorarse la capa formada.

c) El tiempo de exposición nunca es menor de 4 días.

d) Las condiciones de presión, temperatura, pH y tiempo de exposición son variables; a continuación se citan algunos ejemplos encontrados:

- Para un equipo de planta, DAUTOVICH ha sugerido la exposición durante 5 días a solución saturada con  $H_2S$  a una presión de 0,3 MPa, y a una temperatura de 30°C. (27)
- M.G. HAY propuso más tarde, para otro equipo de la planta de Bruce, tratarlo durante 14 días con líquido saturado,  $p_{H_2S} = 2$  MPa,  $T = 130^\circ C$ ; velocidad de fluido = 1,5 m/s (28).
- TEWARI (23) expuso en laboratorio discos de acero al carbono durante 4 días, a una solución de pH inicial 11, saturada con  $H_2S$  a 1,6 MPa y 120°C (suponiendo que la solución inicial haya sido por ejemplo  $NaOH 10^{-3} M$ , el pH final sería alrededor de 4). Este autor afirma que estos discos expuestos posteriormente a condiciones corrosivas, experimentaron una muy baja pérdida de hierro.

En conclusión, hay diferencias en los métodos citados, si bien todos tienen cosas en común. Para adquirir un mayor conocimiento del tema, la División Fisicoquímica realiza el trabajo experimental que se describe en 2.2.1.

En las figuras 14 y 15, se observa una capa de sulfuro de hierro (pirrotita) obtenida en la División Fisicoquímica y considerada de buenas características protectoras.

#### 1.3.5. Reseña de otros estudios realizados sobre el sistema $Fe/H_2S/H_2O$

Se han realizado estudios de dependencia de la velocidad de corrosión con el pH, por ejemplo Sardisco ha estudiado la corrosión incorporando  $CO_2$  en el sistema, además de los componentes habituales ( $H_2S$ ,  $H_2O$ ). En esta

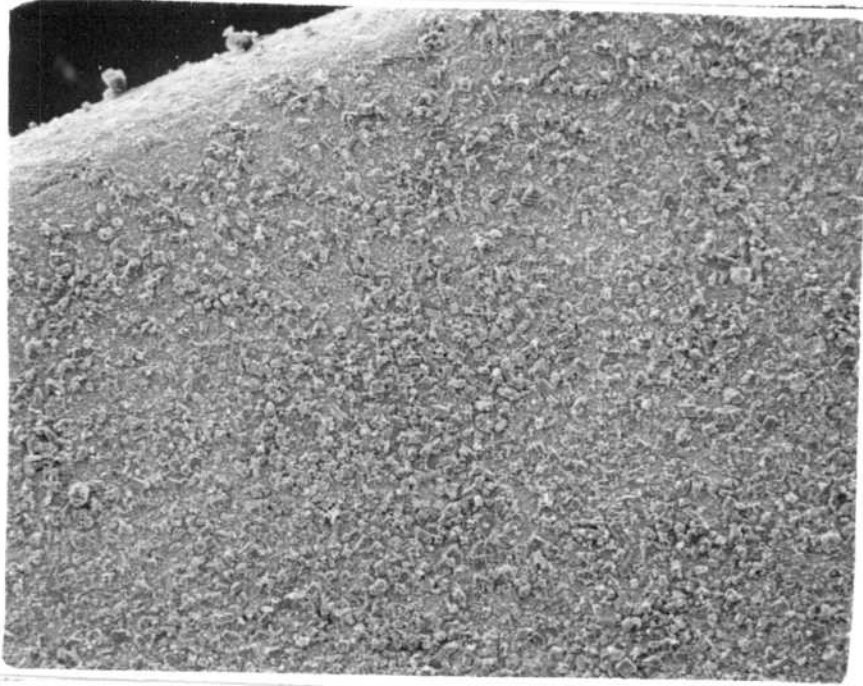


Figura 14. Pirrotita hexagonal formando una capa compacta y adherente ( x 100)

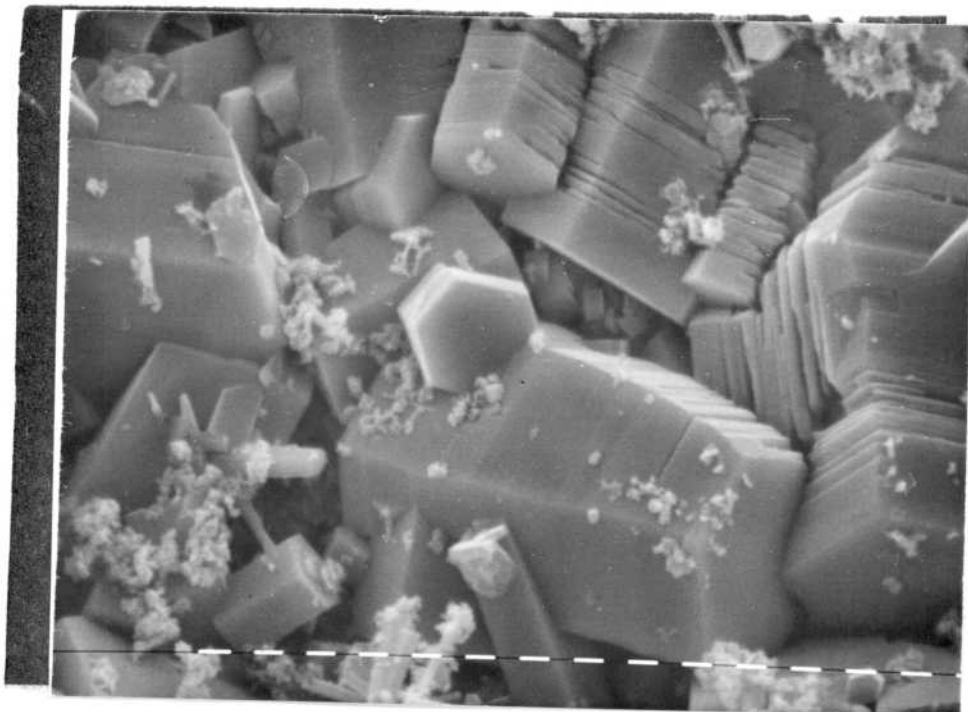


Figura 15. Detalle de los cristales de la figura anterior  
( 1 división = 1  $\mu\text{m}$ )

mezcla gaseosa observó la influencia de la presión parcial del  $H_2S$ , encontrando altas velocidades de corrosión y alta proporción de mackinawita a presiones parciales de  $H_2S$  mayores que 0,1 psia . Más tarde este mismo autor observó que el film formado tenía poca capacidad protectora para pH comprendidos entre 6 y 9 (29, 30, 31).

MEYER (32) trabajó agregando, según el caso,  $ClNa$  o  $CO_2$  al medio corrosivo, observando en ciertas oportunidades, luego de cierto tiempo, la aparición de pirrotita y pirita sobre la capa inicial de mackinawita.

CRAIG (33) incorporó  $O_2$  al medio corrosivo, estudiando la naturaleza de los sulfuros formados y encontró fundamentalmente mackinawita.

POHL (34) realizó los primeros estudios acerca de la influencia de la temperatura sobre el tipo de sulfuro formado, realizando también mediciones de la solubilidad de los distintos sulfuros.

Los trabajos anteriores estaban relacionados con problemas aparecidos en la industria petrolera, al manejar crudos ácidos.

Posteriormente, con la aparición de las plantas GS se realizaron trabajos directamente relacionados con éstas, partiendo del ya citado (5) de la empresa DU PONT, hasta los realizados recientemente en ONTARIO HYDRO, WHITESHELL NUCLEAR RESEARCH ESTABLISHMENT (WNRE). Por ejemplo SHOESMIT RUMMERY y otros (WNRE) y estudiaron las condiciones en que pueden formarse electroquímicamente los diversos sulfuros de hierro y el azufre (35, 36) y junto a WIKJORD, TAYLOR y otros, también han estudiado las diversas transformaciones que pueden experimentar los sulfuros de hierro (37, 38, 39).

ONTARIO HYDRO ha trabajado en problemas de corrosión de aceros al carbono en la Planta GS de Bruce (28, 40, 41).

#### 1.3.6. Transporte y deposición del hierro

El fenómeno de deposición (Fig. 3), ocurre debido al efecto de solubilidad inversa, es decir la disminución de la solubilidad de los sulfuros de hierro al aumentar la temperatura.

Una corriente acuosa fría, proveniente de zonas donde el material se corroe con cierta velocidad, puede llegar a estar muy próxima a la saturación del ión  $\text{Fe}^{++}$ . Cuando esa corriente aumente su temperatura al pasar por los tubos de un intercambiador de calor, el sulfuro de hierro precipitará, debido a su menor solubilidad en estas condiciones. Se ha observado que los sulfuros depositados preferentemente son los más estables, pirrotita y pirita (24).

#### 1.3.7. Importancia de la capa de sulfuro de hierro para evitar el daño por hidrógeno

Dado que la formación de una capa protectora adecuada involucra una menor velocidad de corrosión, también se tendrá en estas condiciones una menor velocidad de generación de hidrógeno.

Además esta misma capa de sulfuro podría actuar como barrera efectiva para el hidrógeno (27) en el caso en que éste se produjera en la interfase sulfuro-solución.

Ambos fenómenos (la menor velocidad de generación de hidrógeno y su mayor dificultad para llegar al metal debido a la presencia de la capa protectora), determinan un menor flujo de hidrógeno a través de la chapa metálica.

Como se vio en 1.2.2., el flujo de hidrógeno es uno de los factores que determina la aparición de daño por hidrógeno.

#### 1.4. Medición en planta de la velocidad de corrosión

Se ha visto (1.2.) que el daño por hidrógeno depende, entre otras cosas, del flujo de hidrógeno a través de la chapa metálica.

Por otra parte, la velocidad de disolución de hierro podría tener alguna relación con dicho flujo de hidrógeno.

En base a esta idea, ONTARIO HYDRO ha desarrollado un dispositivo para usar en plantas industriales de agua pesada según el método GS, denominado por ellos "Hydrogen probe" (16). Una descripción más detallada de esta celda de hidrógeno puede encontrarse en la bibliografía (42).

El principio de funcionamiento de esta celda ya era conocido varios años antes, pero sólo se había trabajado con un aparato de laboratorio (43, 44).

##### 1.4.1. Principio de funcionamiento de la celda de hidrógeno

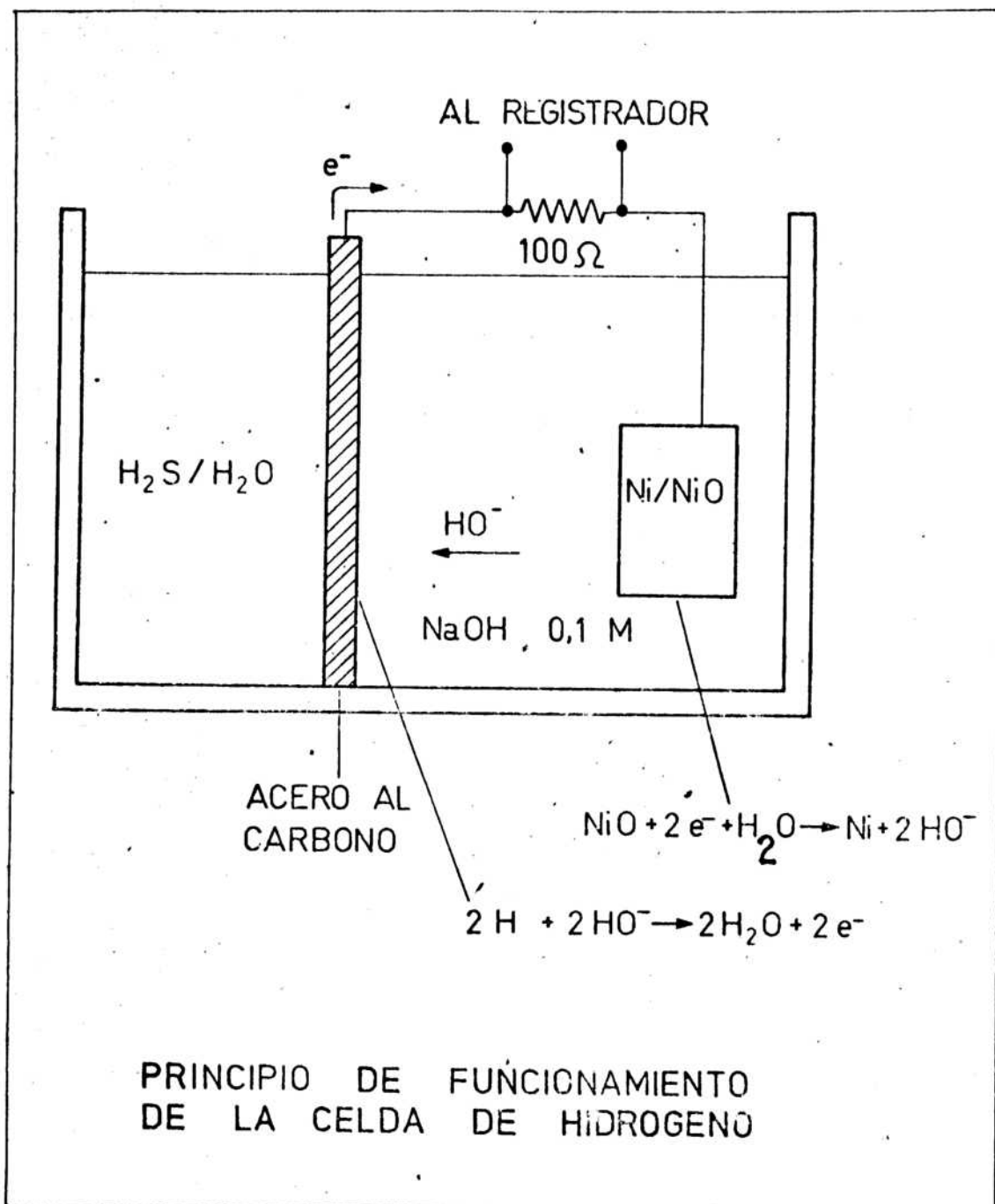
La celda de hidrógeno mide la cantidad de hidrógeno permeado a través de la pared metálica, en el área que se encuentra en contacto con el electrolito.

El hidrógeno que llega a la superficie exterior de la chapa se oxida inmediata y cuantitativamente a agua (Fig. 16), en virtud de las condiciones electroquímicas imperantes.

El electrolito es  $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ M}$  y el electrodo que cierra el circuito es de  $\text{Ni/NiO}$ .

La corriente que circula por la celda está relacionada, mediante la ley de Faraday, con el flujo instantáneo de hidrógeno permeado.

Figura 16



#### 1.4.2. Mecanismo de la generación y pasaje de hidrógeno

A fin de poder interpretar los resultados de la celda de hidrógeno, es necesario conocer las diversas etapas que ocurren desde la reacción de corrosión hasta la aparición de hidrógeno en la cara externa de la chapa, las cuales se detallan en la Fig. 17.

#### 1.4.3. Aplicaciones de la celda de hidrógeno

Como se ve en la Fig. 18, la celda de hidrógeno puede usarse tanto para determinar la velocidad de corrosión (16) como para predecir el daño por hidrógeno (27). Como datos adicionales son necesarios:

- a) La difusividad del hidrógeno en el material;
- b) la relación entre  $C_o$  y velocidad de corrosión, determinada por ultrasonido en planta o por pérdida de peso en laboratorio;
- c) la susceptibilidad del material al daño por hidrógeno.

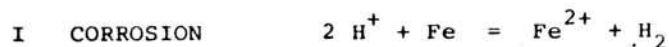
#### 1.4.4. Determinación del coeficiente de difusión (D)

Se ha desarrollado un método por el cual se hace difundir hidrógeno a través de una probeta del material, en un procedimiento que guarda mucha similitud con el que ocurre durante el proceso de corrosión.

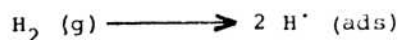
En este caso el hidrógeno se genera también sobre una de las caras de la probeta. Pero la diferencia estriba en el método de generación: No es por contacto con un medio corrosivo, sino imponiendo un potencial catódico adecuado, formando una celda electrolítica con un contraelectrodo de platino. El agua del electrolito se descompone,

Figura 17

MECANISMO DE LA GENERACION Y EL PASAJE DE HIDROGENO

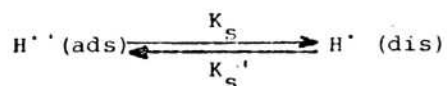


II ADSORCION DE PARTE DEL HIDROGENO EN LA SUPERFICIE INTERNA DEL ACERO



$\theta_H$  = fracción de sitios activos de la superficie ocupados por átomos de hidrógeno

III PASAJE DE LA INTERFASE AL INTERIOR DE LA RED METALICA



$C_0$  = concentración de  $H^*$  en la cara interna del metal ( $x=0$ )

IV DIFUSION A TRAVES DE LA PARED METALICA



$D$  = difusividad del hidrogeno en el acero

V RECOMBINACION Y ELIMINACION COMO HIDROGENO GASEOSO EN LA CARA EXTERNA DE LA PARED METALICA

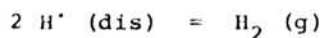
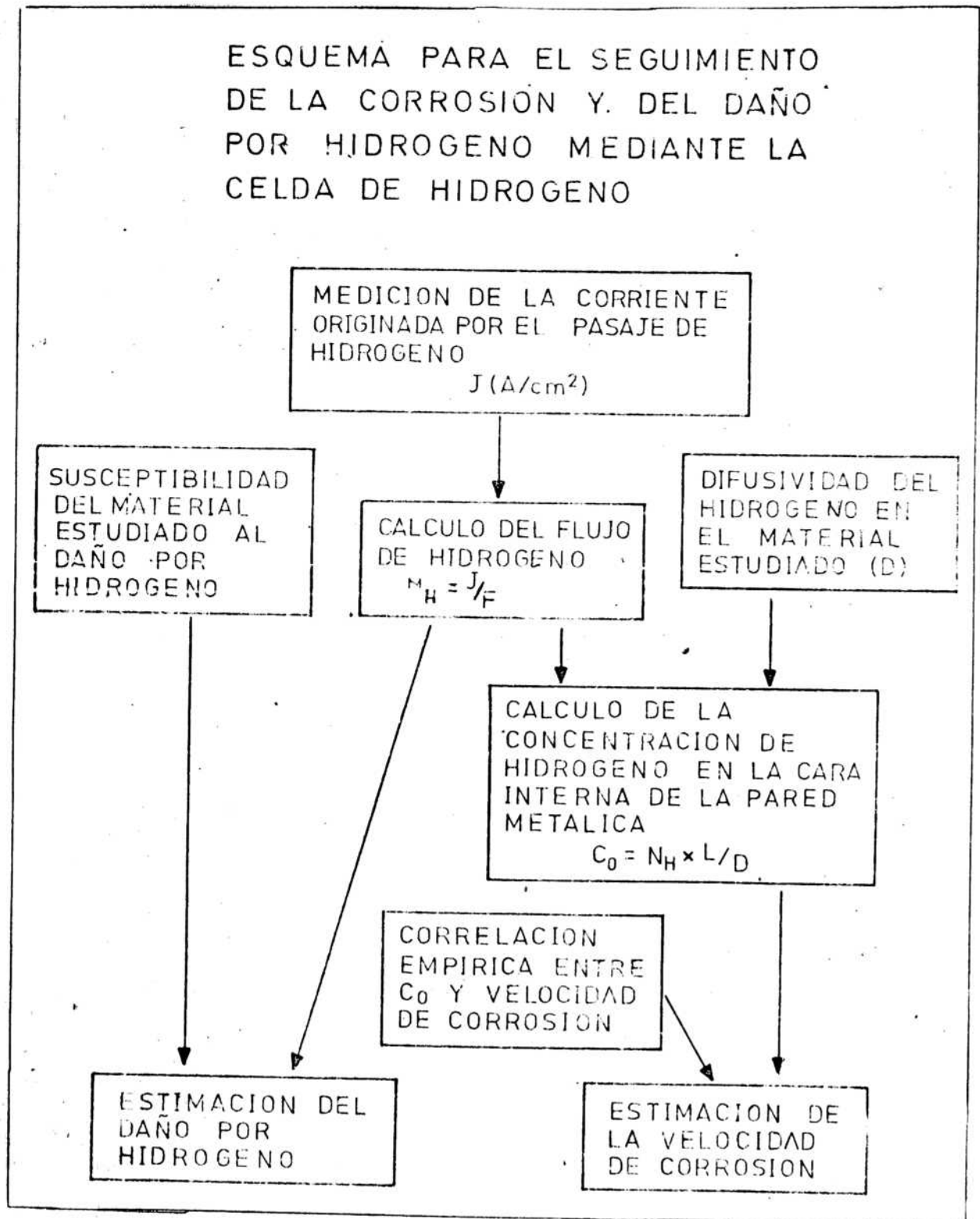


Figura 18



habiendo evolución de oxígeno en el contraelectrodo y de hidrogeno en la probeta.

Cabe acotar que este mismo principio es el que se emplea para realizar el cargamiento catódico, una forma de evaluar la susceptibilidad al daño por hidrógeno como se vio en 1.2.2. En la Fig. 19 se enumeran las aplicaciones de los dos métodos de generación de hidrógeno.

Del otro lado de la probeta sobre la cual se mide el coeficiente de difusión, se encuentra otra celda electro-lítica potenciostatizada de tal manera que el hidrógeno permeado se oxide, generando una corriente de acuerdo a la Ley de Faraday (12, 13, 17, 43). En la Fig. 20 se muestra un esquema del aparato.

Un requisito importante de este método es mantener constante la concentración de hidrógeno generado sobre la cara correspondiente de la probeta, como lo requiere el método matemático desarrollado en la sección siguiente.

#### 1.4.5. Fundamento del método de determinación de D

Supongamos una chapa metálica de un espesor dado  $L$ , sobre una de cuyas caras se fija en determinado momento ( $t=0$ ) una concentración  $C_0$  de hidrógeno.

El sistema evolucionará en un estado transiente, de acuerdo a la ley de FICK (12). El problema matemático y sus resultados se detallan en la Fig. 21.

El flujo de hidrógeno irá creciendo hasta finalmente llegar a un valor límite cuando se alcance el estado estacionario.

Según sea la difusividad y el espesor de la chapa, se tardará mayor o menor tiempo en llegar a una intensidad límite. Midiendo entonces el tiempo para llegar a determinado porcentaje de la intensidad límite, y el espesor de la chapa, puede determinarse la difusividad.

Figura 19

MÉTODOS DE GENERACION DE HIDROGENO EN LABORATORIO

|                                              | Reacción                     | Aplicaciones                                                       | Medición del flujo de hidrógeno                                    |
|----------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| I NATURAL O POR CORROSION                    | $2 H^+ + Fe = Fe^{2+} + H_2$ | PARA REPRODUCIR CONDICIONES DE PLANTA                              | CELDA DE HIDROGENO CON ELECTRODO NI/NIO Y MEDICION DE LA CORRIENTE |
| II ELECTROQUIMICA O POR CARGAMIENTO CATODICO | $2 H^+ + 2 e^- \approx H_2$  | PARA ACELERAR EL PROCESO DE DAÑO POR HIDROGENO                     |                                                                    |
|                                              |                              | PARA DETERMINAR LA DIFUSIVIDAD DEL HIDROGENO EN EL ACERO ESTUDIADO | POTENCIOSTATIZACION Y MEDICION DE LA CORRIENTE                     |

Figura 20

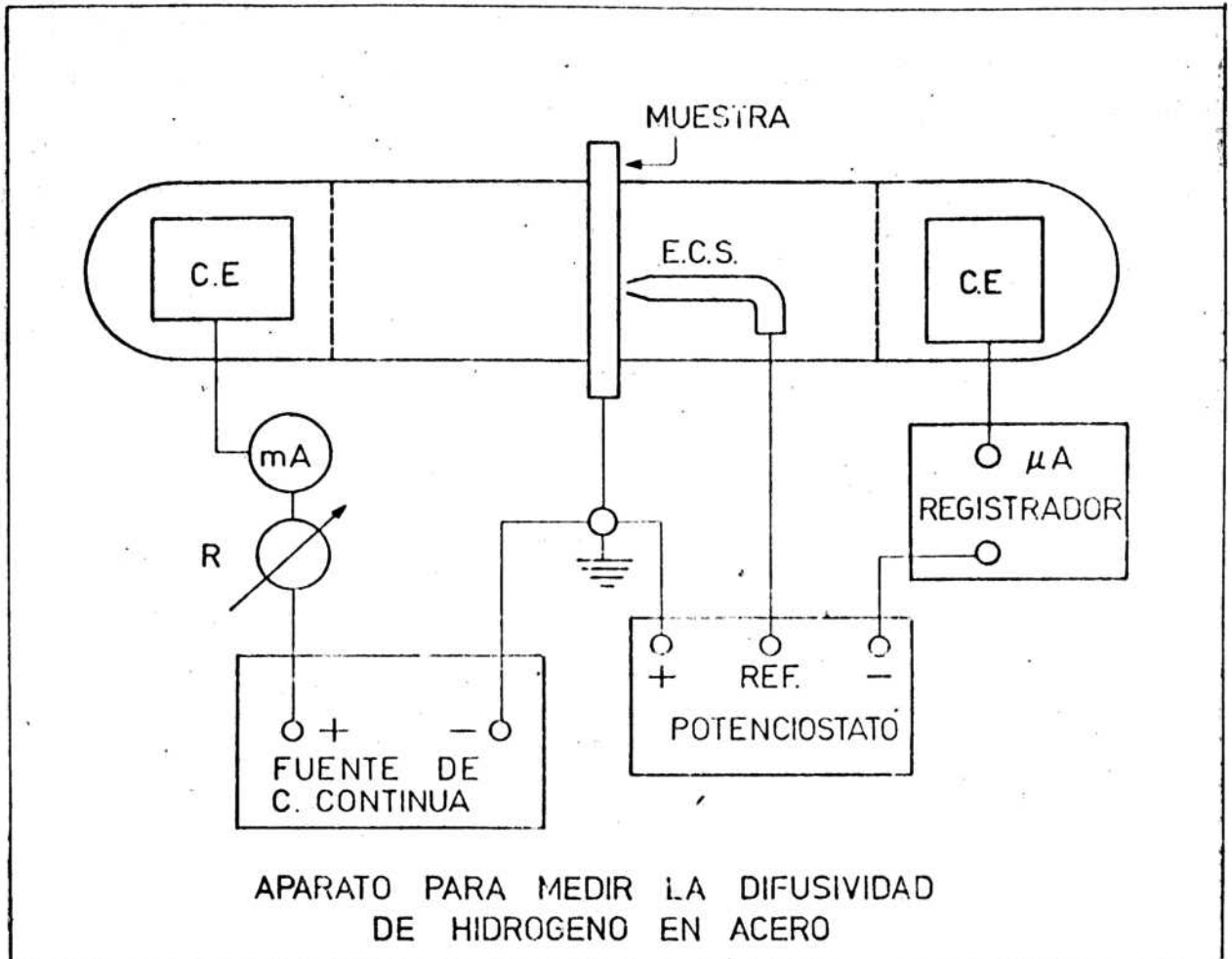


Figura 21

# FUNDAMENTO TEORICO DEL METODO DE MEDICION DE DIFUSIVIDAD DE HIDROGENO

ECUACION DIFERENCIAL

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

CONDICIONES DE CONTORNO

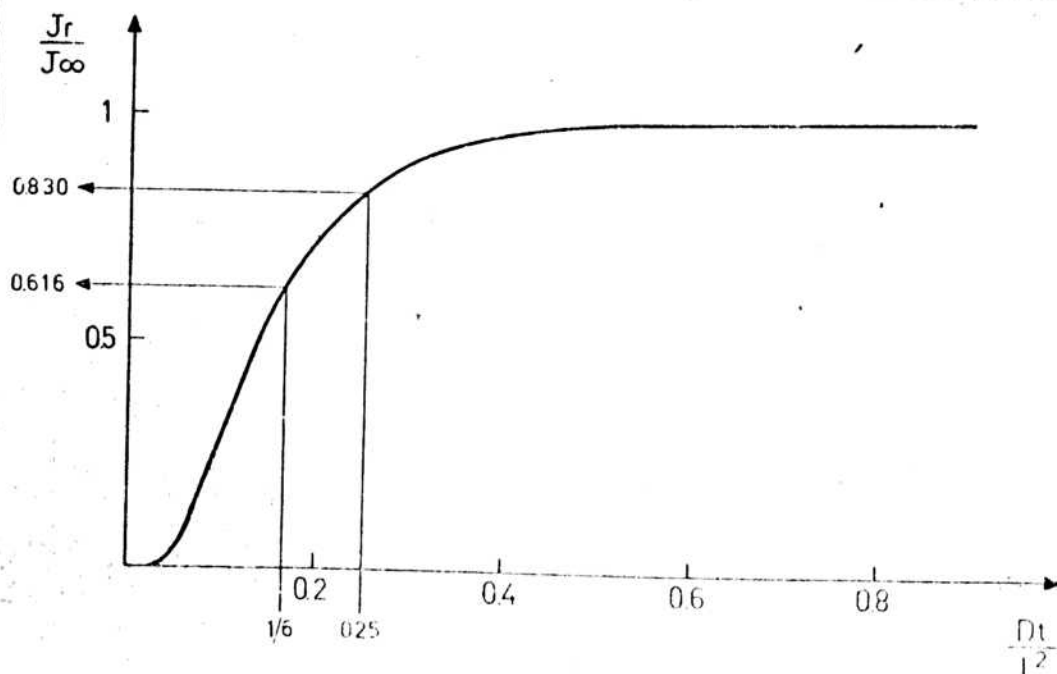
$$\begin{array}{lll} t = 0 & C = 0 & 0 < x < L \\ x = 0 & C = C_0 & t > 0 \\ x = L & C = 0 & t > 0 \end{array}$$

SOLUCION

$$T < 0,25 \quad \frac{J_r}{J_\infty} = \frac{2}{\pi^{1/2} T^{1/2}} \exp \left( -\frac{1}{4T} \right)$$

$$T > 0,25 \quad \frac{J_r}{J_\infty} = 1 - 2 \exp(-\pi^2 T)$$

$$T = Dt/L^2$$



#### 1.4.6. Señal típica de la celda de hidrógeno

Supongamos ahora tener un sistema similar al de 1.4.4. y 1.4.5., pero en este caso generando el hidrógeno mediante la reacción de corrosión en medio  $H_2S/H_2O$ , a partir de un cierto instante  $t=0$ . Estas son justamente, las condiciones de operación de la celda de hidrógeno.

En este caso la concentración de H sobre la superficie corroída no es constante, ya que disminuye a medida que se forma la capa protectora de sulfuro de hierro.

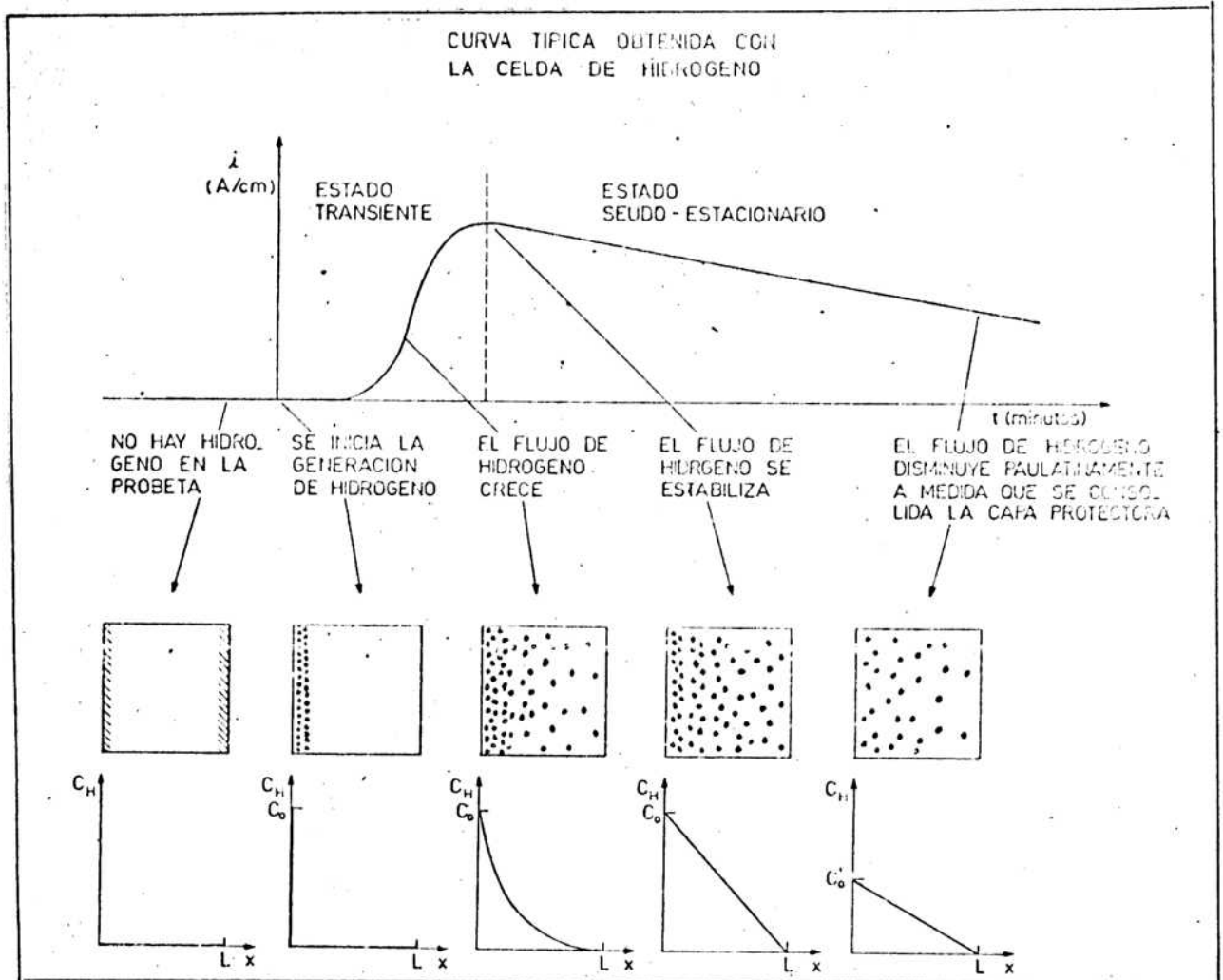
La curva resultante (Fig. 22) corresponde a la superposición de dos efectos: por un lado un proceso de acumulación de hidrógeno dentro de la chapa, similar al visto en 1.4.5.; por otro lado una paulatina disminución de Co. El primer efecto tiene corta duración, en cambio el segundo es más lento.

El flujo de hidrógeno una vez alcanzado el estado pseudo-estacionario (no es estacionario por la lenta variación de Co) es el valor que se usa para estimar la corrosión y/o predecir el daño por hidrógeno.

## 2. TRABAJOS ENCARADOS POR LA DIVISION

Durante los años anteriores se reunió el material bibliográfico correspondiente, habiendo existido también contactos con otros grupos dedicados al estudio de materiales en plantas GS, como el caso de ONTARIO HYDRO. Esta firma suministró a la CNEA una celda de hidrógeno similar a las usadas por ellos en la planta de BRUCE. Dicha celda fue sometida a ensayos preliminares (42).

Figura 22



La División Fisicoquímica encaró a partir de 1980 líneas de trabajo experimental sobre los temas detallados mas abajo.

Dadas las limitaciones de personal, así como de espacio y equipos, debió realizarse una selección de las tareas experimentales, teniendo en vista además una complementación con el Departamento de Materiales.

Los temas en los que se trabaja actualmente son:

- a) Métodos de pasivación sobre el acero al carbono ASTM A 516, material de las paredes de las columnas de intercambio;
- b) puesta a punto del método de seguimiento de la corrosión mediante la celda de hidrógeno.

#### 2.1. Método de pasivación

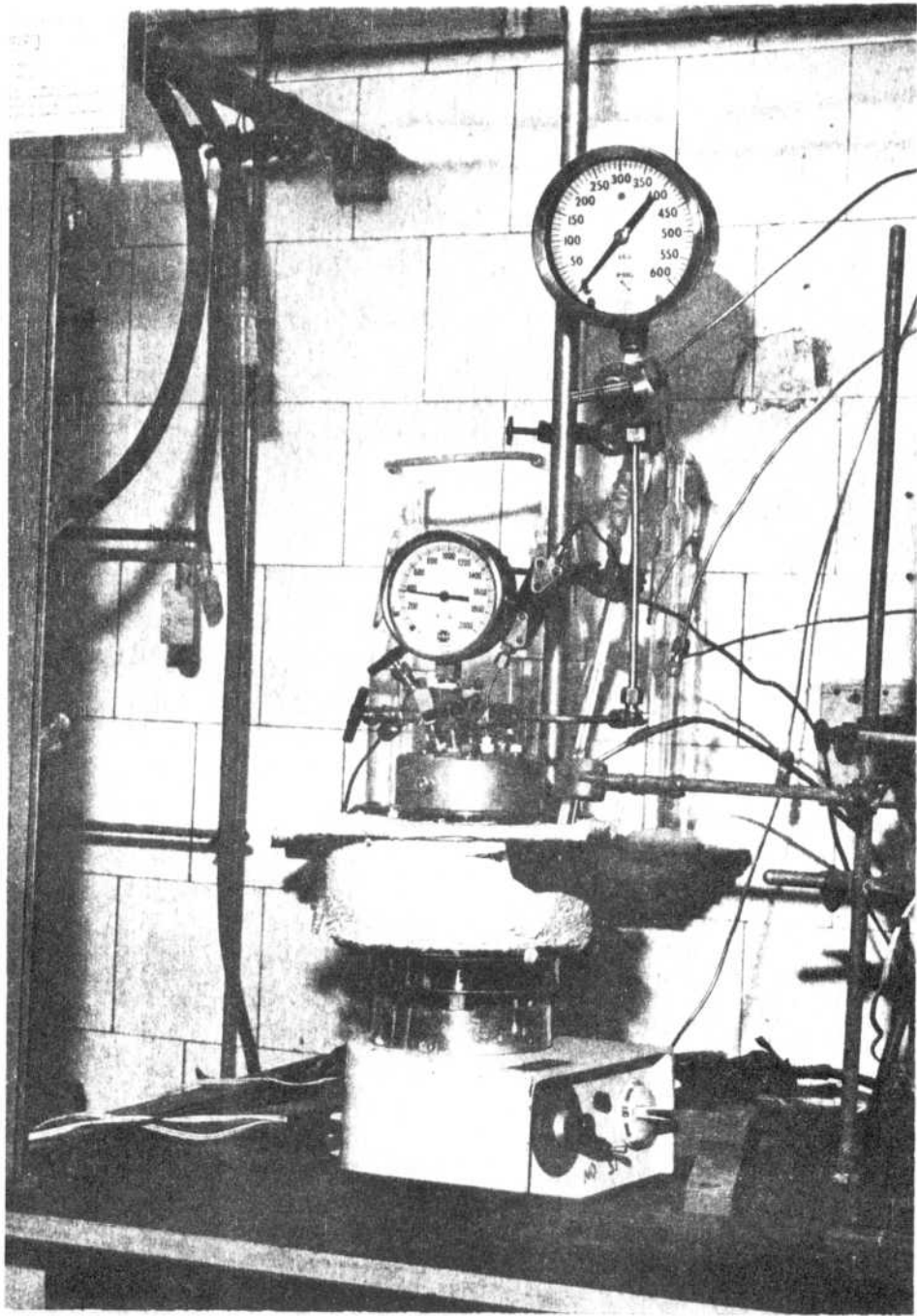
Para tal fin se emplea un reactor de acero inoxidable 316, de 300 ml de capacidad, marca PARR, apto para soportar condiciones similares a las de operación de la planta (Fig. 23).

El objetivo de este trabajo es determinar las condiciones más adecuadas para formar una capa protectora, para lo cual se realizan ensayos a distintos valores de presión, temperatura, pH y tiempo de exposición.

Las probetas, que son discos con un orificio central, se sujetan de un eje aislándolas eléctricamente del mismo mediante separadores de "Teflon".

Las probetas no giran, puesto que el eje mencionado, inicialmente pasante y vinculado a un motor, debió reemplazarse debido a fallas en la empaquetadura, colocando en su lugar un eje fijo con un sello estático.

Figura 23



Equipo usado para los ensayos de formación de la capa protectora de sulfuro de hierro.

En cambio la solución se agita magnéticamente mediante un aparato convencional de laboratorio.

Las características del depósito formado se evalúan por técnicas de Difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido en los equipos existentes en el Departamento de Materiales.

## 2.2. Celda de hidrógeno

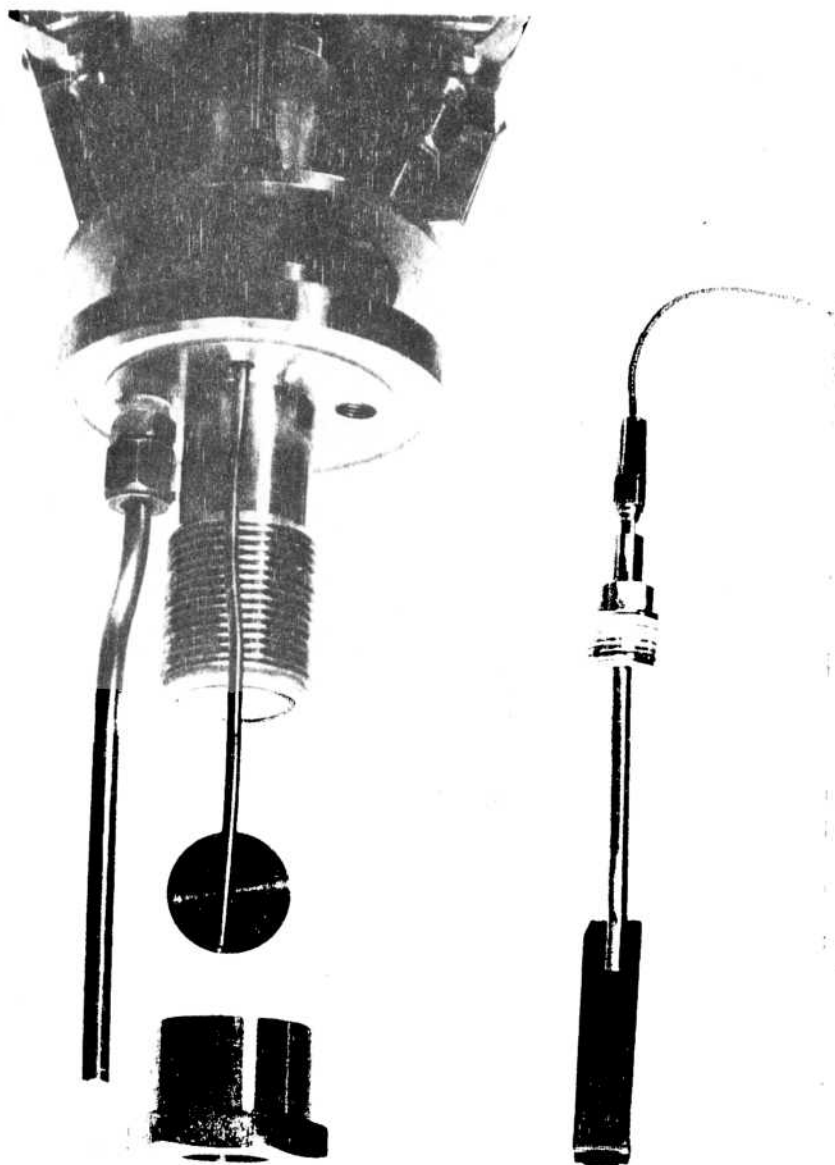
Para este trabajo debió construirse en el taller de la CNEA un segundo reactor, similar al existente, salvo que su recipiente es más largo y su tapa está modificada (Fig. 24) para permitir el contacto de una cara de la probeta con la solución corrosiva y de la otra cara con el electrodo (Fig. 25). En la Fig. 26 se muestra al sistema ya armado e instalado en la campana del laboratorio.

Este aparato funciona satisfactoriamente y actualmente el trabajo está orientado a establecer la correlación entre velocidades de corrosión y Co (ver Figs. 17 y 18). También se evaluará la calidad de la capa pasivante formada en los ensayos descriptos en 2.2.1.

## 2.3. Otras líneas de trabajo planeadas

- Influencia del estado inicial de la superficie metálica sobre la pasivación.
- Evaluación de la calidad de la capa protectora mediante ensayos de erosión mecánica.
- Ensayos de erosión-corrosión a velocidades de flujo elevadas.
- Estabilidad de la capa protectora ante la exposición al aire.

Figura 24



Tapa de reactor modificada para medir velocidad de permeación de hidrógeno. (Diámetro del disco de acero al carbono = 30 mm).

Figura 25

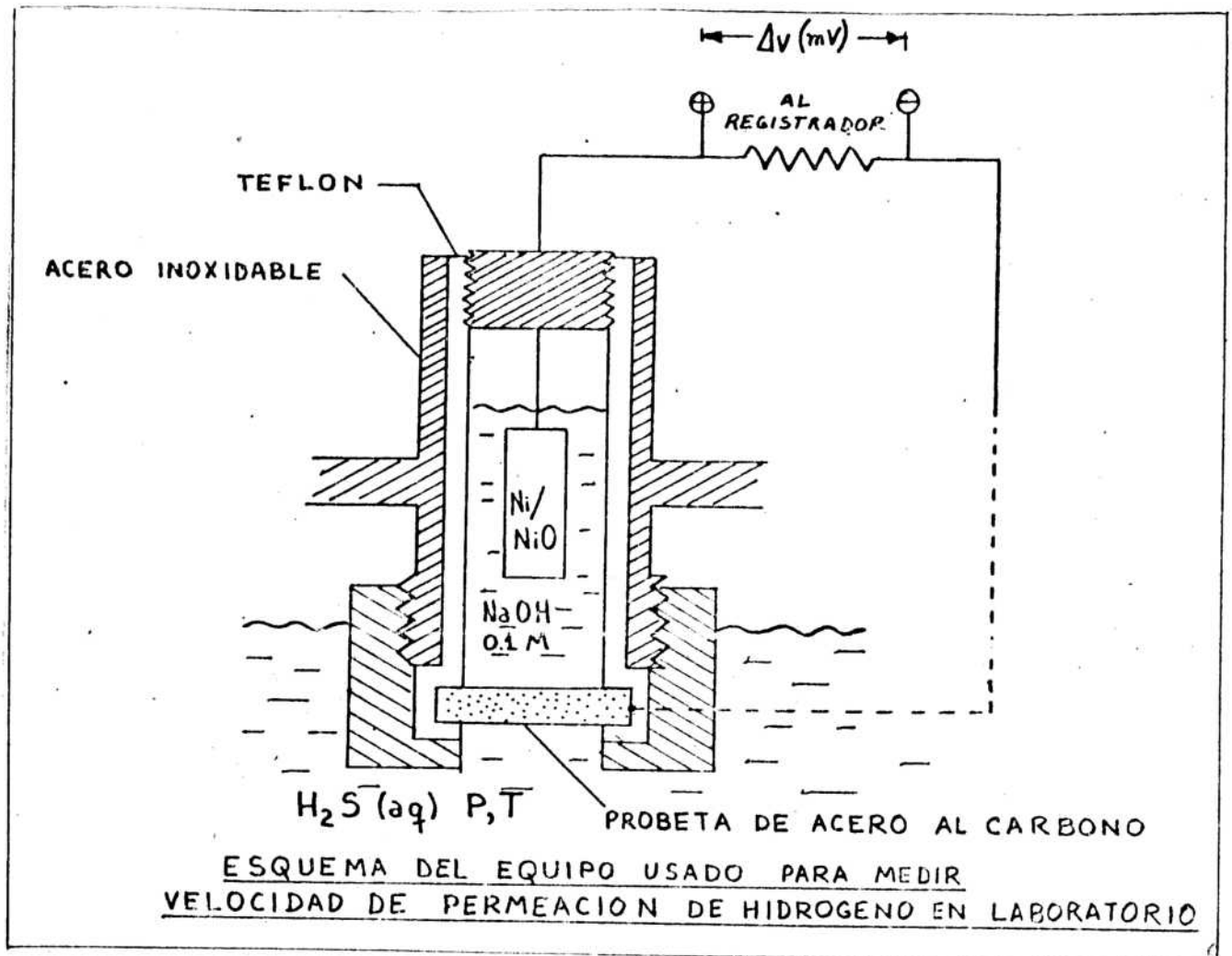
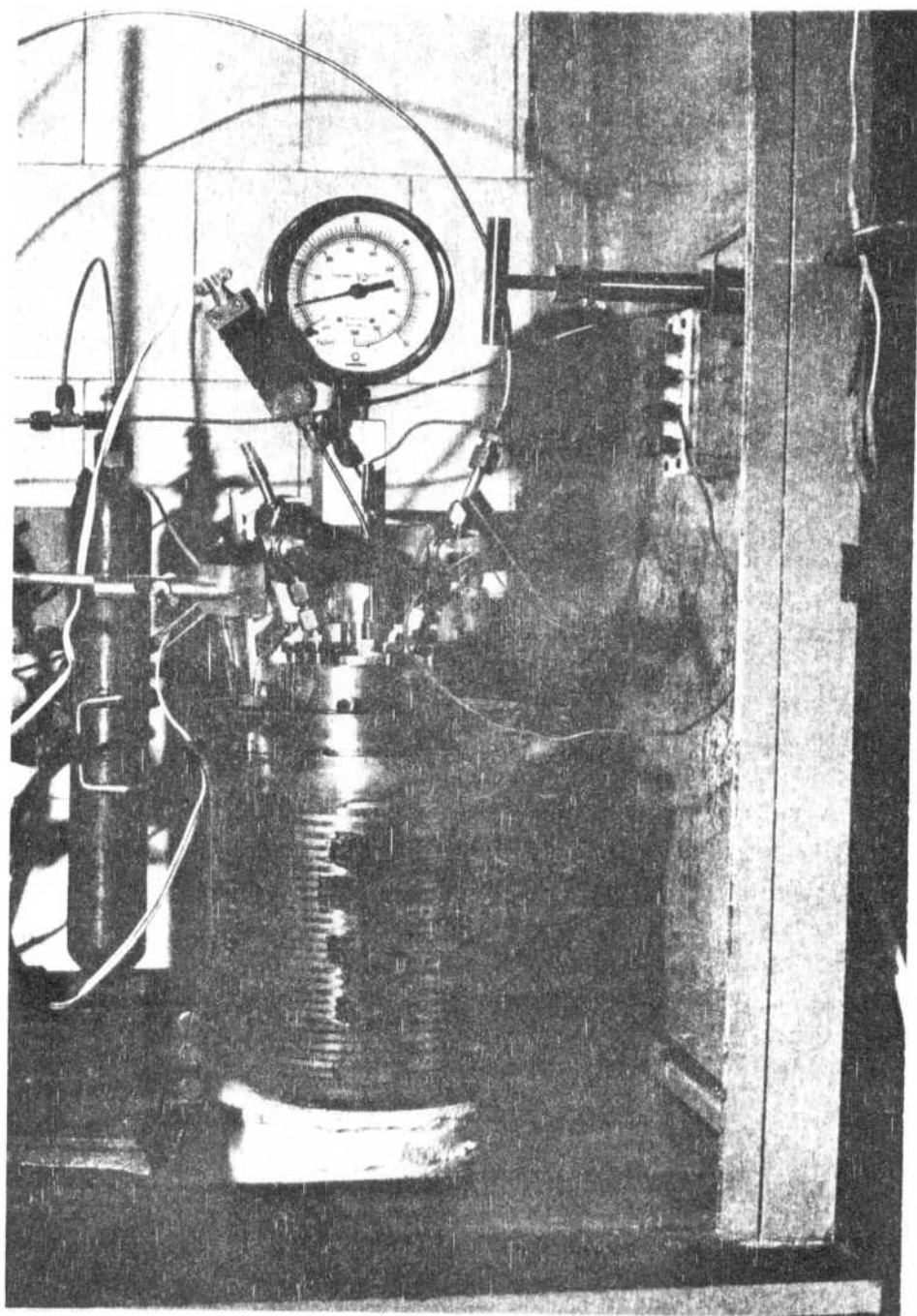


Figura 26



Celda de hidrógeno para laboratorio, armada.

### 3. BIBLIOGRAFIA

1. INTEC. Ingeniería básica de la P.M.E.A.P., Carpeta N°3
2. WEAST (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 55 th Ed.,  
CRC Press.(1974)
3. EWING, S.P., Electrochemical studies of the Hydrogen Sulfide  
Corrosion Mechanism. Corrosion 11 (11), 497  
(1955).
4. GALVELE, J.R., Procesos de corrosión. ECOMAR /006 A (1975).
5. SNYDER, J.A., y D. WARREN. Corrosion in Hydrogen Sulfide  
Water Systems. D.P. 96 (1955).
6. OVEJERO GARCIA, J. Fraquilización por el hidrógeno, Depto.  
Materiales, CNEA (1979).
7. OVEJERO GARCIA, J., M. SOLARI, T.E. PEREZ. Fraquilización  
por H<sub>2</sub> de soldaduras de aceros ferríticos e  
inoxidables austeníticos. Depto. Materiales  
CNEA (1980).
8. DAUTOVICH, D.P., M.G. HAY. Characteristics of Hydrogen  
Damage at BRUCE HEAVY WATER PLANT. NACE  
Conference "Corrosion in the Power Industry"  
Montreal, September 1977.
9. IKEDA, A, I. MORITA, F. TERASAKI y M. TAKEYAMA. On the  
Hydrogen Induced Cracking of Line Pipe Steel  
Under Wet Hydrogen Sulfide Environment.  
Deuxième Congrès International L'Hydrogène  
dans les Metaux. 4 A<sub>7</sub>-Paris, Junio 1977.

10. NISHIMURA, T., H. INAGAKI, M. TANIMURA. Fissuration par Hidrogène dans les Aciers de Tube pour Transportation de Gaseux Contenant  $H_2S$ . Deuxième Congrès International L'Hydrògene dans les Metaux. 3Eq- Paris, Juin 1977.
11. HAY, M.G. A Literature Survey of Hydrogen Steels and its Relevance to the operation of the BRUCE HEAVY WATER PLANTS. ONTARIO HYDRO, Report 78-4-K (1978).
12. DEVANATHAN, M.A.V., Z. STACHURSKI. A Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Baths. J. Electrochem, Soc., 110(8), 886 (1963).
13. HAY, M.G., G. KUBOTA. Diffusivity of Hydrogen in Some Heavy Water Plant Carbon Steels. ONTARIO HYDRO Report 77-497-K (1977).
14. GELLER, W., T.H. SUN. Archiv Eisenhuttenwesen, 51, 430 (1950).
15. Observaciones hechas por los autores.
16. HAY, M.G., D.P. DAUTOVICH, W.P. DOBSON. Electrochemical Monitoring of Carbon Steel Corrosion in Heavy Water Production. Materials Performance 16 (6), 30. (1977).
17. MCBREEN, J., L. NANIS, W. BECK. A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen Trough Metal Membranes. J. Electrochem. Soc. 113 1218 (1966).

18. KANE, R.D., M. WATKINS, J.B. GREER. The improvement of Sulfide Stress Cracking Resistance of 12 % Chromium Stainless Steels Though Heat Treatment Corrosion. 33, 7 (1977).
19. TRESEDER, R.S., T.M. SWANSON. Factors in Sulfides Corrosion Cracking of High Strenght. NACE Corrosion 24, Feb. 1968, 31-37
20. SNAPE, E. Roles of Composition and Microstructure in Sulfide Cracking of Sel, NACE Corrosion 24 (9), 261 (1968).
21. Materials for Valves for Resistance to Sulfide Stress Cracking in Production and Pipeline Service NACE Standard MR-01-75 Mat. Perf. 14 (4), 69 (1975).
22. HAY, M.G. A Program for Stress Corrosion Testing of Stainless Steel Pressure Containment Material in BHWP-Type Environments. ONTARIO HYDRO Report 75-255-K.
23. TEWARI, P.H., M.G. BAILEY, A.B. CAMPBELL. The Erosion-Corrosion of Carbon Steel in Aqueous H<sub>2</sub>S Solutions up to 120 °C and 1,6 MPa Pressure. Corrosion Science 19, 573 (1978).
24. WIKJORD, A.G., T.E. RUMMERY, F.E. DOERN. Corrosion and Deposition During the Exposure of Carbon Steel to Hydrogen Sulfide-Water Solutions Corrosion Science 20 (5), 651 (1980).

25. TEWARI, P.H., G. WALLACE, A.B.CAMPBELL. The Solubility of Iron Sulfides and their Role in Mass Transport in Girdler-Sulfide Heavy Water Plants. AECL-5960 (1978).
26. TEWARI, P.H., A.B. CAMPBELL. Dissolution of Iron During the Initial Corrosion of Carbon Steel in Aqueous  $H_2S$  Solutions. Can. J. Chem. 57, 188 (1979).
27. DAUTOVICH, D.P., M.G. HAY. Iron Sulfide Coating to reduce Hydrogen Damage in  $H_2S$  Environments. Materials Performance, 16 (8), 15 (1978).
28. HAY. M.G. pH Adjustment as a Means of Controlling Carbon Steel Corrosion in BRUCE HEAVY WATER PLANT. ONTARIO HYDRO Report 77-505-K (1977).
29. SARDISCO, J.B., R.E. PITTS. Corrosion of Iron in an  $H_2S-CO_2-H_2O$  System: Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of the Corrosion Reaction. NACE Corrosion 21 (8), 245 (1965).
30. SARDISCO, J.B., W.B. WRIGHT, E.C. GRECO. Corrosion of Iron in an  $H_2S-CO_2-H_2O$  System: Corrosion Film Properties on Pure Iron. Corrosion (NACE) 19 (10), 354 (1963).
31. SARDISCO, J.B., R.E. PITTS. Corrosion in an  $H_2S-CO_2-H_2O$  System: Composition and Protectiveness of the Sulfide Film as a Function of pH. Corrosion (NACE) 21 (11), 350 (1965).

32. MEYER, F.H., O.L. RIGGS, R.L. Mc GLASSON, J.D. SUDBURY  
Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen  
Sulfide Environments. NACE Corrosion 14, 109t-  
115t (February 1958).
33. CRAIG, B.D. The Nature of Iron Sulfides Formed on Steel  
in an  $H_2S-O_2$  Environment: Corrosion (NACE),  
35 (3), 136 (1979).
34. POHL, H.A. Solubility of Iron Sulfides. Journal of Chem.  
and Eng. Data 7 (2), 295, (1962).
35. SHOESMITH, D.W., M.G. BAILEY, B. IKEDA. Electrochemical  
Formation of Mackinawite in Alkaline Sulfide  
Solutions. Electrochimica Acta 23, 1329 (1978)
36. SHOESMITH, D.W., T.E. RUMMERY, M.G. BAILEY, D.G. OWEN.  
Electrocrystallization of Pyrite and Marcasite  
on Stainless Steel Surfaces. J. Electrochem.  
Soc., 126 (6), 911, (1979).
37. WIKJORD, A.G., T.E. RUMMERY, M.G. BAILEY. Crystallization  
of Pyrite from Deoxygenated Aqueous Sulfide  
Solutions at Elevated Temperature and Pressure  
Canadian Mineralogist, 14, 571 (1976).
38. TAYLOR, P., T.E. RUMMERY, D.G. OWEN. Reaction of Iron  
Monosulfide Solids with Aqueous Hydrogen  
Sulfide up to 160°C. J. Inorg. Nucl. Chem. 41,  
1683 (1979).

39. TAYLOR, P., T.E. RUMMERY, D.G. OWEN. On the Conversion of Mackinawite to Greigite. J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 595 (1979).
40. HAY, M.G. A Literature Survey of Carbon Steel Corrosion in Hydrogen Sulfide Containing Aquous Environments and its Relevance to the Operation of the BRUCE HEAVY WATER PLANT ENRICHING UNITS, ONTARIO HYDRO, Report. 75-193-K (1975).
41. HAY, M.G., D.P. DAUTOVICH. Corrosion of Carbon Steel BRUCE HEAVY WATER PLANT. NACE Eastern Canada Regional Conference, "Corrosion in the Power Industry" Montreal, September 1979.
42. DELFINO, C.A., M.A. MOLINARI. Daño por  $H_2S$  y permeación de hidrógeno en aceros. Informe interno PQ/Q/FQ-51 (1979).
43. DEVANATHAN, M.A.B., Z. STACHURSKI. The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates. J. Electrochem. Soc. 111 (5), 619, (1964).
44. DEVANATHAN, M.A.V., Z. STACHURSKI. The Adsorption and Difussion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. Proc. Roy. Soc. A 270, 90 (1962).