

04.79.16

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

DAÑOS POR H_2S Y PERMEACION DE HIDROGENO EN ACEROS. I) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS. II) ENSAYO EXPERIMENTAL DE UN EQUIPO DE PERMEACION DE HIDROGENO.

Por: C.A. Delfino y M.A. Molinari.

1979

DAÑOS POR H_2S Y PERMEACION DE HIDROGENO EN ACEROS. I) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS. II) ENSAYO EXPERIMENTAL DE UN EQUIPO DE PERMEACION DE HIDROGENO.

Por: Cristina A. Delfino y Marcelo A. Molinari

RESUMEN

Se resume y analiza la información disponible sobre daños por H_2S , su monitoreo, en particular por el método de permeación de hidrógeno, y el efecto de películas pasivantes.

Se completa con los primeros datos experimentales obtenidos con un sistema electroquímico de medición de permeación de hidrógeno.

DIVISION FISICOQUIMICA

1979

INDICE

	Página
I) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	1
1.- INTRODUCCION	1
2.- NATURALEZA DE LOS DAÑOS CAUSADOS POR HIDROGENO	2
2.1) Relación con defectos o películas existentes	2
2.2) Influencia de inclusiones de MnS	4
2.3) Efecto de elementos aleantes	4
3.- MONITOREO DE DAÑOS EN ACEROS	4
4.- METODO DE PERMEACION DE HIDROGENO	5
4.1) Principios del método	5
4.2) Fundamentos matemáticos del método	8
4.3) Mecanismo de evolución de hidrógeno sobre hierro	11
4.4) Relación entre velocidad de corrosión y permeación de hidrógeno	12
4.4.1) Calibración en planta	14
4.4.2) Calibración en el laboratorio	14
4.5) Métodos para el cálculo de la constante de difusión	16
4.5.1) Método del tiempo de retardo	16
4.5.2) Constante de tiempo de crecimiento	16
4.5.3) Tiempo de pasaje	16
4.5.4) Constante de tiempo de decaimiento	17
4.5.5) Velocidad de permeación	17
5.- EFECTO DE PELICULAS DE SULFUROS Y PERMEACION DE HIDROGENO	21
5.1) Solubilidad de los sulfuros de hierro	21
5.2) Efecto del pH	24
5.3) Velocidades de disolución de los sulfuros de hierro	27
5.4) Implicancias de las velocidades de solubilidad y di- solución de sulfuros de hierro en aceros al carbono en plantas de agua pesada.	29
5.5) Métodos para obtener películas protectoras	30

INDICE

	Página
II) ENSAYO EXPERIMENTAL DE UN EQUIPO DE PERMEACION DE HIDROGENO	33
1.- INTRODUCCION	33
2.- PARTE EXPERIMENTAL	33
2.1) Aparato	33
2.2) Procedimiento	34
2.3) Experiencias con el sistema original y pruebas del electrodo	35
2.3.1) Comparación del electrodo de Ni/NiO contra un electrodo de calomel	35
2.3.2) Comparación del electrodo de Ni/NiO con su so- porte de Ni contra un electrodo de Calomel	35
2.3.3) Comparación del electrodo de Ni/NiO contra una barrita de acero	37
2.3.4) Comparación del electrodo de Ni/NiO contra una barrita de acero intercalando una resistencia	37
2.4) Ensayo de permeación utilizando HCl	38
2.4.1) Agitación	39
2.4.2) Temperatura	39
2.4.3) Concentración	39
2.5) Ensayo de corrosión utilizando H ₂ S	39
2.6) Medición de espesores por ultrasonido	40
III) CONCLUSIONES Y RESUMEN DE RESULTADOS	42
BIBLIOGRAFIA	44
FIGURAS	45-50

I) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

1.- INTRODUCCION:

En el estudio de posibles daños en instalaciones o equipos de acero expuestos a H_2S gaseoso húmedo o soluciones acuosas de H_2S , como sucede en plantas de agua pesada por el proceso GS(15), se pueden diferenciar diversos aspectos:

- a) Pérdida de espesor de la pared de acero, en forma uniforme o localizada, debido al ataque químico del H_2S , en forma similar al observado con otros agentes agresivos sobre materiales metálicos.
- b) Fenómenos originados por los productos sólidos o parcialmente disueltos, entre ellos formación de depósitos no adheridos o bien películas adherentes, con posibles efectos protectores.
- c) Daños debidos al hidrógeno generado en dicho ataque, que da origen a:
 - Ampollado o fisuras inducidos por hidrógeno("hydrogen induced cracking": HIC).
 - Fragilización bajo tensión por sulfuros (" sulfide stress corrosion cracking": SSCC).

Aún cuando estos efectos tienen alguna similitud general para otros agentes químicos, especialmente las propiedades de los sulfuros de hierro que se forman y los daños por ampollado y fragilización, dan al caso del H_2S características muy críticas.

El ampollado (HIC) ocurre en aceros de baja y alta resistencia, aún en ausencia de tensiones, y es producido por la migración del hidrógeno a zonas localizadas, asociadas a inclusiones o defectos. Se forman allí ampollas o fisuras paralelas a la superficie, en línea recta o en escalones, con alta presión interna del gas, pero no ocasionan pérdidas de ductilidad del material.

La fragilización (SSCC) tiene lugar en aceros de alta resistencia, en condiciones de tensión, originándose fisuras perpendiculares a la superficie que pueden ocasionar fallas a tensiones menores que las normales para ese material.

La aparición de ampollado o de fragilización depende del tipo y de la aplicación del acero, de la existencia de defectos o inclusiones y de la velocidad de permeación de hidrógeno.

Además de la necesidad de una selección especial del acero, se desprende la particular importancia de la medición del hidrógeno contenido o que permea por el material, en relación al monitoreo de los daños existentes o que puedan llegar a producirse.

2.- NATURALEZA DE LOS DAÑOS CAUSADOS POR HIDROGENO.

2.1 Relación con defectos o películas existentes.

Los distintos factores que influyen en el tipo de daño que puede sufrir el metal son la limpieza del acero y la velocidad de entrada del hidrógeno dentro de él. ⁽⁹⁾ Estos factores están interrelacionados; para una dada velocidad de entrada de hidrógeno, el acero sólo sufrirá daños según el contenido, tipo y disposición de las inclusiones. A la inversa, un acero de una dada limpieza o distribución de inclusiones, sólo sufrirá daños si la velocidad de entrada de hidrógeno sobrepasa un cierto nivel.

Es posible relacionar cualitativamente ⁽¹⁰⁾, el daño al contenido de hidrógeno y al tamaño inicial de los defectos en el metal (determinado por el método de ultrasonido).

En el caso en el que no hay daño pre-existente, no se desarrolla ningún otro, aún con contenidos de hidrógeno que llegan a los 3,5 µg/g.

Para defectos pre-existentes de un tamaño $\leq 2,5$ cm, cantidades de hidrógeno de 1 µg/g ó menores no producen un aumento en el tamaño de dichos defectos.

En cambio para defectos que llegan a los 7,6 cm. de diámetro, cantidades de hidrógeno de 2 $\mu\text{g/g}$ pueden causar serios perjuicios.

Estos datos se resumen en la Tabla siguiente:

		Tamaño del daño pre-existente		
		0	$\leq 2,5$ cm	hasta 7,6 cm
Concentración de hidrógeno en la superficie del metal	1 $\mu\text{g/g}$ ó menos	no hay efecto	muy débiles efectos	-----
	2 $\mu\text{g/g}$	-----	-----	serios perjuicios
	3,5 $\mu\text{g/g}$	no hay efecto	-----	-----
	6 $\mu\text{g/g}$	-----	-----	serios perjuicios

-- (no hay datos)

En las zonas donde se producen fallas⁽¹¹⁾ en cañerías de acero al carbono, se observó que el promedio de corrosión es de 4,1 mm/año.

La velocidad de entrada de hidrógeno⁽¹³⁾ dentro del metal puede alcanzar distintos valores.

La velocidad de absorción y desorción de hidrógeno puede ser impedida por reacciones interfaciales lentas entre hidrógeno gaseoso y el metal ó por la presencia de capas de óxido, las cuales tienen velocidades de permeación de hidrógeno extremadamente lentas. Cuando ocurre permeación a través de metales oxidados hay que tener en cuenta además otros factores:

- los óxidos tienen menor permeabilidad que los metales puesto que el hidrógeno permea en forma molecular.
- el óxido puede existir en una o dos superficies.
- el grosor de la capa de óxido puede variar con el tiempo.
- el óxido puede tener defectos tales como rajaduras que pueden hacer que la permeación no sea uniforme.

2.2 Influencia de inclusiones de MnS

Las rajaduras causadas por hidrógeno ⁽¹²⁾ se originan en largas inclusiones de sulfuros, en el acero. En promedio, la longitud de la rajadura es proporcional al contenido de S cuando es superior al 0,004%.

El hidrógeno queda atrapado preferencialmente en las inclusiones de S de modo que la concentración local de hidrógeno, en estas zonas, es considerablemente alta.

Las rajaduras se forman cuando se excede el valor crítico de concentración de hidrógeno el cual es de alrededor de 1,5 ml/100g Fe y la longitud de la rajadura aumenta rápidamente con el contenido de hidrógeno difusible.

De esto se desprende que las inclusiones de S son indeseables.

2.3 Efecto de elementos aleantes

Los elementos que generalmente se agregan a los aceros, tales como Cu, Ni, Mn, son efectivos para reducir las rajaduras originadas por el hidrógeno.

La adición de Cu en un rango entre 0,25 y 0,35% mejora la resistencia del acero a las rajaduras causadas por hidrógeno. Esto es así pues se forma una capa superficial tanto protectora como impermeable.

Ni, y Mn tienen el mismo efecto. Se sugiere que el control que ejerce una capa superficial por adición apropiada de elementos aleantes es uno de los métodos más efectivos para prevenir rajaduras.

3.- MONITOREO DE DAÑOS EN ACEROS

Existen numerosas técnicas de medición o control destinadas al monitoreo del espesor de pared ⁽¹⁵⁾, aparición de fallas o formación de depósitos, entre ellas las de polarización lineal ("corrater"), medición de resistencia eléctrica de testigos del mismo material ("corrosometer), medidores por ultrasonido, radiografía (radiación gamma o rayos X), sistemas de muestreo de hidrógeno, etc.

Estos sistemas han alcanzado nivel comercial y su uso está difundido en distintas plantas químicas.

Recientemente se ha desarrollado un nuevo método, basado en la medición electroquímica del H_2 originado en el ataque químico, que difunde a través de la pared del metal. Provee una determinación continua de la velocidad de formación de H_2 en la cara interior de la pared y también puede dar información sobre la propiedad del metal para permitir la difusión de hidrógeno, sobre la existencia de defectos, fisuras, etc.

Se dan a continuación más detalles sobre este método.

4.- METODO DE PERMEACION DE HIDROGENO

4.1 Principios del método

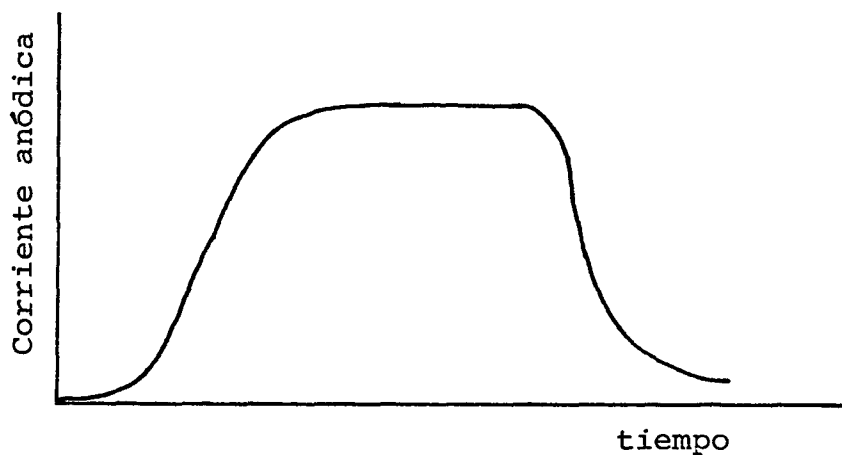
El método se basa en que la constante de difusión del H_2 es independiente del grosor de la pared metálica y la velocidad de permeación es inversamente proporcional a ese grosor.

La velocidad de permeación es además inversamente proporcional a la superficie cubierta por hidrógeno (θ).

Para que la difusión a través del metal sea medible (5), es necesario que de un lado de la pared haya un recubrimiento con hidrógeno que mantenga concentración constante mientras que del otro lado el recubrimiento debe ser cero. Esta condición se logra fácilmente creando una polarización catódica a un lado de la pared y anódica al otro por medio de circuitos potencióstáticos.

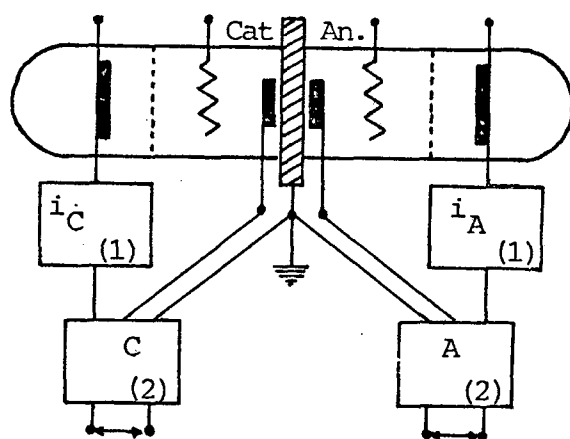
La corriente anódica mantiene un nivel de recubrimiento cero del otro lado de la pared, que por las leyes de Faraday da una medida directa de la velocidad instantánea de permeación de hidrógeno.

Si se grafica corriente anódica vs tiempo se obtiene una curva del siguiente aspecto:



Si se comienza con un recubrimiento cero a ambos lados de la pared y luego se aplican los potenciales correspondientes, no se observa en un principio variaciones en el trazo del registrador, luego aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor estable, el cual depende de las características de la difusión de hidrógeno en ese metal. Cuando se desconecta la corriente catódica el trazo del registrador cae exponencialmente a cero.

El circuito eléctrico es el siguiente:

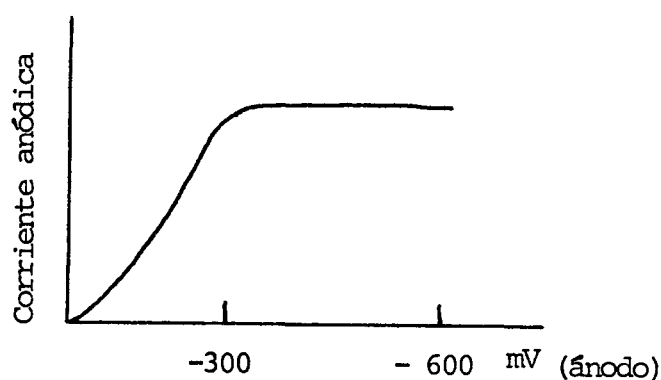


- 1) Registrador
- 2) Potenciostato

La polarización catódica se comienza a un potencial tal que dé una densidad de corriente catódica de 10^{-4} A/cm^2 .

El potencial anódico se varía sobre un amplio ámbito.

Un gráfico de corriente anódica vs el potencial aplicado, muestra la existencia de un plateau entre - 600 y -300 mV.

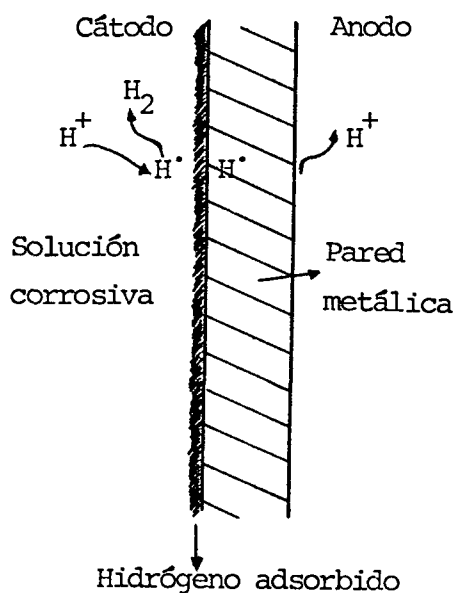


Para asegurar una ionización rápida del hidrógeno, el potencióstato anódico se fija al potencial máximo permisible (-300 mV). Luego la forma experimental de obtener la curva de corriente anódica vs t, como la ya vista, es comenzar aplicando un potencial catódico lo más próximo posible a -300 mV, de esta forma se asegura ausencia absoluta de hidrógeno.

Luego se va variando el potencial catódico de -300 a -850 mV, y aparece así una densidad de corriente de aproximadamente 10^{-5} A/cm^2 .

Cuando en lugar de aplicar un potencial catódico lo que se tiene es una solución corrosiva⁽⁶⁾ el proceso que ocurre es el siguiente: sobre el electrodo se descargan iones hidrógeno, el producto de esta descarga es hidrógeno atómico que luego puede recombinarse y evolucionar como hidrógeno molecular, o difundir hacia el interior del metal. De hecho ocurren ambos procesos, aunque es el último el que interesa en estas mediciones.

Esquemáticamente lo que ocurre es:



Los átomos de hidrógeno que difunden a través del metal y llegan al ánodo son cuantitativamente ionizados debido al potencial anódico aplicado.

4.2 Fundamentos matemáticos del método

De acuerdo con ⁽⁷⁾ la 2da. ley de Fick:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad 0 < x \leq L$$

Donde

C= concentración

L= grosor de la pared metálica

D= coeficiente de difusión

t= tiempo

En el momento inicial las condiciones de contorno son:

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

(*)mantenido por polarización catódica.

$t < 0$. Se refiere al hidrógeno ya existente en el metal antes de la polarización catódica.

Dado que la etapa determinante de la velocidad es la difusión a través del metal, la reacción que ocurre sobre la superficie del metal hacia la solución se puede considerar como un equilibrio:

$$\overrightarrow{k} \theta_L = \overleftarrow{k} C_L$$

θ_L = recubrimiento de hidrógeno de la superficie anódica

C_L = concentración de hidrógeno en el metal debajo de la superficie anódica.

$\overrightarrow{k}$ = constante de velocidad de la superficie hacia el seno de la solución

$\overleftarrow{k}$ = constante de velocidad del seno de la solución hacia la superficie.

La primera ley de Fick da la corriente de permeación al alcanzarse el valor estable:

$$J_{\infty} = \frac{D Z F}{L} (C_0 - C_L)$$

Como ya se vió en la curva corriente anódica vs. potencial aplicado aparece una plateau entre - 300 y - 600 mV. θ_L debe disminuir con el potencial, la única explicación para el plateau observado es que el recubrimiento de hidrógeno del lado anódico (θ_L) es cero a estos potenciales, y en consecuencia $C_L=0$.

La corriente anódica que se mide es:

$$J_t = - D Z F \left(\frac{\partial C_t}{\partial x} \right)_{x=L}$$

Aplicando la transformada de Laplace y trabajando con estas expresiones, se llega a:

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{1}{t^{1/2}} e^{-1/4t}$$

Esta es una expresión muy útil para trabajar con tiempos cortos.

El coeficiente de difusión, D, se puede calcular como:

$$D = 0,25 L^2/t$$

donde : t es el tiempo requerido para que se cumpla la condición

$$J_t = 83\% J_\infty$$

Si en lugar de aplicar el método anterior se utiliza el de Fourier:

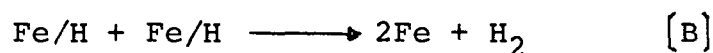
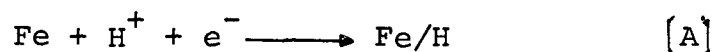
$$\frac{J_t}{J_\infty} = 1 - 2 e^{-\pi^2 t}$$

Esta solución es válida para tiempos largos.

Para materiales para los cuales los tiempos requeridos para alcanzar el valor estable son muy largos, se recurre a la siguiente expresión

$$\frac{J_{t_1}}{J_{t_2}} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{1/2} e^{-L^2/4D(1/t_1 - 1/t_2)}$$

4.3 Mecanismo de evolución de hidrógeno sobre hierro (8)



Si la secuencia de reacciones involucra la descarga lenta, determinante de la velocidad [A], seguida de la recombinación de Tafel [B], una vez alcanzado el valor estable se tiene:

$$i_c = \vec{k}_D (1 - \theta) e^{-\alpha F \eta / RT} = k_T \theta^2$$

Cuando la descarga, es la etapa determinante de la velocidad, θ es chico y en el límite para θ muy chicos, se puede hacer la siguiente aproximación

$$\theta = \left[\frac{\vec{k}_D}{k_T} \right]^{1/2} e^{-\alpha F \eta / 2RT}$$

Para $\alpha = 0,5$

$$\frac{d \ln \theta}{d\eta} = - F/4RT$$

Por el contrario si la secuencia de reacciones es la descarga determinante de la velocidad [A] , seguida de la desorción electroquímica [C] , al alcanzar el valor estable:

$$i_C = \vec{k}_D (1 - \theta) e^{(-\alpha F\eta / RT)} = \vec{k}_E \theta e^{(-\alpha F\eta / RT)}$$

de donde

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{\vec{k}_E}{\vec{k}_D} = \text{cte.}$$

Lo cual significa que θ es independiente del potencial

$$\frac{d \ln \theta}{d\eta} = 0$$

De todo lo anterior se puede deducir que el mecanismo de evolución de hidrógeno será la descarga lenta [A] , seguida por la recombinación de Tafel [B] , a bajos sobrepotenciales, o bien por la desorción electroquímica [C] , a altos sobrepotenciales.

4.4 Relación entre velocidad de corrosión y permeación de hidrógeno

Para cualquier velocidad de corrosión ⁽⁴⁾ dada, resultará un cierto recubrimiento de hidrógeno atómico; se establece entonces una concentración superficial C_0 .

En el estado estacionario de difusión, si la concentración se mantiene en cero a un lado de la membrana, entonces C_0 está relacionado con el flujo de hidrógeno.

$$C_0 = \frac{AJL}{DF}$$

$$(C_0) = \mu\text{g H}_2/\text{g Fe}$$

$$(J) = \text{A}/\text{cm}^2 \longrightarrow \text{flujo medido}$$

$$(L) = \text{cm} \longrightarrow \text{grosor de la pared}$$

$$(D) = \text{cm}^2/\text{S} \longrightarrow \text{coeficiente de difusión}$$

$$F = 96500 \text{ coul/mol} \longrightarrow \text{constante de Faraday}$$

$$A = 1,268 \cdot 10^5 \longrightarrow \text{coef. para pasar de mol/ml a } \mu\text{g/g.}$$

De este modo midiendo J , conociendo el grosor de la pared, la temperatura del metal y el correspondiente valor de difusividad, se puede calcular C_0 que está relacionado con la velocidad de corrosión.

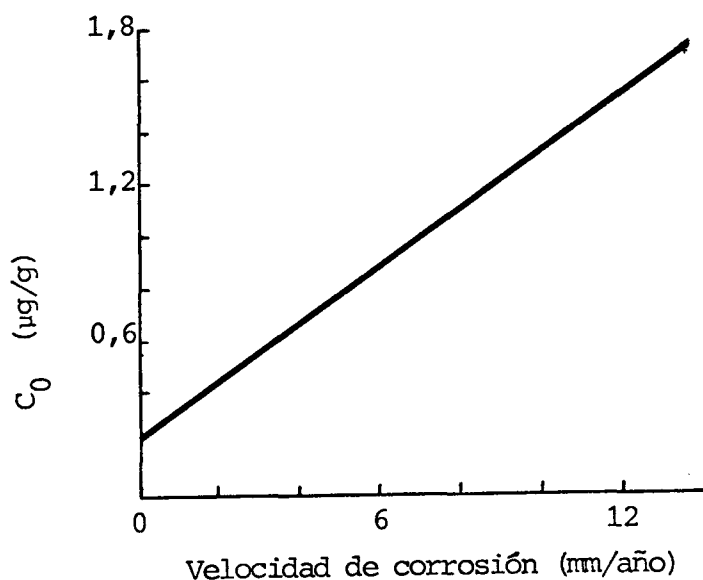
Actualmente, el método potencioestático visto antes está simplificado. Se utiliza un electrodo de Ni/ONi (como en las baterías Ni-Cd) como fuente de potencial oxidante constante. Esencialmente este aparato es un cilindro hueco que se adosa a la pared metálica y contiene NaOH diluido como electrolito, además del electrodo de Ni/ONi. El electrodo se conecta eléctricamente a la pared a través de una resistencia conocida. El valor de la caída de potencial sobre la resistencia, da una medida de la corriente que circula por la celda. Esta corriente representa la ionización de los átomos de hidrógeno que alcanzan la superficie de la pared.

Debido a que la reacción de corrosión, la generación y el transporte de hidrógeno no son perfectamente conocidos, no es práctico calcular la velocidad de corrosión a partir del hidrógeno detectado. Sin embargo se puede desarrollar una relación empírica entre los datos obtenidos por este método y los obtenidos por un método independiente.

4.4.1 Calibración en planta

Se hacen, en zonas inmediatas a la posición del equipo de permeación, mediciones del grosor de la pared del caño con medidores por ultrasonido.

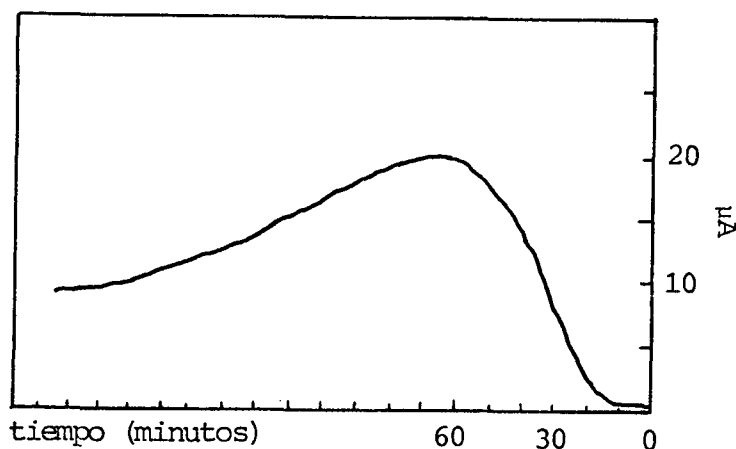
Para correlacionar estos resultados se recurre a un gráfico de C_0 vs. velocidad de corrosión.



4.4.2 Calibración en el laboratorio.

En este caso la calibración se hace por comparación con la pérdida de peso. Se recurre al mismo gráfico que en planta.

Cuando se registra la caída de tensión a lo largo del tiempo con el equipo de permeación colocado en cañerías con H_2S húmedo se obtienen curvas que tienen el siguiente aspecto.



La curva va subiendo y aproximadamente al cabo de 1 hora comienza a caer por la formación de un sulfuro de hierro.

La formación de esta capa puede influir en la velocidad de corrosión de dos formas.

La velocidad de corrosión instantánea disminuye cuando la capa cubre la superficie del metal y luego se engrosa.

La formación de esta capa además puede disminuir la relación entre los átomos de hidrógeno, producidos por la reacción de corrosión, que difunden dentro del metal y aquellos que forman hidrógeno gaseoso en el entorno. Las lecturas caen a lo largo de varios días a medida que se van estableciendo varios equilibrios, esto incluye un balance entre la disolución de la capa ya formada y la formación de una nueva capa de sulfuro de hierro.

En soluciones acidas ⁽⁸⁾ se deposita, sobre el cátodo, un film negro de hierro finamente dividido; cada vez que esto ocurre, la corriente de permeación cae a 3 μ A. El hierro re-depositado es mucho menos permeable, hacia el hidrógeno, que el material mismo de la probeta, de este modo, sólo membranas de grosor suficiente como para tener una velocidad de permeación mucho menor que 3 μ A permanecerán sin afectarse por la formación de este film. Membranas más delgadas mostrarán todas

una permeación Constante de 3 μA cualquiera sea el grosor, puesto que es el film el que controla la velocidad total de permeación.

4.5 METODOS PARA EL CALCULO DE LA CONSTANTE DE DIFUSION (5)

1) Método del tiempo de retardo (t_{lag})

$$t_{\text{lag}} = L^2/6D$$

Para calcular el t_{lag} se toma el tiempo al que la velocidad de permeación es 0,6299 del valor estable.

2) Constante t_0 ; tiempo de crecimiento

$$t_0 = L^2/\pi^2 D$$

$$\ln \left(\frac{J_t - J_\infty}{J_\infty} \right)_{x=0} = \ln (1 - e^{-3t/t_0} + e^{-8t/t_0} \dots) + \ln 2 - t/t_0$$

El primer término del miembro de la derecha de esta igualdad está indeterminado para $t = 0$ pero rápidamente disminuye a cero, de modo que para valores de t mayores que cero un gráfico de

$$\ln \left(\frac{J_t - J_\infty}{J_\infty} \right)_{x=0} \quad \text{vs. } t$$

tiene una pendiente de $1/t_0$ y ordenada al origen $\ln 2$.

3) Tiempo de pasaje (t_b)

$$t_{\text{lag}} = t_0^{\text{crecimiento}} + t_b$$

$$t_b = \frac{L^2}{D} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{\pi^2} \right) = \frac{L^2}{15,3 D}$$

4) Constante, $t_0^{\text{decaimiento}}$, tiempo de decaimiento.

Si se toma como $t = 0$ el instante en que la curva comienza a descender:

$$J(x=0) t = J(x=0) t = e^{-t/t_0}$$

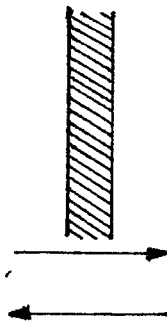
De modo que haciendo un gráfico logarítmico de

$$\left(\frac{J_t}{J_{t=0}} \right)_{x=0} \text{ vs. } t$$

la ordenada al origen es cero y la pendiente es $1/t_0$.

5) Velocidad de permeación

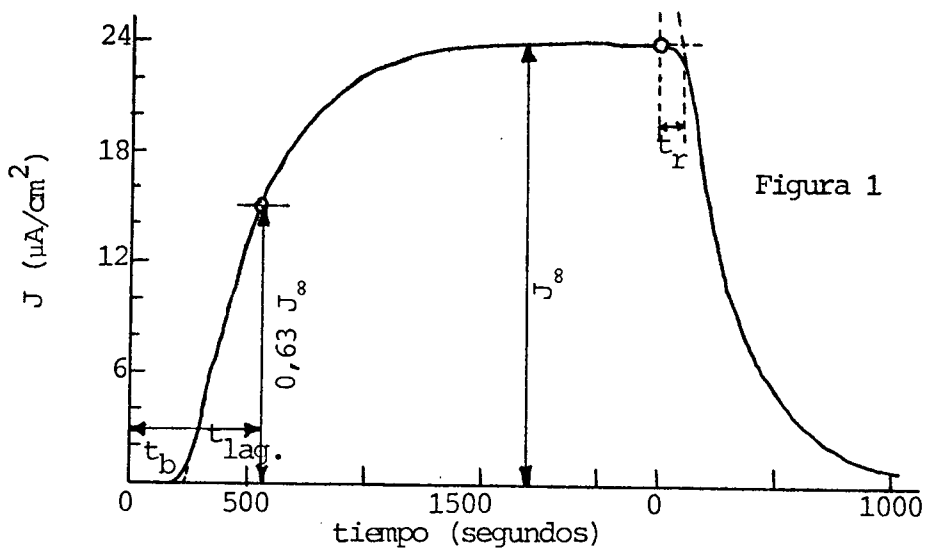
La velocidad de permeación está relacionada con la superficie cubierta por hidrógeno (θ)



$$\frac{1}{J} = \frac{L}{D\theta} \frac{k}{k} + \frac{2}{k\theta}$$

Para que esta ecuación sea válida debe cumplirse:

$$\frac{1}{J} = \text{cte. } L.$$



Los métodos para el cálculo del coeficiente de difusión fueron verificados de las siguientes formas:

a) Constantes de tiempo:

En el método 2 se vió que graficando:

$$\ln \left(\frac{J_t - J_\infty}{J_\infty} \right)_{x=0} \quad \text{vs. } t$$

se obtiene una línea recta de pendiente $1/t_0$. Similarmente, en el método 4 un gráfico de:

$$\ln \left(\frac{J_t}{J_{t=0}} \right)_{x=0} \quad \text{vs. } t$$

tiene la misma pendiente.

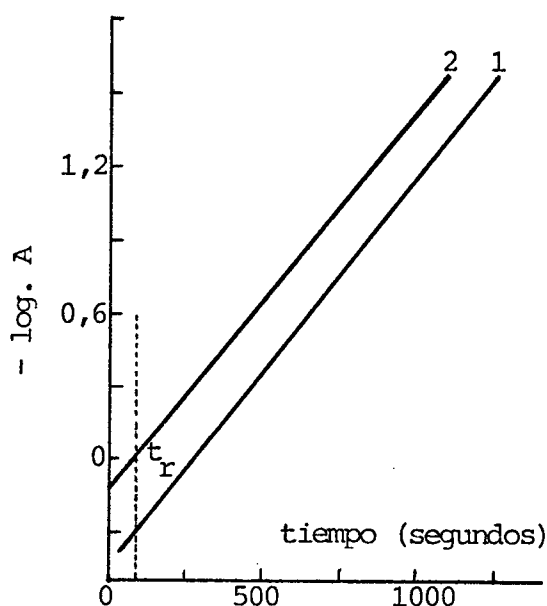


Figura 2

$$(1) \quad A = \left(\frac{J_\infty - J_t}{J_\infty} \right)_{x=0} \quad \text{"crecimiento"}$$

$$(2) \quad A = \left(\frac{J_t}{J_\infty} \right)_{x=0} \quad \text{"decaimiento"}$$

Ambas rectas son paralelas pues tienen pendientes iguales. Sin embargo a t muy largos la velocidad de decaimiento es diferente. Esto se debe al hecho de que cuando el potencial se varía de -850 a -300 mV ocurre disolución anódica, entonces el perfil de concentración, lineal con el t en un principio será alterado por una difusión adicional hacia el originalmente lado catódico. Por ende la constante de decaimiento no es aplicable a t largos.

b) Ordenadas al origen y tiempo de relajación.

De acuerdo con el método 4 la ordenada al origen es cero, sin embargo en las figuras (1) y (2) se ve que aún cuando el potencial catódico se lleva a un valor que representa recubrimiento cero, la corriente de permeación continúa en su valor estable por un período llamado tiempo de relajación (t_r), luego del cual comienza a decaer. Este efecto se debe a que todas las ecuaciones de difusión están relacionadas con las concentraciones dentro de la pared y no con la superficial. Al cambiar el potencial la concentración superficial varía en el término de microsegundos, mientras que la concentración interna requiere un cierto tiempo mayor para reacondicionarse a la nueva concentración superficial.

Dado que las ecuaciones se aplican a las concentraciones dentro de la pared es razonable sustraer t_r del tiempo de encendido y apagado.

El t_r está relacionado con el grosor de la pared.

c) Tiempo de retardo (t_{lag}).

Es el método clásico para determinar el coeficiente de difusión.

La determinación del t_{lag} tiene siempre un error que es igual al tiempo de relajación. Al efectuar la corrección correspondiente, se obtienen valores comparables a los obtenidos a través de las constantes de tiempo.

d) Tiempo de pasaje (t_b)

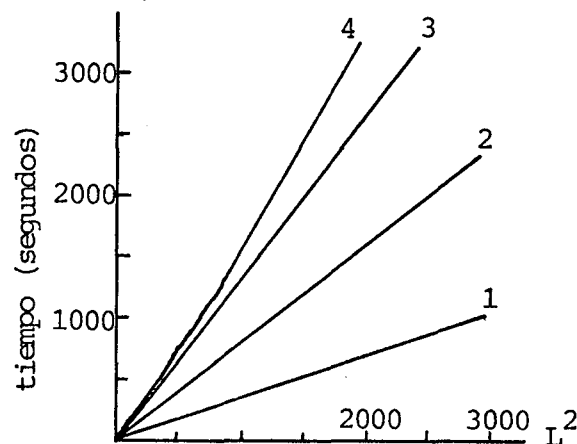
Como el t_b se calcula a través de $t_0^{\text{crecimiento}} - t_{\text{lag}}$ también en este caso es necesario efectuar una corrección por el tiempo de relajación para poder obtener valores concordantes.

Dado que el t_b es el valor más chico que se mide es el más susceptible de error, al tener que restarle el tiempo de relajación.

e) Dependencia del grosor

Para la obtención de todas las ecuaciones se supuso que la permeación está controlada por la difusión en el interior del metal. Si esto es válido debe verificarse que el coeficiente de difusión es independiente del grosor de la pared. Esto se comprueba fácilmente graficando t_{lag} ó t_0 vs. L^2 , deben obtenerse líneas rectas de pendiente $1/6D$ y $1/\pi^2 D$. Haciendo esto se obtiene una prueba concluyente de que D es independiente del espesor.

Si se utilizan valores de t_{lag} sin corregir se ve que cumplen para pequeños grosores y luego se curvan a medida que aumenta el espesor.



(1) t_b

(2) t_0 crecimiento
 t_0 decaimiento

(3) t_{lag} (corregido)

(4) t_{lag} (s/corregir)

f) Variación de permeación:

Para un valor de permeación estable, a pesar de que el coeficiente de difusión es independiente del grosor, la velocidad de permeación puede cambiar irregularmente si el recubrimiento del lado catódico de la membrana varía por cualquier razón, como por ejemplo adsorción de impurezas.

5.- EFECTO DE PELICULAS DE SULFUROS Y PERMEACION DE HIDROGENO.

Las estructuras iónicas⁽¹⁰⁾ son efectivas como barreras para la permeación de hidrógeno. Por ejemplo, ya se vió el efecto causado por las capas de óxido. Es de esperar entonces que las capas de sulfuros de hierro actúen también como barreras efectivas.

Las capas de sulfuros de hierro, se forman sobre las superficies de acero tanto en entornos con gas húmedo como en entornos con agua saturada con H_2S . Examinando estos films se ve que físicamente son diferentes. Los films formados en entornos con gas húmedo tienden a ser porosos, débiles y relativamente gruesos. En cambio los films formados en entornos con H_2O saturada con H_2S son mucho más densos, más delgados y adherentes. Las características físicas de estos films son las responsables de la gran diferencia en los niveles de permeación de hidrógeno encontrados entre las cañerías que llevan gas y las que llevan líquido.

Los films que se forman en entornos líquidos serán estables indefinidamente en subsiguientes exposiciones a entornos gaseosos. El sulfuro que se forma es químicamente estable. Tiene alta resistencia para sufrir daños físicos por abrasión ó erosión puesto que en general son más compactos, más duros y adherentes.

5.1 Solubilidad de los sulfuros de hierro

De la interacción entre H_2S acuoso⁽¹⁴⁾ y aceros al carbono surgen distintos sulfuros de hierro. En las plantas de agua pesada según el proceso G-S se han podido identificar muchos de los siguientes sulfuros:

FASE	FORMULA	ESTRUCTURA CRISTALINA
Mackinawita	$\text{FeS}_{(1-x)}$ $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$	tetragonal
Sulfuro de hierro cúbico	FeS	cúbico
Troilita	FeS	hexagonal
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	hexagonal y monoclinic
Greigita	Fe_3S_4	cúbico
Marcasita	FeS_2	ortorrómbico
Pirita	FeS_2	cúbico

Los productos de disolución de sulfuros de hierro que se forman como productos de corrosión de aceros al carbono en plantas GS son transportados desde zonas de menor temperatura hacia zonas de mayor temperatura y finalmente depositados en zonas críticas, lo que ocasiona una pérdida de producción. Es entonces importante estudiar el efecto de las velocidades de solubilidad y disolución de los diferentes sulfuros en dicho transporte.

En las plantas GS los sulfuros más comunes son: mackinawita, troilita, pirrotita y pirita. Además estas fases se pueden preparar en forma pura y estudiar a las temperaturas de interés, con un mínimo de conversión a otras fases.

Para realizar los estudios de solubilidad de los distintos sulfuros se usaron monocristales de FeS troilita, pirrotita (monoclinica) y pirita. No se pudo conseguir monocristales de mackinawita y pirrotita hexagonal de modo que estos componentes fueron preparados en forma de polvo en el laboratorio.

a) Troilita:

Los resultados obtenidos utilizando un monocristal y material sintetizado en polvo, son idénticos.

Tarda horas en llegar a la solubilidad de equilibrio.

b) Pirrotita:

i) Monoclínica:

Para llegar a la solubilidad de equilibrio tarda por lo menos 7 días de vigorosa agitación.

Como en el caso anterior la concentración de Fe^{++} disuelto es afectado solo levemente por la presión de H_2S .

La solubilidad disminuye a altas temperaturas, pero la diferencia entre 25 y 120°C es solo un factor de 2 ($4,0 \cdot 10^{-6}$ y $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/kg respectivamente).

La solubilidad de pirrotita monoclínica es menor que la de troilita en un factor de 2, a las correspondientes temperaturas.

ii) Hexagonal:

Para llegar a la solubilidad de equilibrio pueden ser necesarias hasta 100 horas.

Tampoco en este caso cambia significativamente la concentración de Fe^{++} al llegar hasta los 120°C. Sin embargo, cuando la temperatura se baja nuevamente a 25°C, la concentración de hierro disuelto disminuye, y disminuye más aún por subsiguientes calentamientos.

La explicación de estos hechos puede ser la conversión de pirrotita hexagonal a pirita durante el calentamiento, dando de esta forma menor solubilidad. Esta conversión puede ocurrir también a temperatura ambiente y en medio de H_2S acuoso.

c) Pirita.

La solubilidad es muy baja y casi en el límite de detección de Fe^{++} .

No se observaron grandes cambios en la concentración para distintos valores de presión de H_2S ; también son casi constantes los valores de solubilidad para distintos valores de temperatura.

La solubilidad de FeS_2 es mucho menor que la de cualquier otro sulfuro estudiado.

d) Mackinawita.

En este caso es crítico evitar la exposición al aire, para evitar su oxidación y su subsiguiente transformación a otros sulfuros.

De todos los sulfuros estudiados este es el de mayor solubilidad.

La solubilidad de mackinawita a temperatura mayor que $25^\circ C$ no se puede medir con precisión debido a su rápida transformación a otros sulfuros a mayores temperaturas. A pesar de la poca reproducibilidad a temperaturas mayores que $25^\circ C$ se pudo concluir que mackinawita tiene un coeficiente de temperatura negativa (a $120^\circ C$ los valores de solubilidad son mayores que a $25^\circ C$, esto se explica pues ocurren transformaciones a sulfuros más insolubles).

Ver Figura 3.

5.2) Efectos del pH.

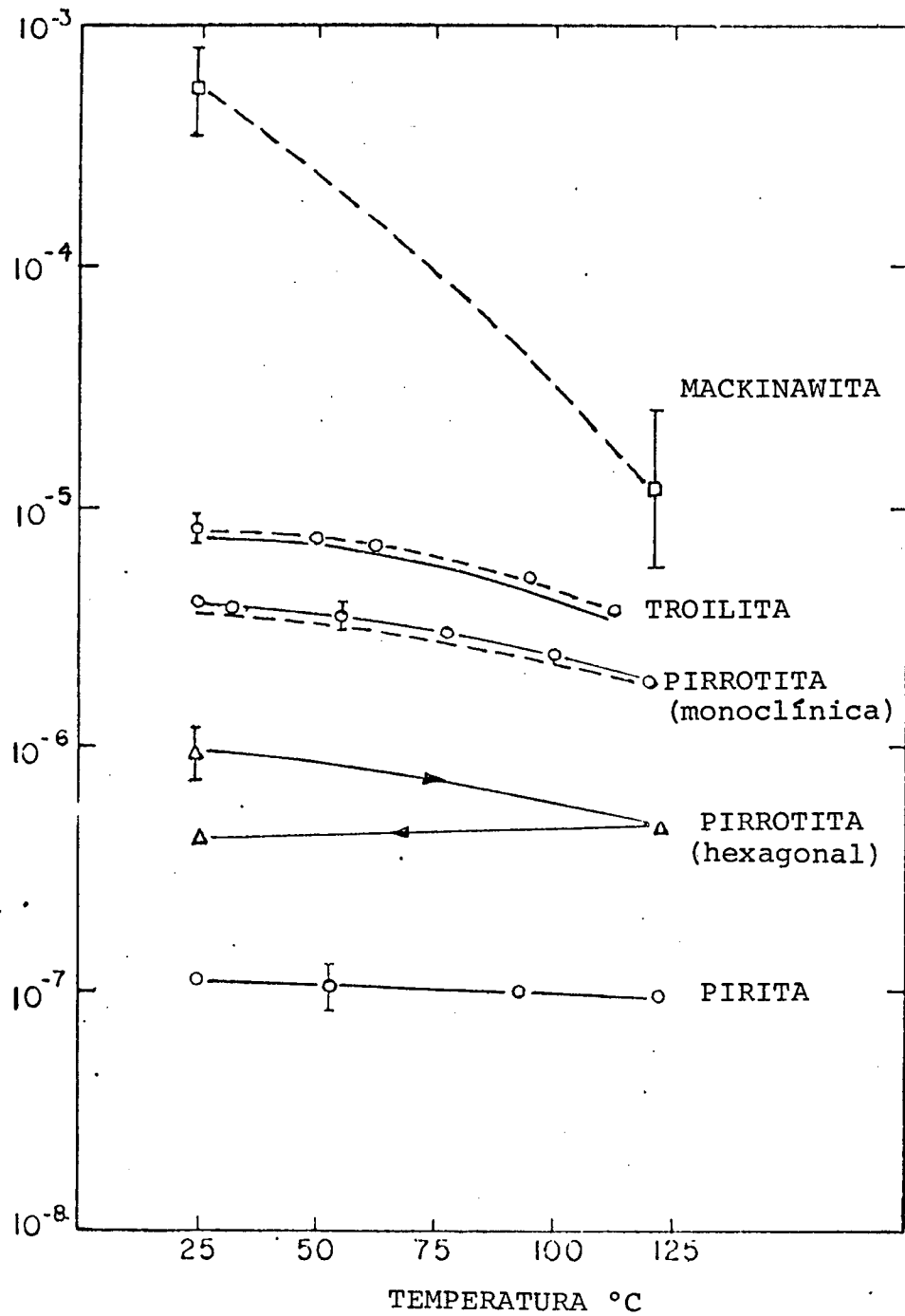
Las solubilidades de equilibrio de los distintos sulfuros de hierro como función del pH se pueden ver en la Figura 4, (las concentraciones de Fe^{++} disuelto varían significativamente con el pH). Como se puede ver en la Figura, la solubilidad de los sulfuros de hierro disminuye al aumentar el pH.

El efecto del pH es mínimo para pirita, para esto hay dos explicaciones:

- 1) La solubilidad de pirita no cambia con el pH.
- 2) La solubilidad es menor que el límite de detección y el resultado es meramente un vestigio de Fe^{++} contenido en el agua usada.

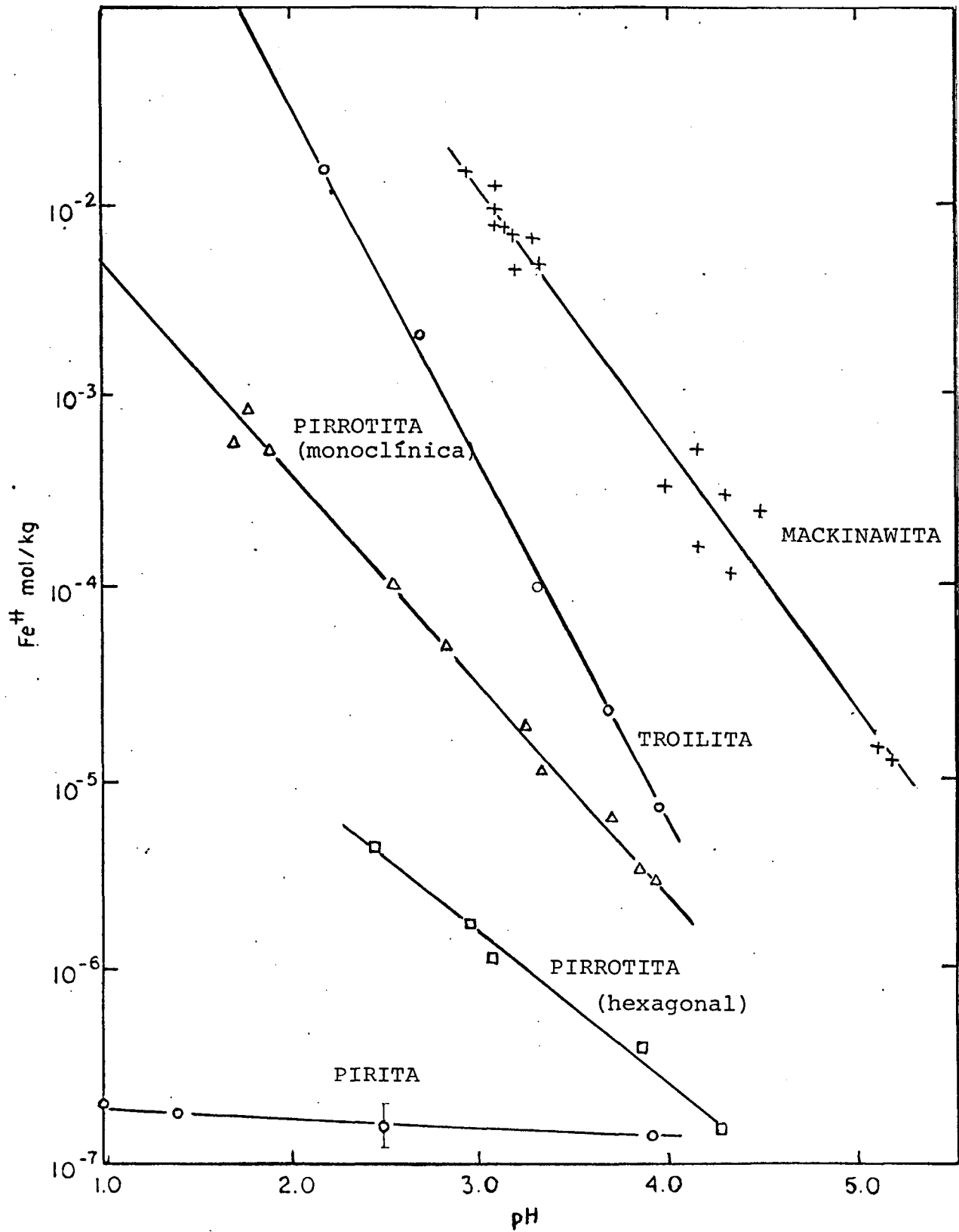
La solubilidad del hierro disuelto disminuye a todas las temperaturas.

FIGURA 3



Solubilidad de los sulfuros de hierro a una presión de H_2S de 1,8 MPa. Las curvas --- para troilite y pirrotita son a una presión de H_2S de 0,1 MPa.

FIGURA 4



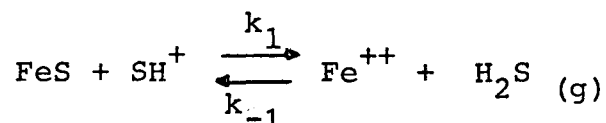
Influencia del pH sobre la cantidad de Fe⁺⁺ disuelto, a 25°C y a una presión de H₂S de 0,1 MPa.

5.3 Velocidades de disolución de los sulfuros de hierro

a) Troilita

Como ya se vió el equilibrio de solubilidad se alcanza luego de varias horas.

La velocidad de disolución, R, de la reacción:



está dado por:

$$R = k_1 (\text{H}^+) - k_{-1} (\text{Fe}^{++})^{1/2} (\text{P}_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2}$$

$$(\text{Fe}^{++}) = \text{mol/kg}$$

$$\text{P}_{\text{H}_2\text{S}} = k \text{ Pa}$$

La velocidad de disolución de troilita es de 1er. orden respecto de H^+ , de modo que a mayor acidez mayor R.

La velocidad de disolución aumenta marcadamente a temperaturas alrededor de los 70-80°C.

b) Pirrotita.

1) Monoclínica

La diferencia mayor entre las velocidades de solubilidad de pirrotita monoclínica y troilita es que en este último caso, R inicial era de 1er. orden respecto de H^+ , mientras que en el primero R inicial es casi independiente de H^+ .

Con respecto a la temperatura, R aumenta con el aumento de T pero no en forma tan marcada como en el caso anterior.

2) Hexagonal

En este caso la velocidad de disolución es baja.

La diferencia fundamental entre pirrotita monoclinica y hexagonal es que la primera alcanza su solubilidad de equilibrio en aproximadamente 7 días mientras que la segunda lo logra en 3-6 horas.

Este tiempo de equilibrio es muy similar al de pirita. Esto es así pues se supone que la pirrotita hexagonal pasa rápidamente a pirita.

El equilibrio de solubilidad debería tardar más si no ocurriera en aire, pues la conversión a pirita es una oxidación, entonces el O_2 del aire ayuda a ese proceso.

c) Mackinawita.

La velocidad de disolución es proporcional a la concentración de ácido.

Debido a que rápidamente se convierte a otras fases, el verdadero R de mackinawita es complicado de obtener.

El efecto de la temperatura es incierto pues a mayor temperatura hay mayor conversión a las otras fases, pero en una primera aproximación la dependencia es similar a la de la troilita.

d) Pirita.

A pesar que las velocidades de cambio en la concentración de Fe^{++} se pueden medir en forma bastante precisa, hay variación de los datos numéricos debido a la incertidumbre en la medición de las áreas superficiales de las muestras. De todos modos la rugosidad de la superficie y la porosidad hacen que las velocidades de disolución sean un poco menores.

Resumiendo, los coeficientes de solubilidad de troilita, pirrotita y pirita son negativos, la concentración de Fe^{++} disuelto depende de la presión de H_2S , aunque entre 0,1 MPa y 1,8 MPa es casi independiente.

Orden de solubilidad:

Mackinawita > troilita > pirrotita > pirita

5.4 Implicancias de las velocidades de solubilidad y disolución de sulfuros de hierro en aceros al carbono en plantas de agua pesada.

Entre todos los sulfuros observados en las plantas G.S. la pirita es la que menos contribuye al transporte de Fe debido a su menor solubilidad y a que su solubilidad no disminuye con la temperatura.

Basado en la cinética de disolución la pirrotita tampoco contribuiría al transporte de Fe pues la hexagonal tiene también baja solubilidad y se convierte fácilmente a pirita; además la monoclinica llega al equilibrio en 1 semana de modo que tampoco contribuye al transporte. Entonces las que contribuyen son: mackinawita, la más importante, y troilita.

La velocidad de transporte de Fe para las distintas fases se puede calcular:

$$R = k \left[H^+ \right] A (C_s - C)$$

donde:

k = Constante de velocidad de disolución del sulfuro de Fe.
 $\left[H^+ \right]$ = Concentración en mol/m³.

A = Area de la superficie (m²).

C_s = Solubilidad de saturación del sulfuro de Fe (mol/m³).

C = Concentración de Fe⁺⁺ disuelto en H₂O a cualquier temperatura (mol/m³).

Es razonable esperar, por razones cinéticas, que las mayores pérdidas de Fe por disolución sean alrededor de 70-80°C.

Comparada con otros sulfuros de Fe la mackinawita es la más soluble, tiene la mayor velocidad de disolución y la declinación más profunda de la solubilidad con la temperatura; entonces hay que evitar su formación en la planta para minimizar el transporte de Fe.

Como la mackinawita se transforma fácil a otras fases, es conveniente pretratar los aceros al carbón para convertir este sulfuro a otras fases menos solubles tales como pirrotita y pirita.

5.5 Métodos para obtener películas protectoras.

La deposición de sulfuros de hierro ⁽¹¹⁾ y el alto contenido de ion ferroso disminuyen considerablemente cuando se agregan 150 µg/g de NaHS. El aumento de pH acompañado por el agregado de NaHS reduce la solubilidad de los sulfuros de hierro.

En la Tabla siguiente se resumen algunos efectos con sus respectivas consecuencias sobre la velocidad de corrosión:

Factor	Efecto postulado sobre la velocidad de corrosión.
pH	Disminuye con el aumento del pH
Concentración de ion ferroso	Disminuye con el aumento de la concentración de ion ferroso.
Solubilidad del sulfuro de hierro formado	Aumenta con el aumento de la solubilidad del sulfuro de hierro
Largo tiempo de exposición del acero a ambientes estáticos	Disminuye debido a la formación de sulfuros de hierro insolubles
Presencia de fosfato en el contorno	Disminuye la velocidad
Presencia de antiespumante en el entorno	Disminuye la velocidad

En el trabajo de M.A. Hay y D.P. Dautovich⁽¹¹⁾, se ensayaron métodos de formación de capas de sulfuros imitando las condiciones de la sección de dehumidificación y alimentación de la torre fría.

a) Sección de dehumidificación de la torre.

Se realizaron 4 experiencias bajo las siguientes condiciones:

$T = 42^{\circ}\text{C}$

Presión total = 1,93 MPa

Autoclave = 4 litros

Frecuencia de rotación del autoclave = 1-2 Hz

Rango de velocidad nominal relativa
entre especímenes y solución = 0,06 - 0,56 m/s

Los resultados de estas experiencias, obtenidos por el método de difracción de rayos x, se resumen en la siguiente Tabla:

Experiencia N°	$ \text{Na}^+ $ $ \mu\text{g/g} $	pH	Autoclave	Tiempo de exposición (días)	Fases identifica- das
2	25	3,79	grande chica	31 30	Mackinawita, Piri- ta, Pirrotita, Marcasita
3	0	3,35	grande chica	16 11,2	Mackinawita, Pirrotita
4	0	3,35	grande chica	22,5 31	Troilita Pirita
5	84	4,27	grande	7 26 33	Pirrotita Pirita Pirita, Marcasita Pirrotita (?)

De los resultados tabulados antes se puede ver que hay una tendencia a formarse los sulfuros de hierro más insolubles, y en consecuencia los potencialmente más protectores, tales como pirita y marcasita a pH altos y luego de tiempos de exposición prolongados.

b) Condiciones de alimentación y de dehumidificador.

Se realizaron 2 experiencias, las cuales fueron llevadas a cabo bajo las siguientes condiciones:

Temperatura = 77°C

Presión total = 2,8 mPa

Autoclave = 4 litros

Frecuencia de rotación del autoclave = 5 Hz

Rango de velocidad de rotación nominal

relativa entre especímenes y solución = 0,30 - 1,40 m/s

Utilizando autoclave de 1 litro no se ven efectos de ataque.

En la siguiente Tabla se resumen los resultados de estas experiencias, obtenidos también por difracción de rayos x.

Experiencia N°	Na ⁺ µg/g	pH	Autoclave	Tiempo de exposición (días)	Fases identifi- cadas
7	110	4,29	grande chica	7 21-28 28	Pirrotita, pirita Mackinawita (?) Pirrotita, Pirita
8	0	3,32	grande	28	Mackinawita, Troi- lita, Pirrotita

También en este caso se nota una tendencia de formación de sulfuros más insolubles en la experiencia en la que el pH se ajustó a 4,29 utilizando NaHS.

II) ENSAYO EXPERIMENTAL DE UN EQUIPO DE PERMEACION DE HIDROGENO

1.- INTRODUCCION

Se ensayó un equipo de permeación de hidrógeno (4) destinado al seguimiento de procesos de daño por hidrógeno debido a la corrosión de aceros con H_2S acuoso.

El equipo de permeación de hidrógeno consta esencialmente de una celda con un electrodo de Ni/ONi sumergido en solución de NaOH que se adhiere a la pared exterior del recipiente o conducto por donde circula el fluido corrosivo. El electrodo está conectado eléctricamente a la pared a través de una resistencia conocida.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1 APARATO

El aparato, adquirido a Ontario Hydro Res.Lab., Canadá, es una cámara cilíndrica de Teflon con un frente torneado de forma tal que ensamble perfectamente con la pared del recipiente o caño. Entre la cámara y la pared metálica se coloca un anillo de goma de silicona para evitar pérdidas del electrolito. La cámara se llena con NaOH 0,1 N a través de "conectores rápidos".

El electrodo de Ni/ONi está sostenido por un soporte de Ni que pasa a través de un conector tipo Swagelok. La medición de la temperatura y el contacto eléctrico con la superficie del caño se hace por medio de una termocupla que pasa a través de la pared de la cámara de Teflon. La caída de potencial sobre una resistencia de $100\ \Omega$ se mide con un registrador. En las figuras 1, 2 y 3 se pueden ver fotos y un esquema de este equipo, donde se indican además dos alternativas de conexión a la pared del recipiente.

La preparación de la pared del caño, en planta, consiste en la aplicación de una película epoxy dejando un área expuesta, de tamaño conocido, ligeramente más pequeña que el

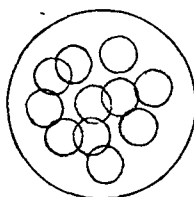
anillo de goma de silicona. Esta máscara epoxy es necesaria para evitar el ataque por debajo de la goma. En el laboratorio la preparación de la superficie consiste en pulir la pared a malla 600 ó mayor y un posterior desengrasado con acetona y alcohol.

Para efectuar estas pruebas en el laboratorio, se construyó un recipiente de hierro de 14 x 14 x 4 cm y 2,5 mm. de pared con el menor número de soldaduras posibles. En la Figura 3 se puede ver un esquema del aparato armado.

El registrador utilizado en estas experiencias fue un VARIAN G-1000 con expansor de escala de 1, 2, 5, 10, 20 y 50 mV y 0,1, 0,2, 0,5 y 1V, un ancho total de carta de 5 pulgadas y posibilidad de variar la velocidad entre 1 y 80 pulgadas/hora.

2.2 Procedimiento.

Se corroboró el grosor de pared del recipiente de hierro por medio de un medidor de espesores por ultrasonido, modelo UTM 20-B TOKIO KEIKI Co. Ltd., utilizando para ello la siguiente técnica:



Se toman medidas dentro de un círculo pequeño alrededor del punto que se desea medir y luego se hace un promedio de los valores obtenidos.

Como fluido corrosivo, dentro del cubo de hierro, se usó solución de ácido clorhídrico o solución saturada de H_2S . La concentración del HCl utilizada se seleccionó en base a una prueba rápida. Para esto se usaron concentraciones de ácido bastante dispares observándose que en el caso de ácido 50% el ataque de la pared era más intenso.

El registro que se debe obtener, según la bibliografía, se ve en la Figura 4, graficando la corriente anódica vs. tiempo.

Después de un cierto período de inducción, que está relacionado con el tiempo que tarda el hidrógeno en difundir a través de la pared, aumenta la corriente, como resultado de la generación de hidrógeno, hasta llegar a un valor máximo estable, donde se equilibran las velocidades de formación y disolución de capas pasivantes. Finalmente, cuando se suspende el ataque se puede ver una caída de la curva, tendiente a cero, a medida que se consume el hidrógeno absorbido en la pared metálica.

2.3 Experiencias con el sistema original y pruebas del electrodo.

En los primeros ensayos realizados solo fue posible obtener normalmente la curva de descarga del electrodo. En cuanto a la zona de aumento de corriente y de equilibrio las curvas no eran reproducibles.

Ante esto se sospechó de la estabilidad de los electrodos y además si era posible que el soporte del electrodo de Ni/ONi introdujera variaciones en el potencial. En consecuencia se efectuaron varias pruebas, independientes, para estudiar el problema.

2.3.1 Comparación del electrodo de Ni/ONi contra un electrodo de Calomel.

Se usó un aparato según Figura 5.

El milivoltímetro utilizado fue un pH Meter 22 - RADIOMETER COPANHAGEN con expansor de escala.

Los valores de potencial vs. tiempo obtenidos fueron:

t (horas)	V (mV)
0	433
1	432
2	431
5	422
8	419

t (horas)	V (mV)
24	421
25	420
48	409
49	408
50	404
74	415
75	419
76	412

Estos valores presentan fluctuaciones aceptables.

2.3.2 Comparación del electrodo de Ni/ONi con su soporte de Ni contra un electrodo de Calomel.

En este caso se sumergió, en el electrolito, el soporte del electrodo para comprobar si por tratarse de un material ligeramente diferente introduce alguna modificación.

t (horas)	V (mV)
0	305
1	305
24	305
25	305
26	310
27	310
30	310
31	310

Igualmente los valores son aproximadamente constantes.

2.3.3 Comparación del electrodo de Ni/ONi contra una barra de acero.

Se probó el electrodo de Ni/ONi contra una barra de acero, para intercalar luego una resistencia y acercarse así al problema real (Fig. 6).

t (horas)	V (mV)
0	450
1	446
5	446
24	453
25	456
40	450

Estos valores se pueden considerar como normales puesto que para un acero similar, en solución de NaOH 0,2N, la diferencia de potencial, obtenida de tablas, es de 400 mV.

2.3.4 Comparación del electrodo de Ni/ONi contra una barra de acero intercalando una resistencia.

Como puede verse en la Figura 6 entre ambos electrodos se intercala una resistencia de 100 Ω .

Para poder realizar esta prueba fue necesario sumergir primeramente la barra de acero en una solución corrosiva (ClH) para producir un cierto ataque sobre las paredes y tener hidrógeno adsorbido dentro del metal. Lo que se detecta en este caso es la descarga del electrodo.

Las mediciones realizadas fueron:

t (seg.)	V (mV)
1	20,0
10	7,3
20	4,8
30	3,8
40	3,2
50	2,9
60	2,6
70	1,9
80	1,8

Graficando los valores tabulados se obtiene una típica curva de descarga.

De acuerdo con los resultados obtenidos en todas estas experiencias se concluyó que el comportamiento del electrodo, con y sin soporte, es el esperado y se desechó esa posible explicación de la inestabilidad de lecturas.

Se sospechó entonces del contacto eléctrico que trae incluido la cámara de Teflón. Se probó en consecuencia, un nuevo tipo de contacto (ver Fig. 3, línea punteada), obteniéndose en este caso resultados reproducibles.

2.4) Ensayos de permeación utilizando HCl.

Se trabajó con el aparato modificado (contacto en (8) Figura 3) y HCl 50%. Se obtuvieron valores máximos de caída de tensión que oscilan entre 3,0 y 3,4 mV, lo que corresponde a valores de intensidad de: 0,030 y 0,034 mA respectivamente, (los datos de corriente fueron calculados a partir de la ley de Ohm). En la Figura 7 puede verse reproducida una de las curvas obtenidas en estas experiencias.

Se describe a continuación el efecto que producen ciertos factores tales como: agitación, temperatura y concentración.

2.4.1 Agitación:

La agitación de la solución corrosiva se realizó a intervalos regulares de aproximadamente 10 minutos por medio de una espatulita de Teflon, lográndose así un intenso raspado de la superficie de la pared de hierro y renovación de la capa líquida adyacente. Registrando potencial vs. tiempo se vio que la agitación no produce variación apreciable en la corriente que circula por la celda.

2.4.2 Temperatura:

Colocando el recipiente sobre una plancha calefactora se fue elevando la temperatura lentamente hasta aproximadamente 39°C. Se logró el efecto esperado, ya que al aumentar la temperatura aumenta la intensidad de corriente y al disminuir posteriormente la temperatura, también disminuye la corriente (Fig. 8)

2.4.3 Concentración:

A pesar de que con anterioridad se había hecho una prueba cualitativa, para seleccionar la concentración de ácido apropiada, se realizó una prueba más cuantitativa, utilizando una concentración menor de ácido, para conocer el dato de corriente que circula por la celda a dicha concentración. Se tomó entonces una concentración de ácido de 10%.

La curva que se obtiene registrando caída de tensión vs. tiempo es la clásica y se logró un valor máximo de 3,11 mV o sea 0,031 mA, que es similar al de HCl 50%. El tiempo requerido para alcanzar dicha corriente es mayor en el caso de ácido diluido que concentrado.

2.5 Ensayo de corrosión utilizando H_2S .

Para este tipo de ensayo se utilizó el mismo recipiente de hierro que en las experiencias anteriores al cual se le construyó una tapa para reducir escapes de gas.

En este caso el fluido corrosivo es una solución de agua saturada con H_2S , obteniéndose un valor máximo de 5,12 mV o sea 0,0512 mA (100 Ω).

El hecho de que se obtengan con H_2S valores de corriente mayores que con HCl se puede explicar fácilmente teniendo en cuenta que la formación de capas de sulfuros pasivantes es lenta. Además hay que tener en cuenta que en el caso de soluciones ácidas, HCl por ejemplo, se tiene una corriente de permeación máxima de 3 μA . Este valor máximo de corriente se debe a que se forma sobre el cátodo una película de hierro redepositado finamente dividido, de tal modo que la velocidad de difusión está controlada por esta película en lugar de estarlo por el grosor de la pared metálica. Sólo cuando tengan grosor suficiente como para tener una velocidad de difusión mucho menor que 3 μA permanecerán sin alterarse por la formación de esta película. Por el contrario, paredes más delgadas mostrarán todas una permeación constante de 3 μA pues en este caso es la película la que determina la velocidad.

2.6 Medición de espesores por ultrasonido.

Se realizó una experiencia de larga duración utilizando HCl 50% y se midió a lo largo del tiempo el espesor de la pared del cubo con un medidor de espesores por ultrasonido KRAUTKRÄMER D -METER DM-1 (digital), registrándose al mismo tiempo la corriente de permeación de hidrógeno, como se indicó en 2.4.

La técnica empleada para la medición de espesores ya fue explicada en el punto 2.2.

El espesor se determinó en 4 puntos. Los resultados obtenidos a lo largo del tiempo se encuentran en la siguiente Tabla:

Punto	t = 0hs	t = 28hs	t = 76hs	t = 100hs	t = 124hs
1	2,1	2,2	2,1	2,1	2,0
2	2,2	2,0	2,0	2,0	2,0
3	2,2	2,1	2,0	2,0	1,9
4	2,3	2,2	2,1	2,0	1,9

De la Tabla anterior se puede deducir que en esas condiciones de operación la pérdida de espesor equivaldría aproximadamente a unos 14 mm/año. este dato es comparable a datos de Tablas para distintos aceros.

Este resultado correspondió a una diferencia de potencial máxima de 4 mV, de corriente de permeación de hidrógeno.

AGRADECIMIENTO:

En los ensayos de comprobación de los electrodos, prestó una fundamental contribución el Lic. Jorge Magallanes del Laboratorio de Electroquímica, División Química Analítica.

III) CONCLUSIONES Y RESUMEN DE RESULTADOS.

- 1) El daño por hidrógeno derivado del efecto primario de corrosión química, puede constituir un grave problema adicional en instalaciones o equipos en contacto con H_2S .
- 2) Su medición o monitoreo, así como el del efecto de películas protectoras, requiere otras técnicas especiales además de las habituales para seguimiento de corrosión, basadas en determinar pérdidas de espesor de pared. Son de aplicación específica los aparatos de permeación de hidrógeno.
- 3) Se comprobó el funcionamiento correcto de un equipo electroquímico de medición continua de permeación de hidrógeno en aceros.
- 4) Como datos preliminares adicionales, del comportamiento del equipo, se comprobó, para una muestra de hierro:
 - a) Con HCl al 50% se alcanzan, después de un cierto tiempo, niveles de corriente máxima similares que con concentraciones menores.
 - b) La renovación de la capa superficial que se forma sobre la pared de hierro y del líquido corrosivo adyacente, no produce efectos detectables sobre la intensidad de corriente.
 - c) La corriente anódica aumenta con la temperatura y disminuye al bajar esta, de acuerdo a lo esperado.
 - d) La intensidad máxima de corriente con una solución saturada de H_2S , resultó mayor o igual que con la solución de HCl al 50%.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Murata, T., Sato, E., Hosoi, Y. "Hydrogen Entry Process from Hydrogen Sulfide Environment and the Related Topics". Nippon Steel Corporation.
- 2) Ikeda, A., Morita, Y. Terasaki, F., Takeyama, M. "On the Hydrogen Induced Cracking of Line Pipe Steel under wet Hydrogen Sulfide Environment". Deuxieme Congres International. L'Hydrogene Dans les Metaux. 6-11/6/77.
- 3) Miyoshi, E., Tanaka, T., Terasaki, F., Ikeda, A. "Hydrogen - Induced Cracking of Steels Under Wet Hydrogen Sulfide Environment". Journal of Eng. for Industry 1221-1230, (1976).
- 4) Hay, M.G., Dautovich, D.P., Dobson, W.P. "Electrochemical Monitoring of Carbon Steel Corrosion in Heavy Water Production". NACE - Corrosion 177 paper 181.
- 5) Devanathan, M.A.V. and Stachurski, Z. "The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium". Proc. Roy. Soc. A 270, 90, (1962).
- 6) Devanathan M.A.V., Stachurski, Z., Beck, W. "A Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Baths". Journal Electrochem. Soc. 110, (8), 886, (1963).
- 7) McBreen, J., Nanis, L., Beck, W. "A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen through Metal Membranes". Journal of the Electrochemical Soc. 113, 1218, (1966).
- 8) Devanathan, M.A.V., Stachurski, Z. "The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates". Journal Electrochem. Soc. 111, (5), 619, (1964).
- 9) Dautovich, D.P., Hay, M.G. "Characteristics of hydrogen Damage at Bruce Heavy Water Plant". Paper presented by Dr. Dautovich, Engineer - Corrosion, Metallurgy Section, Mechanical Research

Department, at the National Association of Corrosion Engineers Eastern Canada Regional Conference. "Corrosion in the Power Industry", Montreal. Sep. 27-29, (1977).

- 10) Dautovich, D., Hay, M. "Iron Sulfide Coatings to Reduce Hydrogen Damage in H_2S Environments". NACE - Corrosion 177, paper 113.
- 11) Dautovich, D.P., Hay, M.G. "Corrosion of Carbon Steel at Bruce Heavy Water Plant". Paper presented by Mr. M.G. Hay, Engineer, Metallurgy Section, Mechanical Research Department, at the National Association of Corrosion Engineers, Eastern Canada Regional Conference, "Corrosion in the Power Industry", Montreal, Sep. 27-29, (1977).
- 12) Nishimura, T., Inagaki, H., Tanimura, M. "Fissuration Par Hydrogène Dans les Aciers de Tube Pour Transportation des Gazeux Contenant H_2S ". (Hydrogen Cracking in Sour Gas Pipeline Steels). Deuxieme Congres. International. L'Hydrogene Dans les Metaux. 6-11/6/1977.
- 13) Mayer, P., Dautovich, D. "Hydrogen Permeability of Nuclear Steam Generator Tubing Alloys as a Function of Detection Side Pressure at 288°C". Ontario Hydro, Research Division Report. Report N° 77-427-K , October 5, (1977).
- 14) Tewari, P.H., Wallace, G. Campbell, A.B. "The Solubility of Iron Sulfides and their Role in Mass Transport in Girdler - Sulfide Heavy Water Plants". AECL-5960, April (1978).
- 15) Alvarez, G.M., Galvele, J.R. " Problemas de Corrosión en Plantas de Producción de Agua Pesada, Método GS". División Corrosión, Departamento Materiales, CNEA. Diciembre (1977).

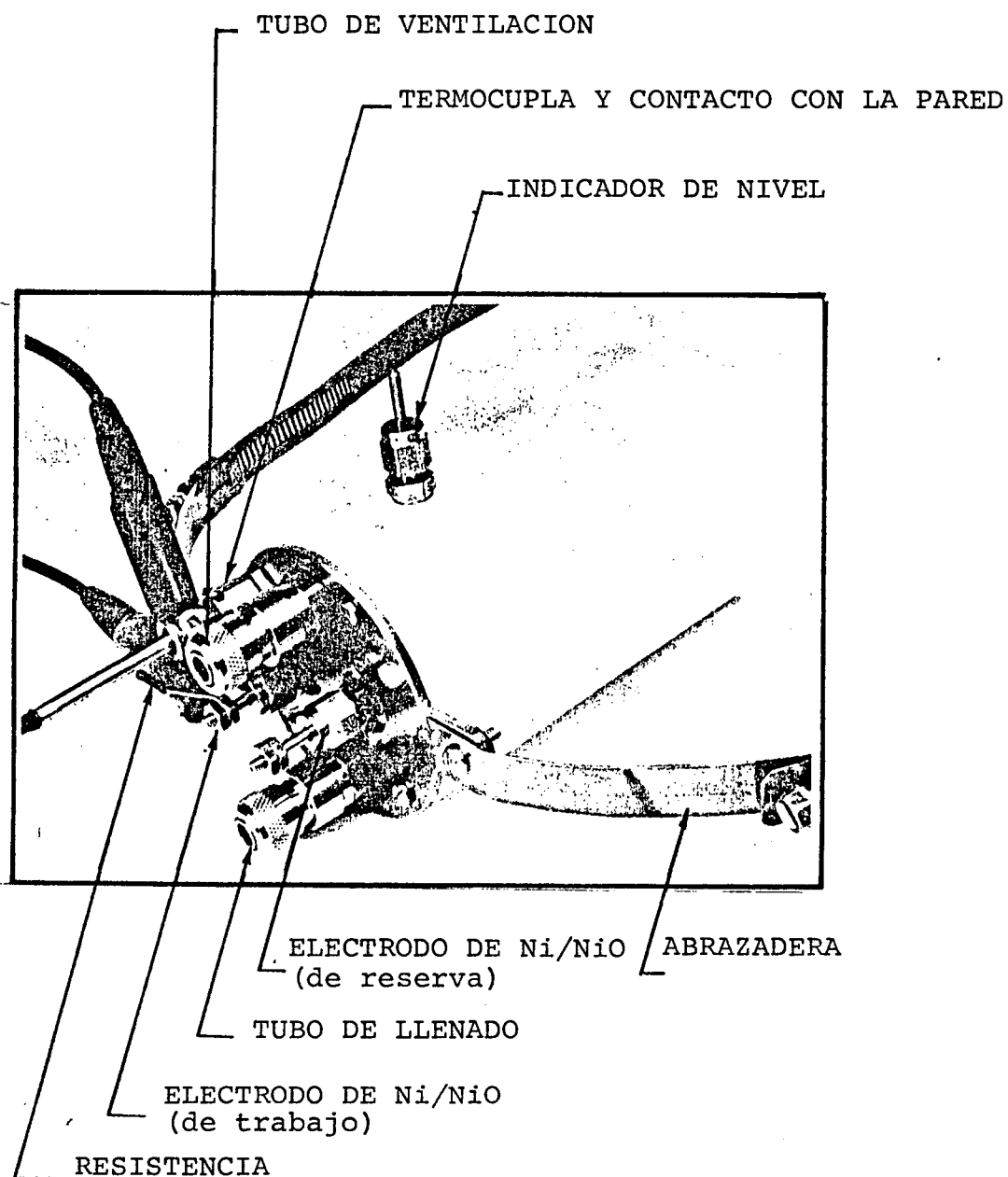


FIGURA 1

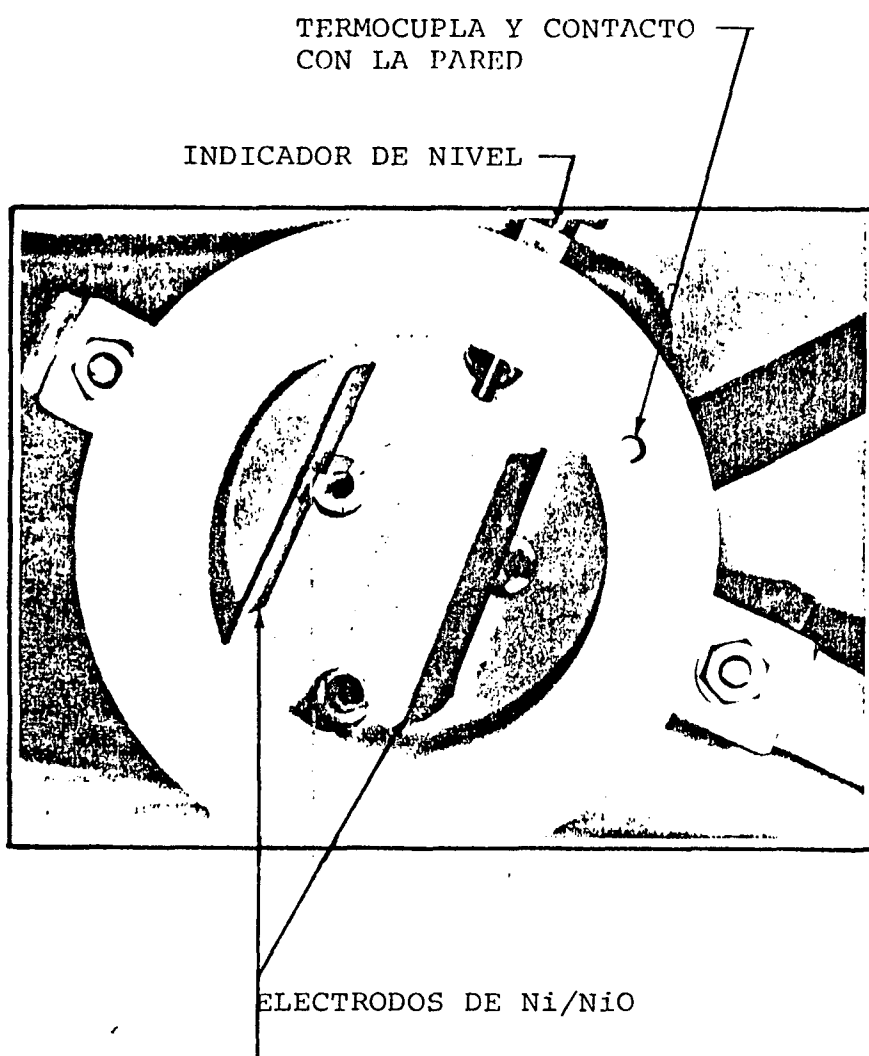
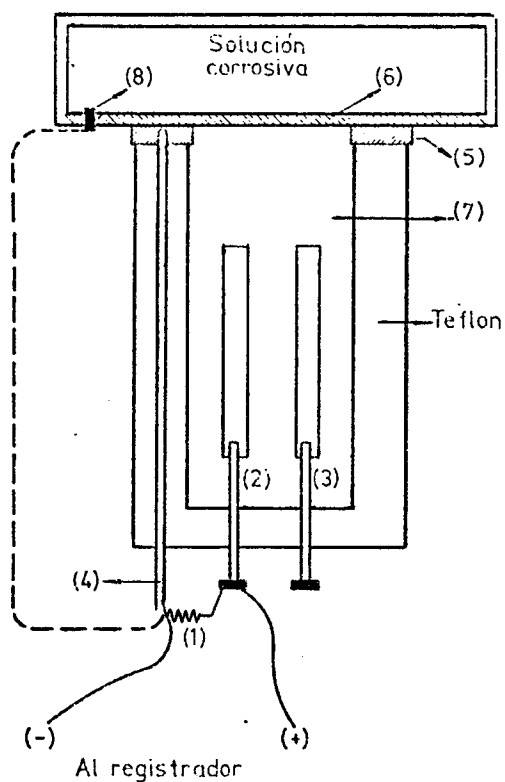
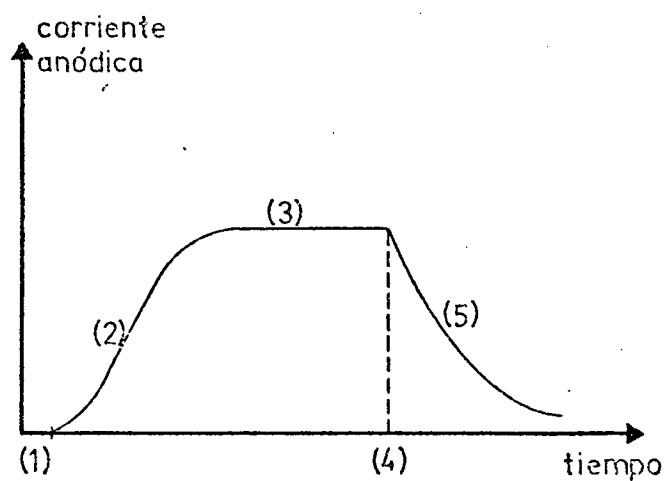


FIGURA 2



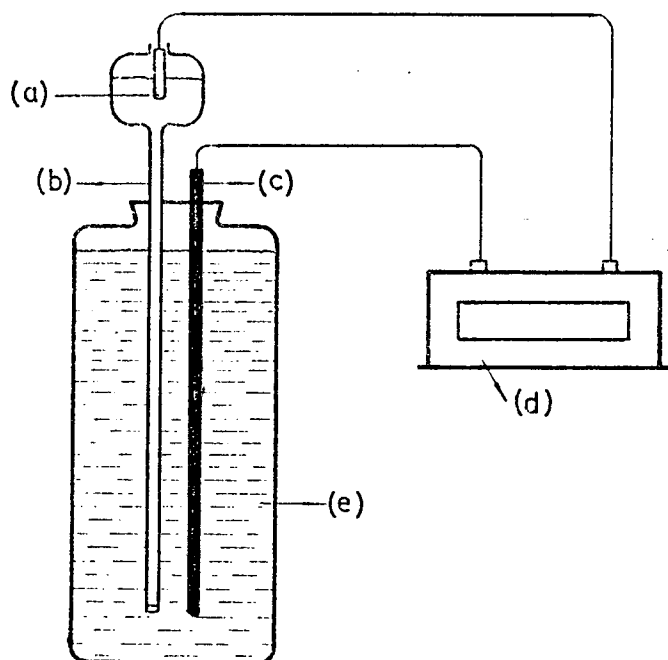
- (1) Resistencia 100 Ω
- (2) Electrodo de Ni/NiO de trabajo
- (3) Electrodo de Ni/NiO de reserva
- (4) Vaina para termocupla y contacto eléctrico con la pared metálica
- (5) Anillo de goma de silicona
- (6) Pared del recipiente de Fe
- (7) NaOH (0,1 N)
- (8) Contacto eléctrico modificado
- (—) Circuito modificado para conexión a la pared metálica

FIGURA 3



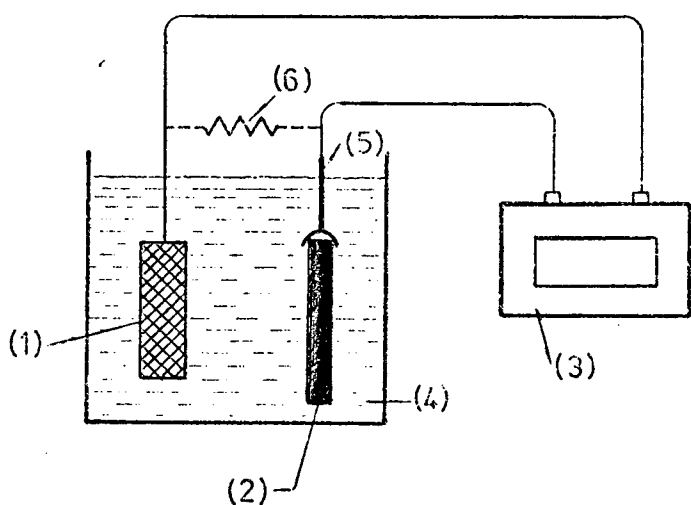
- (1) Tiempo de inducción
- (2) Aumento de la corriente por la reacción de corrosión
- (3) Estado estable
- (4) Vaciado del recipiente metálico
- (5) Descarga del electrodo

FIGURA 4



- (a) Electrodo de calomel
- (b) Puente salino (solución saturada de ClK)
- (c) Electrodo de Ni/NiO
- (d) Milivoltímetro
- (e) Solución de NaOH (0,1 N)

FIGURA 5



- (1) Barrita de acero pulida
- (2) Electrodo de Ni/NiO
- (3) Milivoltímetro
- (4) Solución de NaOH (0,1 N)
- (5) Soporte del electrodo (Ni)
- (6) Modificación intercalando una resistencia

FIGURA 6

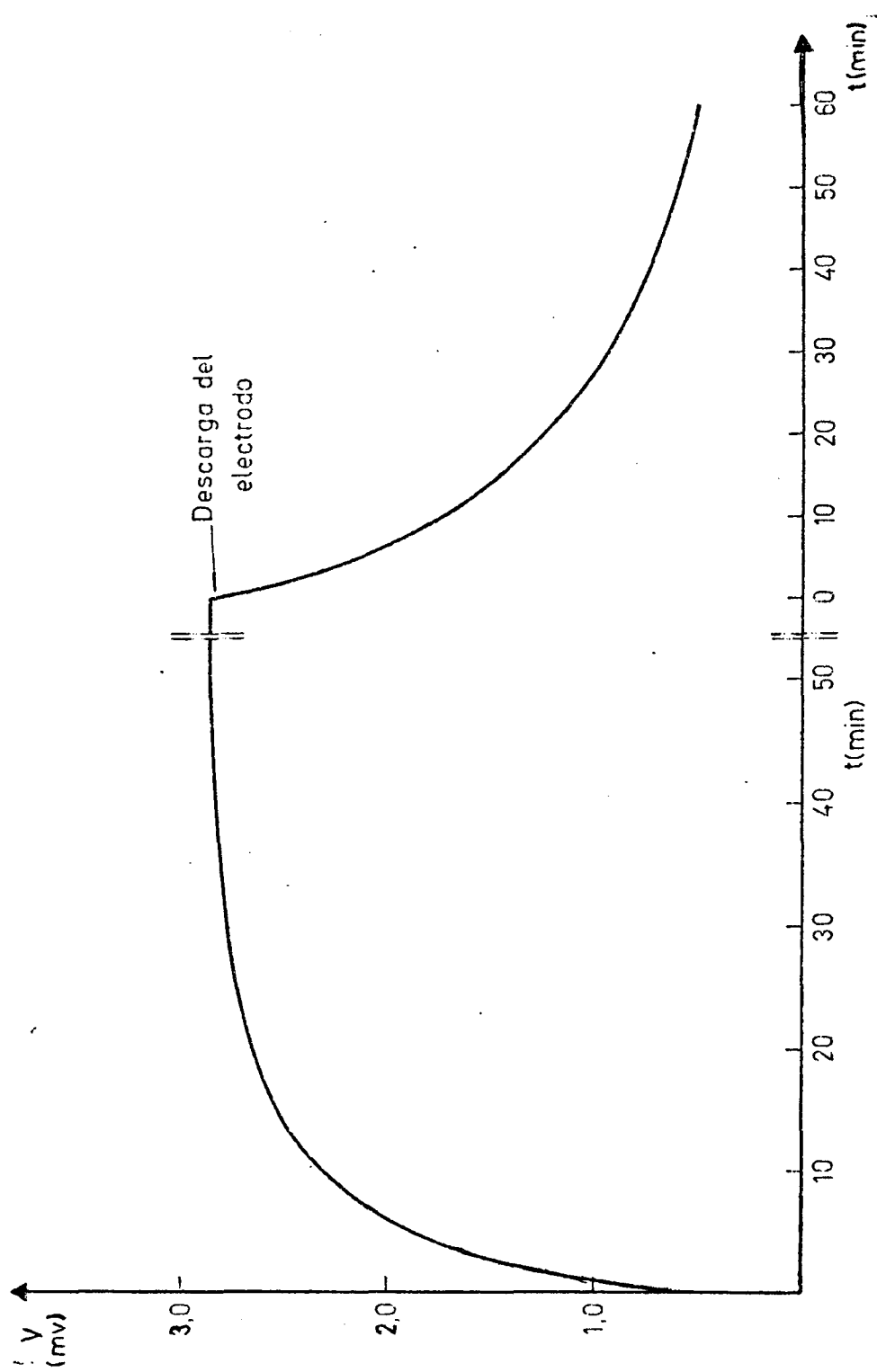


FIGURA 7

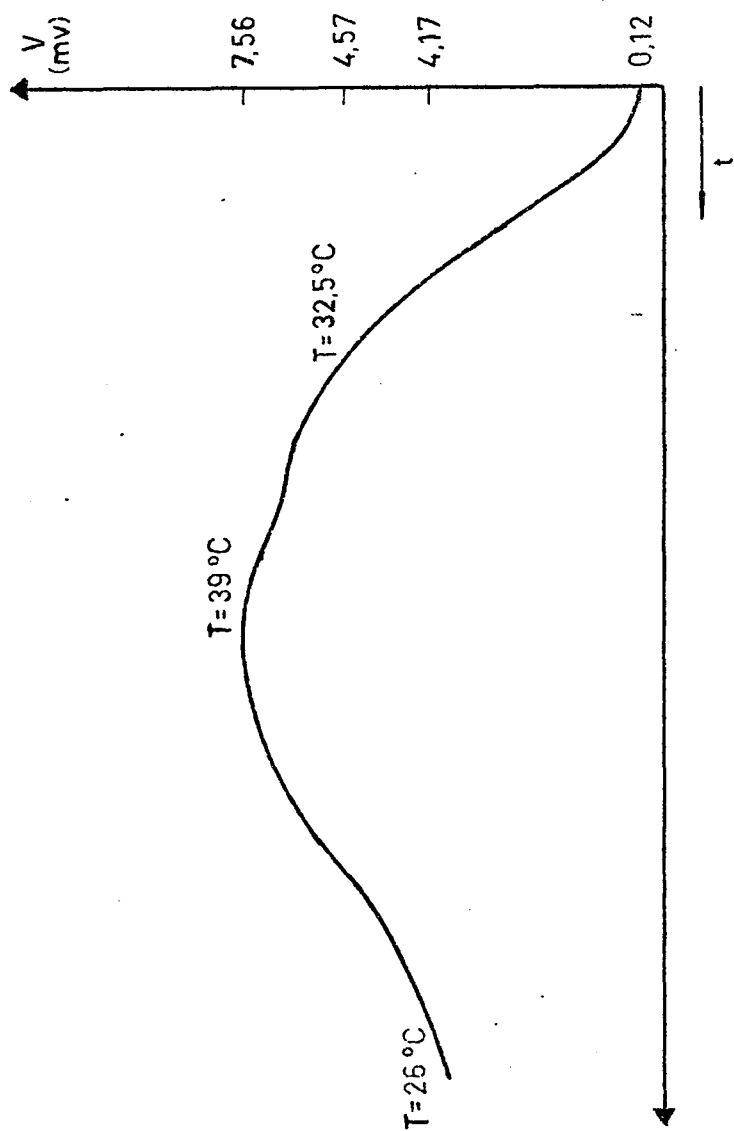


FIGURA 8

