



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

CORROSIÓN Y DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO EN UN ACERO INOXIDABLE 13Cr MODIFICADO

Francisco M. Martínez Garro

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“PROF. JORGE A. SABATO”

Corrosión y difusión del hidrógeno en un acero inoxidable 13Cr modificado(*)

por Ing. Francisco M. Martinez Garro

Directores

Dr. Liliana Lanzani

Dr. Pablo Bruzzoni

(*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología,
Mención Materiales

República Argentina

2008

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1. Características metalúrgicas de los aceros inoxidables 13Cr modificados.....	2
1.2. Comportamiento electroquímico y corrosión en los aceros 13 Cr modificados.....	4
1.2.1. Generalidades. Tipos de corrosión en aceros.....	4
1.2.2. Corrosión en aceros inoxidables 13 Cr modificados.....	7
1.3. Efectos del hidrógeno en los aceros.....	9
1.3.1. Tipos de daño por hidrógeno.....	9
1.3.2. Hidrógeno en aceros y trampas.....	11
1.3.2.1. Teoría de McNabb y Foster.....	11
1.3.2.2. Teoría de Oriani.....	13
1.3.3. Técnica de permeación de hidrógeno con detección electroquímica.....	15
1.3.4. Método de cálculo del coeficiente de difusión a partir de los transitorios de permeación de hidrógeno.....	17
1.3.5. Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros 13 Cr modificados.....	18
1.3.6. Modelos teóricos de difusión.....	21
1.3.6.1. Predicción de transitorios mediante la teoría de equilibrio localizado.....	24
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	27
2.1 Materiales utilizados, tratamientos térmicos y tratamientos de la superficie.....	27
2.1.1. Material utilizado	27
2.1.2. Tratamiento térmico.....	27
2.1.3. Electropulido.....	27
2.1.4. Método de electrodeposición de Paladio sobre acero.....	27
2.2. Ensayos de corrosión.....	28
2.3. Ensayos de permeación de hidrógeno.....	30
2.3.1. Ensayos de permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa.....	30
2.3.2. Ensayos de permeación de hidrógeno con carga catódica.....	31
3. RESULTADOS.....	33
3.1 Ensayos de corrosión.....	33
3.1.1 Comportamiento anódico a 25°C.....	33
3.1.1.1 Soluciones no tamponadas de: H ₂ SO ₄ 0,5M (pH 0,47) y 0,09M (pH 1,24); Na ₂ SO ₄ 0,1 M y NaCl 5% en peso ajustadas a pH 3 y 3,5.....	33
3.1.1.2 Soluciones de NaCl y Na ₂ SO ₄ tamponadas a pH 3 y 3,5 con AcONa - AcOH.....	36
3.1.2. Comportamiento catódico a 25°C.....	42
3.1.2.1 Soluciones no tamponadas de Na ₂ SO ₄ 0,1M y NaCl 5% en peso ajustadas a pH 3 y 3,5.....	42
3.1.2.2 Soluciones de AcONa - AcOH tamponadas a pH 3 y 3,5.....	43
3.1.3 Comportamiento anódico a 70°C.....	47
3.1.3.1 Curvas de polarización en soluciones tamponadas de AcONa 0,4% -AcOH - pH 3.....	47
3.1.3.2 Ensayos a potencial constante en AcONa 0,4% - AcOH - NaCl 5%- pH 3.....	49

3.2. Ensayos de permeación.....	52
3.2.1 Resultados de permeación de hidrógeno con carga gaseosa.....	52
3.2.2. Resultados de permeación de hidrógeno con carga catódica.....	55
3.2.2.1 Reseña sobre el comportamiento catódico del acero 13Cr modificado en las soluciones A y B.....	55
3.2.2.2. Descripción de los transitorios de permeación con carga catódica.....	56
3.2.2.3. Transitorios de permeación anómalos.....	61
3.2.2.4. Influencia del potencial en los transitorios de permeación y decaimiento...	62
3.2.2.5. Coeficientes de difusión aparente a partir los transitorios de permeación con carga catódica.....	65
4. DISCUSIÓN.....	69
4.1 Ensayos de corrosión.....	69
4.1.1 Comportamiento anódico a 25°C.....	69
4.1.1.1 Soluciones no tamponadas de: H ₂ SO ₄ 0,5M (pH 0,47) y H ₂ SO ₄ 0,09M (pH 1,24); Na ₂ SO ₄ 0,1M ajustadas a pH 3 y 3,5 y soluciones de Na ₂ SO ₄ – AcONa – AcOH tamponadas a pH 3 y pH 3,5.....	69
4.1.1.2 Soluciones de NaCl 5% en peso a pH 3 y 3,5 y soluciones de NaCl 5% en peso + AcONa + AcOH a pH 3 y 3,5.....	72
4.1.2 Comportamiento catódico a 25°C.....	77
4.1.3 Comportamiento anódico a 70°C.....	85
4.1.3.1. Curvas de polarización en soluciones tamponadas de AcONa 0,4% - AcOH - pH 3.....	85
4.2. Ensayos de permeación de hidrógeno.....	89
4.2.1 Ensayos de permeación con carga gaseosa.....	89
4.2.2 Ensayos de permeación con carga catódica.....	92
4.2.3 Transitorios de difusión simulados.....	106
4.2.3.1 Dependencia del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno en los transitorios simulados.....	116
CONCLUSIONES.....	123
TRABAJO A FUTURO.....	125

Agradecimientos:

- A mis directores, Pablo y Liliana, por la dedicación, paciencia y generosidad
- A mis amigos de la maestría, Carolina, Agustina, Laura y Luis por su amistad y compañía
- Al grupo de Mecánica de Fractura-C.N.E.A., por ayudarme en la conclusión de mi tesis
- A mi familia

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables martensíticos 13 Cr convencionales son preferidos frente a los aceros al carbono con inhibidores como material a utilizar en las cañerías de conducción de petróleo y gas, tanto por su buenas propiedades mecánicas, como por su resistencia a la corrosión y relativo bajo costo. Son empleados con éxito hasta temperaturas cercanas a los 125°C, para conducción de crudos no agrios (con bajas concentraciones de H₂S). Sin embargo, el delicado balance en su composición química y alto contenido de carbono, típicamente 0,14% (AISI 410), no permite obtener soldaduras satisfactorias, limitando su uso en estas aplicaciones [1].

Con el desarrollo de las nuevas familias de aceros 13 Cr, denominadas aceros 13 Cr modificados: inoxidables soft martensíticos y supermartensíticos (aceros 13 Cr modificados, con contenidos de carbono de 0,05% y 0,005% respectivamente), se ha mejorado notablemente la soldabilidad de estos aceros. Además de la reducción en el porcentaje de carbono, se incrementa el contenido de níquel (4-6%) para expandir el campo austenítico y facilitar el temple de la aleación. También se incorpora Mo (0,5-2%) en el balance composicional, para mejorar la resistencia al ataque localizado, tornándolos aptos para el servicio.

Las fallas que experimentan los aceros 13 Cr modificados en servicio están relacionadas con los distintos tipos de corrosión (corrosión generalizada, picado y corrosión bajo tensiones) y con el daño por hidrógeno, siendo ambos fenómenos interdependientes. En efecto, los proceso de corrosión además de la degradación directa que producen, facilitan la entrada de hidrógeno en el material. Otra potencial vía para la entrada de hidrógeno es la protección catódica. El hidrógeno incorporado en el material produce a su vez un marcado deterioro de las propiedades mecánicas del acero. Este fenómeno es conocido como daño por hidrógeno (DPH) y puede ocasionar fallas en servicio, por lo que debe ser prevenido.

A fin de lograr una protección adecuada de las líneas de transporte de crudos, la superficie externa se encuentra protegida catódicamente [1], constituyendo una potencial vía para la entrada de hidrógeno en el acero.

Para evaluar la resistencia de los aceros convencionales a los agentes agresivos se han desarrollado métodos estándar de ensayo en soluciones acuosas que contienen NaCl, acetato de sodio y ácido acético (NACE 0177-96, EFC17 guidelines). Estos medios pretenden simular y acelerar los procesos de corrosión y daño por hidrógeno que experimentará el material en servicio.

El objetivo de este trabajo es contribuir al análisis sobre la aplicabilidad de estas normas para evaluar la resistencia a la corrosión y al daño por hidrógeno de los aceros 13 Cr modificados.

En los apartados siguientes se realizará una descripción de la metalurgia de los aceros 13 Cr modificados. A su vez, se presenta una reseña sobre los tipos de corrosión

observados habitualmente en los aceros, y posteriormente, una revisión detallada de la bibliografía sobre corrosión en los aceros 13 Cr modificados.

Posteriormente, se describen los distintos tipos de daño por hidrógeno en aceros, la difusión y el fenómeno de atrapamiento de hidrógeno. Luego, se presentarán los antecedentes existentes en la literatura sobre difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros 13 Cr modificados.

1. Características metalúrgicas de los aceros inoxidables 13Cr modificados

Son aceros que endurecen por transformación martensítica al aire, desde la temperatura de austenización. Ofrecen una buena combinación de propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión hasta los 590°C. Las aplicaciones incluyen: turbinas de gas y vapor, válvulas de vapor, bulonería y ejes de bombas, que requieren resistencia mecánica a temperaturas hasta los 540°C. En comparación con los aceros inoxidables ferríticos tienen una resistencia a la corrosión/oxidación menor, pero permiten mayores sollicitaciones mecánicas a alta temperatura. Estos aceros son utilizados en la condición de templados y revenidos. En la condición de recocido presentan una estructura ferrítica y de carburos esferoidizados. Para una adecuada estabilidad térmica durante el servicio a alta temperatura, estos aceros deben ser revenidos a una temperatura entre 110°C y 165°C por arriba de la establecida para el servicio.

La composición química de los aceros inoxidables martensíticos se encuentra cuidadosamente balanceada, a fin de lograr mediante tratamiento térmico la dureza y resistencia mecánica específica. En vista de esto, las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión dependerán de los tratamientos térmicos realizados sobre los componentes que prestarán servicio. En la figura 1 se muestra el campo austenítico del diagrama metaestable Fe-Cr, para facilitar a la vez la visualización de las distintas fases presentes en el acero. Como ya fue mencionado más arriba, en los aceros 13 Cr modificados se incorpora Ni (4 - 6%) para ampliar el campo austenítico. El contenido de C se reduce (0,05%) mejorando la soldabilidad, y se agrega Mo (2%).

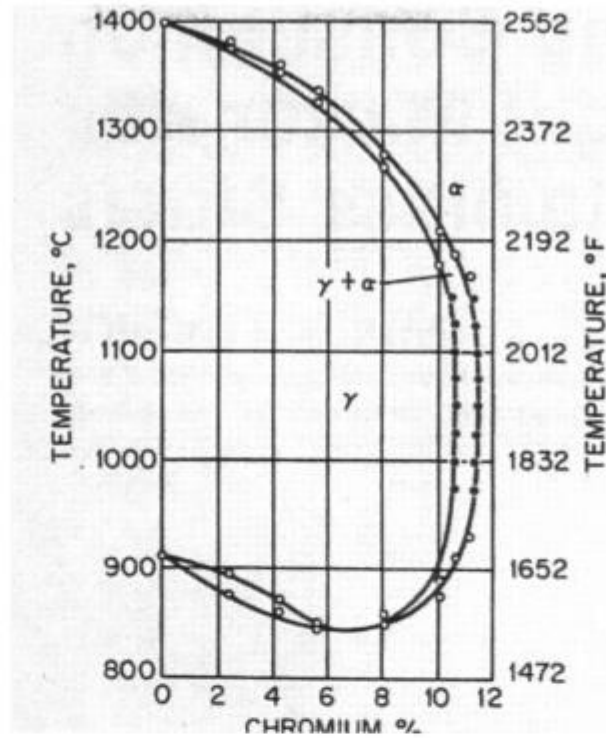


Fig. 1: extremo del diagrama Fe-Cr rico en Fe con un contenido de 0,004 %C y 0,002 % de N [2].

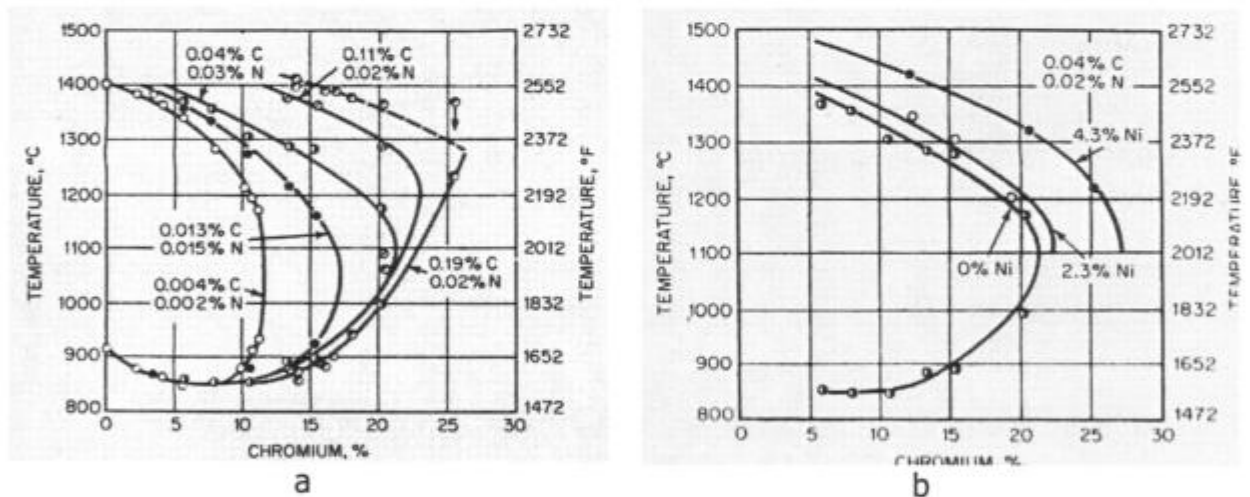


Fig. 2: Influencia del C (a) y Ni (b) sobre el campo austenítico [2].

Estos aceros solidifican como cristales de ferrita δ . Cerca de 1300°C la ferrita δ transforma en austenita (fase γ). La transformación total tendrá lugar solo si los porcentajes de C y Cr presentes en el acero son correctamente ajustados. Sin embargo, a pesar de un correcto balance, la transformación puede resultar incompleta, debida a la segregación durante la solidificación (originando la formación de ferrita δ que permanece estable durante el enfriamiento) o por una elevada velocidad de enfriamiento. En la soldadura de estos aceros, es fundamental disminuir el contenido de ferrita δ debido a su baja tenacidad [3].

Aleantes como el C y el Ni amplían el campo austenítico. En la Fig. 2 (a) y (b) se muestra la influencia del C y Ni sobre el lazo austenítico, respectivamente. Con las usuales velocidades de enfriamiento que experimentan los materiales en la operación de soldadura eléctrica, o con un tratamiento térmico de temple, la austenita no transforma en ferrita y carburos, sino en martensita dentro del rango comprendido entre las temperaturas M_s y M_f , correspondientes a la temperatura de inicio y finalización de la transformación, aproximadamente entre los 330°C y 110°C.

La estructura de temple de los aceros 13Cr se compone de una matriz martensítica, carburos que no han sido disueltos durante la austenización o que han precipitado durante el enfriamiento, ferrita δ en el caso de que la temperatura de austenización haya sido muy alta y se haya ingresado en el campo bifásico, y austenita retenida. Por lo tanto, con el objetivo de mantener un adecuado balance entre resistencia mecánica, tenacidad y resistencia a la corrosión se realiza un tratamiento térmico de revenido, posterior al temple.

Esta familia de aceros se caracteriza por ser susceptible a SSC (*sulfide stress cracking*) en medios con H_2S . Para evitarlo se debe llevar a cabo un recocido de solubilización y temple seguido de un doble revenido. En un recocido de solubilización se calienta en el campo austenítico entre 950°C y 1050°C. El objetivo del tratamiento es la homogeneización de la microestructura. El enfriamiento al aire que sigue al recocido alcanza para lograr el temple y producir martensita. Para el doble revenido las temperaturas de tratamiento típicas son: 670°C en el primer tratamiento y 600°C en el segundo tratamiento

1.2. Comportamiento electroquímico y corrosión en los aceros 13 Cr modificados.

1.2.1. Generalidades. Tipos de corrosión en aceros

En los aceros la corrosión se manifiesta como un ataque químico o electroquímico por parte de fluidos, ya sea en estado líquido o gaseoso. El grado de degradación de las propiedades del material dependerá del medio en el que presta servicio y de la temperatura [4].

La morfología del ataque y el medio en el que se desarrolla caracteriza las distintas formas de corrosión. El poder identificar el tipo de corrosión es útil para entender las causas que la originan y poder prevenirla.

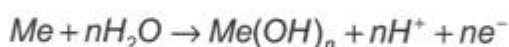
Si el metal reacciona con un medio no iónico, la corrosión es química; mientras que aquella que se produce con un transporte simultáneo de electricidad en un electrolito se define como electroquímica [4].

Según la forma del ataque, la corrosión se clasifica en los siguientes tipos:

- *Corrosión uniforme o generalizada*: el ataque se extiende de manera homogénea sobre toda la superficie metálica. Una forma de cuantificar el avance del fenómeno es evaluando la pérdida de peso y disminución del espesor.

- *Corrosión por picado*: se presenta en aquellos metales que se pasivan. Las condiciones experimentales y las propiedades del material son factores críticos en el picado: potencial eléctrico, composición química del material, concentración de las especies en el electrolito y la temperatura son variables que influyen directamente en el crecimiento de las picaduras. La ruptura de la pasividad se produce por encima de un determinado potencial, llamado potencial de picado (E_p). Por debajo de este potencial las picaduras no son estables. El potencial de repasivación (E_{rp}) es otro potencial característico, siendo $E_{rp} < E_p$. Este potencial permite relacionar el fenómeno de picado con el de corrosión por rendijas. Al reducir el potencial aplicado E desde $E > E_p$, las picaduras existentes dejan de crecer y se repasivan a $E < E_{rp}$.

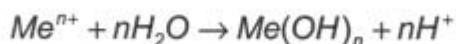
Al estudiar los procesos de transporte iónico, así como los equilibrios de hidrólisis dentro de una picadura, siendo x la profundidad de la picadura e i la densidad de corriente dentro de ésta, existe un valor característico del producto $x \cdot i$ por encima del cual se produce la ruptura de la pasividad. Las características de la película pasiva son de naturaleza secundaria en el picado [6]. El mecanismo de acidificación localizada, uno de los mecanismos aceptados para la explicación del fenómeno de picado, puede resumirse en los siguientes pasos: Durante la formación de la película pasiva ocurre la siguiente reacción:



Esta reacción conduce a la acidificación localizada. La presencia de defectos en la película pasiva o inclusiones puede dar lugar a la acumulación de protones iniciando una picadura. Dentro de la picadura el metal pasa a la solución de acuerdo a la reacción:



Al reaccionar los iones metálicos con el agua del medio corrosivo alcanzan el equilibrio de acuerdo a la siguiente reacción



Si el medio contiene sales de un ácido débil, los protones producidos se consumirán y no habrá modificación importante del pH. Por otro lado, si el medio contiene solamente aniones de un ácido fuerte, éstos no captan protones, y de acuerdo con las reacciones anteriores se obtendrá como resultado la acumulación de H^+ , generando una picadura de crecimiento sostenido.

- *Corrosión por rendijas*: es una variación de la corrosión por picado, y se presenta en zonas donde la renovación del medio corrosivo se encuentra restringida. La presencia de aberturas estrechas o de espacios entre dos componentes metálicos, o entre uno metálico y uno no metálico, y que contienen un líquido corrosivo, da lugar a un ataque

localizado que se suele denominar corrosión en rendijas. Este ataque está asociado a la presencia de pequeños volúmenes de solución estanca, acumulada en agujeros, depósitos superficiales, etc. Al comparar los procesos de transporte iónico en el picado y en la corrosión en rendijas, la única diferencia radica en el camino de difusión. A igualdad del producto $x \cdot i$ crítico, al ser mayor el camino de difusión x en una rendija, la corriente necesaria para mantener la acidificación localizada en ésta es varios órdenes de magnitud menor que en una picadura. Wilde y Williams [5] relacionaron la susceptibilidad a la corrosión por rendijas con la histéresis que presenta una curva de polarización anódica potenciocinética cíclica. A mayor diferencia entre E_{rp} y E_p , mayor susceptibilidad a la corrosión por rendijas.

- *Corrosión intergranular:* se presenta en los bordes de grano. En los aceros inoxidables, como consecuencia de la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano se produce una disminución en las zonas adyacentes del nivel de Cr en solución sólida, generándose así regiones de menor resistencia a la corrosión sobre las que se localiza el ataque. Se debe tener en cuenta que el contenido de carbono en la aleación desempeña un rol fundamental. Para evitar la sensitización o precipitación de carburos de Cr, se agregan en el balance químico de la aleación elementos como Nb o Ti, que forman carburos a temperaturas superiores a la de precipitación de los carburos de Cr. De esta manera, los carburos de Nb y Ti se formarán primero y así al enfriar luego del ciclo térmico aplicado, el contenido de C será menor que el requerido para formar carburos de Cr, evitando de esta forma la descromización en las zonas adyacentes a los bordes de grano.

- *Corrosión bajo tensión:* requiere la presencia simultánea de un medio corrosivo y tensiones de tracción. Se generan así fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares, y producen la falla del componente. Es requisito la existencia de tensiones de tracción, que pueden estar presentes por sollicitaciones externas o por tensiones internas originadas durante la soldadura o el proceso de conformado, como así también es requisito la presencia de un medio agresivo en contacto con el metal.

- *Transpasividad:* a potenciales suficientemente anódicos, la estabilidad de la película pasiva se ve afectada por la disolución de la misma. Este fenómeno ha sido atribuido en los aceros inoxidables, a que el cromo presente en forma de óxido de Cr(III) en la película pasiva se oxida a Cr(VI) formando aniones solubles del tipo cromato o dicromato [7]. No existe un potencial característico de transpasividad como lo es en el caso del picado, sino que existe un intervalo de potencial en el que la película pasiva se torna gradualmente inestable. La disolución del metal y la reacción de evolución de oxígeno desde la superficie de la probeta ocurren simultáneamente, en distintos puntos de la muestra. Bajo estas condiciones, la superficie aparece atacada, revelando las regiones que presentaron transpasividad. Al aumentar la densidad de corriente, mayor es el grado de despasivación de la superficie y la disolución del metal se incrementa, pasando a un segundo plano la reacción de evolución de oxígeno. En algunos casos, la disolución metálica se incrementa de manera tal que excede el valor de la corriente límite de disolución de los iones metálicos, precipitando sobre la superficie de la probeta una sal, que finalmente lleva a un incremento del potencial anódico y una disolución no selectiva del metal, generando una superficie brillante (electropulido).

1.2.2. Corrosión en aceros inoxidables 13 Cr modificados

En la literatura se encuentran trabajos en los que se ha estudiado el comportamiento electroquímico y frente a la corrosión de los aceros 13 Cr. El comportamiento frente a la corrosión en determinados medios depende fuertemente del pH, fundamentalmente en la interfase metal/solución. El ataque localizado se verá favorecido en aquellas regiones en las que concurren variaciones localizadas del pH y de la topografía superficial. Para los ensayos estándar realizados en laboratorio se utilizan por lo general soluciones tamponadas, para tener control del pH. La disminución del pH es significativa cuando la superficie del material no está pasiva, con velocidades de disolución del metal elevadas. Al formarse la película pasiva, el valor en la interfase metal/solución tiende a disminuir, pero dependerá de la densidad de corriente pasiva [1]. La razón fundamental de la utilización de soluciones buffer para los ensayos de laboratorio radica fundamentalmente en lograr que el pH tenga el mismo valor tanto en el seno de la solución como en la interfase metal/solución.

Existen controversias respecto de la concentración del acetato de sodio en el buffer ácido acético/acetato de sodio para los ensayos de corrosión en aceros 13 Cr modificados con burbujeo de H_2S , específicamente para ensayos de fisuración asistida por sulfuro de hidrógeno [1]. En las primeras ediciones de las normas European Federation of Corrosion (EFC) se recomienda el uso de concentraciones de 4 g/L, utilizando HCl para el ajuste del pH de la solución.

Amaya y Ueda [8] evaluaron el efecto de la concentración de acetato de sodio sobre el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables 13 Cr supermartensíticos. Utilizaron soluciones 5 % peso en peso de NaCl con dos concentraciones de acetato de sodio: 0,4 y 4 g/L (0,04% en peso y 0,4% en peso respectivamente, o bien $4,9 \times 10^{-3}$ M y $4,9 \times 10^{-2}$ M). El pH fue ajustado a un valor de 3,5 con ácido acético. En solución desaireada el potencial de corrosión fue de $-0,365 V_{ECS}$ para ambas concentraciones de acetato. Posteriormente se burbujeó en la solución CO_2 con 1% de H_2S , sin observarse cambios en el potencial de corrosión para la concentración más baja de acetato. Para la concentración más alta observaron que el potencial de corrosión disminuía a $-0,590 V_{ECS}$, tornándose opaca la superficie de la probeta, indicando que el material se encuentra en un estado activo.

A partir de los resultados obtenidos por Amaya y Ueda [8], la composición de la solución propuesta en EFC 17 guidelines para ensayos de aceros 13 Cr fue revisada. Turnbull y Griffiths [1] utilizaron el buffer acetato de sodio/ácido acético con las mismas concentraciones de acetato de sodio usadas por Amaya y Ueda. Turnbull y Griffiths no encontraron evidencias de que la concentración de acetato de sodio afecte el comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado en esas soluciones. El único efecto de la concentración de acetato de sodio es modificar el poder regulador del pH de la solución. Para 0,4 y 4 g/L de acetato, el acero permanece pasivo y el potencial de corrosión a circuito abierto varía entre $-0,450$ y $-0,480 V_{ECS}$ bajo burbujeo con nitrógeno. El posterior burbujeo de una mezcla gaseosa de H_2S al 1% en CO_2 produce para ambas concentraciones de acetato una disminución en el potencial a circuito

abierto a $-0,6 V_{ECS}$. Luego de un período de tiempo a este potencial, la superficie del acero 13 Cr modificado se ennegrece, lo que sugiere corrosión generalizada. Como consecuencia de este trabajo, los autores no ven una razón para reducir la concentración de acetato en la solución de la norma EFC.

Pletcher y col. [9] realizaron ensayos en soluciones de NaCl 3% (en peso) con concentraciones variables de acetato de sodio, saturadas con CO_2 . En dicho trabajo se observó una corriente límite para el desprendimiento de hidrógeno que varía con la concentración de ácido acético. Esta corriente límite se atribuyó al transporte de protones desde el seno del electrolito hasta la superficie del electrodo via difusión del ácido acético. Este proceso fue llamado por los autores "reducción del ácido acético". Este proceso da lugar a un incremento de la velocidad de evolución de hidrógeno, de acuerdo a la reacción $AcOH + 2e^- \rightarrow AcO^- + H_2$. Esta hipótesis fue confirmada mediante experimentos de voltametría con electrodo de disco rotatorio. El pH de la solución se incrementó de 4 a 5,7 con el aumento de la concentración de acetato de sodio. El potencial de corrosión depende del pH de la solución, pero es independiente de las concentraciones de ácido acético y acetato de sodio. A potenciales catódicos respecto del potencial de corrosión, se produce la reducción del ácido acético, en el rango $-0,800/-0,900 V_{ECS}$. La reacción de reducción del ácido acético está controlada por difusión, y es sensible a la velocidad de agitación de la solución. La película pasiva formada sobre la superficie de la probeta impide la disolución del metal, pero no afecta la evolución del hidrógeno. Algunas de las probetas ensayadas fueron polarizadas a $-0,400 V_{ECS}$ (potencial dentro del intervalo de pasividad) durante períodos variables, en pos de generar una película pasiva sobre la superficie. Después de este tratamiento, no se observaron cambios en la densidad de corriente correspondiente a la reducción del ácido acético.

Bilmes y col. [10] estudiaron la influencia de la microestructura sobre el potencial de picado en probetas de metal de soldadura de aceros 13Cr modificado. La solución empleada para los estudios electroquímicos fue $0,05 M K_2SO_4 + 0,04 M NaCl$ a pH 4,1. Tanto el potencial de picado como el de repasivación se desplazan a valores más nobles al aumentar el contenido de austenita retenida en la microestructura. La resistencia al picado del acero es mejorada por la cantidad de austenita retenida, y afectada negativamente por el tamaño y cantidad de carburos presentes. La interfase carburos/matriz constituye un sitio preferencial para la nucleación de picaduras. Realizando un tratamiento térmico de doble revenido ($670^\circ C$ 2 h + $600^\circ C$ 8 h), la cantidad de austenita presente es mayor y su distribución más homogénea, lográndose de esta manera la menor susceptibilidad al picado. Con un revenido subcrítico a $550^\circ C$ el porcentaje de austenita presente en la microestructura es bajo (4,8% en volumen), con una gran cantidad de carburos precipitados, del tipo $M_2(C, N)$, resultando una menor resistencia al picado.

Hasta aquí se ha presentado una somera descripción de los trabajos realizados por los distintos autores sobre la corrosión de los aceros 13 Cr modificados. En los apartados siguientes se describirá la difusión del hidrógeno en los aceros, su efecto en las propiedades del material y la técnica de permeación con detección electroquímica.

1.3. Efectos del hidrógeno en los aceros

El hidrógeno es capaz de ingresar en forma atómica, como soluto intersticial en aleaciones de base hierro. Dentro de la fase metálica interactúa de diversas maneras, difundiendo, alojándose en las llamadas "trampas", o inclusive causando un deterioro en el comportamiento mecánico del material ("daño por hidrógeno"). En las secciones siguientes se hará una reseña sobre estos fenómenos, para los aceros en general y para los aceros 13Cr modificados en particular.

1.3.1. Tipos de daño por hidrógeno

El daño por hidrógeno en los aceros se divide en dos grandes grupos, de acuerdo a si el que lo produce es el hidrógeno combinado, esto es, por la formación de metano (llamado también *ataque por hidrógeno*); o por hidrógeno molecular (*ampollado*); mientras que el daño producido por el hidrógeno en solución sólida se lo conoce como *fragilización por hidrógeno*.

Ataque por hidrógeno

Este tipo de daño se produce en presencia de hidrógeno gaseoso, bajo condiciones de presión y temperaturas elevadas, por encima de 200°C. Como consecuencia de las condiciones mencionadas anteriormente, los aceros sufren una descarburización, seguida por la formación de moléculas de metano, que al no poder difundir se alojan en los bordes de grano y producen fisuración intergranular.

Las reacciones que se producen son las siguientes:

- a. $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$
- b. $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

La resistencia mecánica del acero disminuye considerablemente como consecuencia de la reacción "a" (descarburización), pero a la vez se produce un aumento de la ductilidad. Respecto a la reacción "b", formación de metano, la resistencia mecánica y la ductilidad disminuyen.

Ampollado o fisuración inducida por hidrógeno

Se presenta frecuentemente en los aceros de baja resistencia mecánica (tensión de fluencia $\sigma_{0.2} \leq 600$ MPa) que trabajan sometidos a un medio que promueve una entrada energética de hidrógeno en el material.

La Fisuración Inducida por Hidrógeno se produce cuando parte del hidrógeno generado en la superficie del material, consecuencia de una reacción de corrosión, penetra y difunde como soluto intersticial en forma atómica. El hidrógeno eventualmente queda atrapado en las interfases inclusión-matriz donde se recombina en forma molecular alcanzando presiones suficientemente altas como para producir ampollas o aún fisuras en ausencia de tensiones.

Entre las inclusiones que se han reconocido como perjudiciales se encuentran los sulfuros de Mn, cadenas de alúmina, y racimos de óxidos. El hecho de que una inclusión promueva o no el inicio de una fisura depende de distintos parámetros entre los cuales podemos citar la forma (cuanto más alargadas más perjudiciales), la coherencia con la matriz, etc.

También se ha observado que las fisuras encuentran un camino de propagación más fácil en bandas con dureza superior a los 300 Hv, asociadas a la segregación de P, Mn y Si en aceros con un contenido de C entre 0,05 y 0,15 %. La segregación de estos elementos provoca la formación de estructuras aciculares (bainita-martensita) conduciendo a una disminución de la resistencia del acero al amollado. Cuanto mayor sea la dureza de las bandas más fácil será la propagación de las fisuras.

Fragilización por hidrógeno

Este fenómeno se manifiesta bajo la acción de tensiones constantes, crecientes o cíclicas. La rotura puede aparecer después de un cierto tiempo que el hidrógeno se haya introducido en el material y para valores de tensiones inferiores al límite de elasticidad del material. Este fenómeno suele ocurrir en aceros de alta resistencia mecánica y a temperatura próxima a la ambiente. Se manifiesta por una marcada reducción de la ductilidad del material: se reduce la elongación en la ruptura y la superficie de fractura presenta un cambio de modo dúctil a modo frágil debido a la presencia de hidrógeno. La fragilización por el hidrógeno en los aceros está estrechamente vinculada a su microestructura, y esta varía dentro de un amplio rango. Las estructuras de temple son las más sensibles, las estructuras ferríticas medianamente sensibles y las austeníticas poco sensibles. En los cordones de soldadura de los aceros inoxidables austeníticos es necesario, en lo posible, minimizar el contenido de ferrita δ pues ella incrementa la susceptibilidad del acero a la fragilización por hidrógeno. El fenómeno de rotura diferida es muy sensible a las tensiones existentes, internas y aplicadas. Por lo tanto, es necesario evitar deformaciones localizadas y eliminar tensiones residuales mediante recocidos o tratamientos de relevamiento de tensiones. Las concentraciones de tensiones y los efectos de entalla deben estar totalmente excluidos en las piezas a utilizar en medios hidrogenados.

1.3.2. Hidrógeno en aceros y trampas

Los valores del coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro o aceros de baja aleación a alta temperatura, determinados por distintas técnicas experimentales,

muestran en general una buena coincidencia. Extrapolando los valores obtenidos a alta temperatura a próximas a la ambiente, se esperaría medir un coeficiente de difusión del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

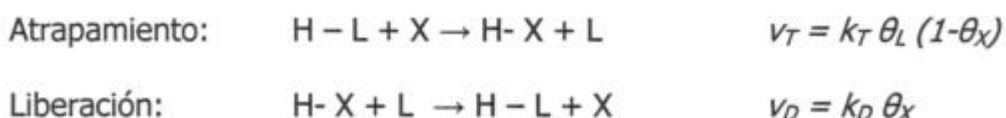
Sin embargo, cuando se estudia el comportamiento de hidrógeno en hierro o aceros de baja aleación a temperatura ambiente, por ejemplo mediante la técnica de permeación electroquímica, el coeficiente de difusión observado es mucho menor que este valor. Para poder analizar los resultados experimentales y los datos de la literatura es necesario basarse en la teoría más aceptada sobre difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones base hierro. Esta es la de McNabb y Foster [11], modificada posteriormente por Oriani [12].

El hierro y los aceros de baja aleación tienen una estructura bcc, en cuyos intersticios tetraédricos se ubica el hidrógeno disuelto, precisamente en la forma de soluto intersticial. Como los sitios tetraédricos resultan pequeños para los átomos de hidrógeno, estos últimos resultan propensos a saltar de un sitio intersticial a otro. Esto da lugar al *coeficiente de difusión de la red* (D_L) que es precisamente el medido a alta temperatura.

1.3.2.1. Teoría de McNabb y Foster

La teoría de McNabb y Foster permite explicar la alta dispersión de los valores del coeficiente de difusión a temperatura ambiente y el hecho de que estos sean menores que el valor extrapolado a partir de datos de alta temperatura. Para ello se introduce el concepto de trampas. Las trampas se definen como los diversos sitios del material (inclusiones, carburo, austerita retenida, defectos, etc) que retienen hidrógeno y causan un retraso en el transitorio de difusión, en comparación con el que predice la ley de Fick. Por lo tanto el llamado *coeficiente de difusión aparente* D_{ap} que incluye el efecto del atrapamiento, es menor que el coeficiente de difusión de la red metálica D_L dado que no da cuenta del simple salto entre intersticios sino que es resultante del proceso de intercambio entre los sitios intersticiales y las trampas. Este valor D_L puede determinarse en un material con muy baja densidad de defectos y coincide con el extrapolado a partir de los valores obtenidos a alta temperatura.

En esta teoría se considera que cada trampa tiene lugar para un solo átomo de hidrógeno. Tanto la reacción de atrapamiento (pasaje de un átomo de hidrógeno a una trampa) como la de liberación (el proceso inverso) tienen una cinética que es función de las respectivas concentraciones en red y trampas, como de las respectivas constantes cinéticas de atrapamiento (k_T) y liberación (k_D) constante que dependen de la temperatura. Las trampas llenas no pueden retener hidrógeno, por lo tanto en la cinética de atrapamiento intervienen la concentración de trampas vacías. Las reacciones y ecuaciones son las siguientes:



Siendo ν_T y ν_D las velocidades de atrapamiento y liberación respectivamente, L designa un sitio intersticial de la red y X una trampa. θ_X es la fracción de trampas ocupadas y θ_L es la fracción de intersticios normales ocupados. La fracción de sitios normales vacíos ($1-\theta_L$) no se tienen en cuenta ya que siempre es $\theta_L \ll 1$. Para una dada población de trampas, La variación de la fracción de trampas ocupadas en función del tiempo estará relacionada con las velocidades de atrapamiento y liberación:

$$\frac{d\theta_X}{dt} = k_T \theta_L (1-\theta_X) - k_D \theta_X$$

Consideremos ahora un material con densidad de trampas y de sitios intersticiales N_X y N_L [mol cm⁻³] respectivamente, y un volumen de control infinitesimal en el que se practica un balance de masa para el hidrógeno. En la medida que el elemento de volumen no intercambie hidrógeno con su entorno, la masa se conserva, es decir que:

$$N_X \theta_X + N_L \theta_L = cte \Rightarrow N_X \frac{d\theta_X}{dt} + N_L \frac{d\theta_L}{dt} = 0$$

Por el contrario, si el elemento de volumen intercambia hidrógeno por difusión, la ecuación a usar es:

$$N_X \frac{d\theta_X}{dt} + N_L \frac{d\theta_L}{dt} = D_L N_L \nabla^2 \theta_L \quad (\text{Ec. 1})$$

Debe notarse que esta teoría de atrapamiento postula que el mecanismo de difusión sigue siendo entre intersticios normales, razón del miembro de la derecha de la ecuación anterior.

Con las ecuaciones anteriores, más las condiciones de contorno usuales, es posible predecir transitorios de permeación en función de los parámetros D_L , c_0 , L , k_D y k_T , siendo c_0 la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada.

La desventaja de este modelo es que contiene demasiados parámetros y se pueden calcular los mismos transitorios con distintos juegos de parámetros. Por lo tanto se requieren datos que deben ser obtenidos por otras técnicas adicionales.

1.3.2.2. Teoría de Oriani

Oriani propuso una simplificación del método, a través de la hipótesis de equilibrio localizado. Se considera que a nivel microscópico el intercambio de hidrógeno entre las trampas y la red es tan rápido que el sistema puede llegar al equilibrio. En la escala macroscópica, en cambio, existe un gradiente en la actividad de hidrógeno que es lo que permite la difusión.

Si la velocidad de atrapamiento coincide con la de liberación, es posible plantear el *equilibrio local* entre trampas y red. A partir de esta suposición, se obtiene la *constante de equilibrio de atrapamiento*:

$$K = \frac{k_T}{k_D} = \frac{\theta_x}{\theta_L(1-\theta_x)}$$

Considerando baja fracción de trampas ocupadas, es decir $\theta_x \ll 1$, la expresión anterior se simplifica y se obtiene:

$$K = \frac{\theta_x}{\theta_L}$$

Al tomar en cuenta la variación del contenido de hidrógeno en las trampas (Ec. 1) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d}{dt} (N_L\theta_L + N_xK\theta_L) = D_LN_L \frac{d^2\theta_L}{dx^2}$$

Reordenando se llega a:

$$\frac{d\theta_L}{dt} = \frac{D}{1+K\frac{N_x}{N_L}} \frac{d^2\theta_L}{dx^2}$$

Que es equivalente a:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{1+K\frac{N_x}{N_L}} \frac{d^2c}{dx^2}$$

Comparando esta ecuación con la segunda ley de Fick, el coeficiente de difusión ha sido reemplazado por una constante, correspondiente al grupo

$$\frac{D}{1+K\frac{N_x}{N_L}}$$

Este grupo, es precisamente el llamado coeficiente de difusión aparente D_{ap} . Esta ecuación permite relacionar el coeficiente de difusión aparente con la densidad y naturaleza de las trampas. D_{ap} será menor cuanto mayor sea la densidad de trampas y cuanto mayor sea la constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento (mayor energía de unión hidrógeno-trampa).

Puesto que D_{ap} es independiente de la concentración de hidrógeno, el transitorio de difusión esperado de acuerdo a esta ecuación es exactamente el mismo que el que se espera resolviendo la ecuación diferencial de la ley de Fick con ese coeficiente de difusión. Las hipótesis supuestas para que se cumpla esta condición fueron:

1. trampas saturables (cada sitio admite solo un átomo de hidrógeno)
2. equilibrio localizado
3. $\theta_x \ll 1$

Reordenando la ecuación se obtiene:

$$\frac{D_L}{D_{ap}} - 1 = K \frac{N_x}{N_L}$$

La constante de equilibrio puede expresarse en función del cambio de energía libre estándar, y este último, si se supone que el cambio de entropía para el intercambio entre las trampas y la red es despreciable, resulta igual a la energía de unión de trampas E_x .

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{E_x}{RT}\right)$$

Combinando las ecuaciones y tomando logaritmos es teóricamente posible determinar la energía de unión y la densidad de trampas a partir de la dependencia de D_{ap} con la temperatura:

$$\frac{D_L}{D_{ap}} - 1 = \exp\left(\frac{E_x}{RT}\right) \frac{N_x}{N_L}$$

$$\ln\left(\frac{D_L}{D_{ap}} - 1\right) = \frac{E_x}{RT} + \ln \frac{N_x}{N_L}$$

$$\log\left(\frac{D_L}{D_{ap}} - 1\right) = \frac{E_x}{R \ln 10} \frac{1}{T} + \log \frac{N_x}{N_L}$$

por lo tanto, conociendo D_L y representando en escala logarítmica el grupo $\frac{D_L}{D_{ap}} - 1$ en

función de $\frac{1}{T}$, donde D_{ap} es el coeficiente de difusión aparente obtenido experimentalmente en función de la temperatura, de la pendiente se obtiene la energía de unión hidrógeno-trampa y de la ordenada al origen se obtiene la densidad de trampas.

1.3.3. Técnica de permeación de hidrógeno con detección electroquímica

La difusión del hidrógeno se puede estudiar por el método de permeación con detección electroquímica. Si no hay efectos de superficie, mediante este método se define la concentración de hidrógeno en la red metálica en posiciones adyacentes a ambas caras de la membrana: 1- en la superficie de entrada, en equilibrio local con el medio hidrogenante; 2- en la superficie de salida, igual a cero. La técnica de permeación de hidrógeno es un método para determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno en metales. En el caso de un material con trampas se obtiene un coeficiente de difusión aparente D_{app} que comparado con el coeficiente de difusión de hidrógeno en la red da información sobre la cantidad y energía de las trampas presentes.

La corriente de detección está relacionada con el flujo de hidrógeno saliente por la ley de Faraday:

$$J_H = i_H F$$

Donde J_H es el flujo de hidrógeno que atraviesa la superficie de salida [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$], i_H es la densidad de corriente neta de hidrógeno medida en la superficie de salida [A cm^{-2}] y $F = 96484 \text{ A s mol}^{-1}$ es la constante de Faraday.

En un experimento de permeación típico, a tiempo cero se impone un escalón de concentración en la superficie de entrada, ya sea poniendo en contacto la superficie de entrada, previamente cubierta con una capa de paladio, con hidrógeno gaseoso (carga en fase gaseosa) o generando hidrógeno por la electrólisis del agua, haciendo actuar a la superficie de entrada como cátodo en una celda que se arma con un electrolito apropiado y un contraelectrodo de platino (carga catódica), y haciendo circular corriente en esta celda mediante una fuente de corriente.

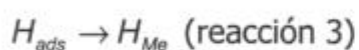
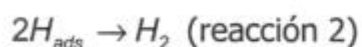
En el caso de la carga gaseosa, la función de la película de paladio es permitir que se alcance rápidamente el equilibrio entre las primeras capas atómicas del acero adyacentes a la superficie de entrada y la fase gaseosa. Este equilibrio está regido por la ley de Sieverts:

$$c_H = S \sqrt{p_{H_2}}$$

Donde c_H es la concentración de hidrógeno en la fase metálica adyacente a la superficie de entrada [mol cm^{-3}], S [$\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1/2}$] es una constante termodinámica llamada constante de Sieverts, la cual depende de la temperatura ($S = S_0 \exp\left(\frac{-E_S}{RT}\right)$, donde S_0 y E_S son constantes propias del par metal-gas), y p_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno en la fase gaseosa.

En el caso de la carga catódica, la forma en que se establece una concentración de hidrógeno definida en la fase metálica adyacente a la superficie de entrada es más compleja. Uno de los modelos más simples que se propusieron para la evolución de

hidrógeno en la superficie de un electrodo es el de Volmer-Tafel. Según este modelo, la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada toma un valor definido al establecerse un estado estacionario entre dos reacciones sucesivas: una reacción de descarga del protón (reacción 1), que da como producto hidrógeno adsorbido sobre la superficie metálica, y una segunda reacción de recombinación del hidrógeno de adsorbido (reacción 2), dando lugar a hidrógeno molecular que puede formar burbujas de gas que se desprenden de la superficie metálica, o bien puede disolverse en el electrolito. Una pequeña parte del hidrógeno adsorbido ingresa a la red metálica (reacción 3) y da lugar al proceso de difusión:



Es decir que la reacción 3 consiste en el pasaje de hidrógeno adsorbido (H_{ads}) a hidrógeno absorbido (H_{Me}), lo cual significa: hidrógeno disuelto como soluto intersticial en la red metálica.

La carga catódica, a diferencia de la carga gaseosa, se practica directamente sobre la superficie de la probeta sin película de paladio.

En la superficie de detección también es necesario aplicar una delgada película de paladio (típicamente 10nm) para prevenir efectos de superficie y asegurar que el hidrógeno se detecta cuantitativamente en la superficie de salida. En la figura 3 se muestra un corte de la celda utilizada para los ensayos de permeación. La membrana de permeación se encuentra en el centro, aprisionada entre dos juntas y separando dos compartimientos. El compartimiento de la izquierda es el compartimiento de carga, y tiene adosado un reservorio para el electrolito usado en la carga catódica. El compartimiento de la derecha es el compartimiento de detección, permanente lleno con un electrolito (habitualmente hidróxido de sodio 0,1 M).

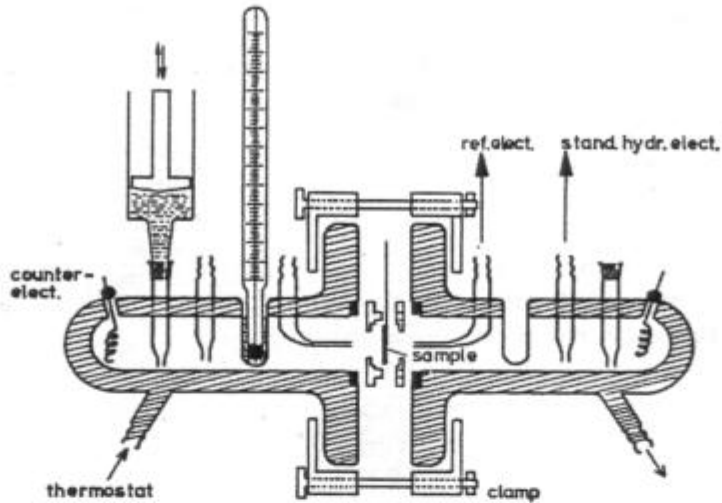


Fig. 3: corte longitudinal de la celda empleada para los ensayos de permeación de hidrógeno [13].

1.3.4. Método de cálculo del coeficiente de difusión a partir de los transitorios de permeación de hidrógeno

A partir de los transitorios de permeación obtenidos mediante la técnica de permeación se puede calcular el coeficiente de difusión aparente por los métodos usuales descritos en la literatura, esto es a partir del *tiempo tangente* y del *"time lag"* [13]. Esta técnica se aplica tanto para el transitorio de permeación de crecimiento como para el transitorio de decaimiento.

El *"time lag"* (t_{lag}) se obtiene a partir de la intersección de una recta tangente al punto de inflexión de la curva *densidad de corriente neta de hidrógeno integrada en el tiempo* ($\int i_s dt$) vs. *tiempo* (t), y el eje del tiempo.

El *tiempo tangente* (t_{tan}) se obtiene a partir de la intersección de una recta tangente al punto de inflexión de la curva *densidad de corriente neta de hidrógeno* (i_s) vs. *tiempo* (t) y el eje del tiempo.

En la Fig. 4 se muestra como se obtienen gráficamente los parámetros mencionados anteriormente a partir de un transitorio de permeación.

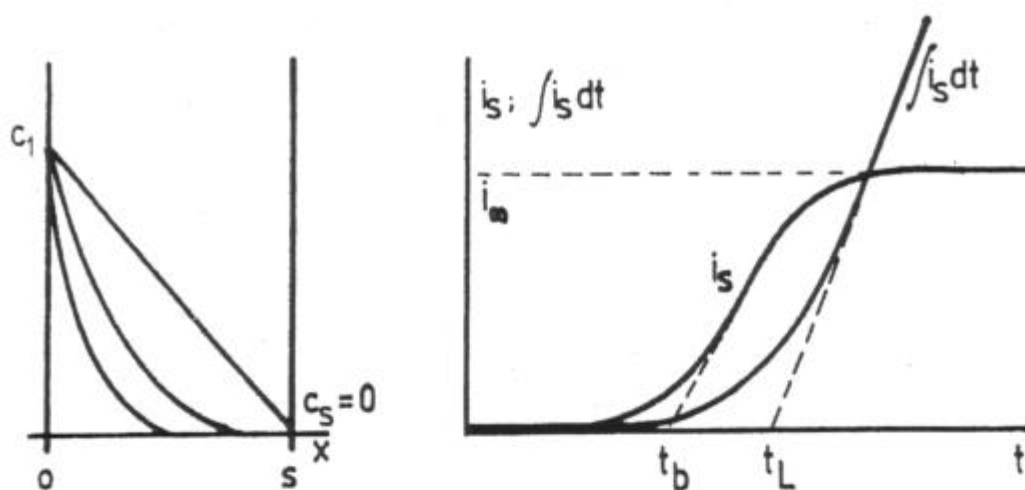


Fig. 4: determinación del *tiempo tangente* (t_b) y "*time lag*" (t_L) a partir de un ensayo de permeación de hidrógeno.

Resolviendo la ecuación diferencial de la ley de Fick, con las condiciones de contorno apropiadas para el ensayo de permeación, puede obtenerse una expresión para el flujo de hidrógeno en función del tiempo o transitorio teórico de difusión (ver sección 1.7). A partir de dicha expresión pueden obtenerse expresiones teóricas que vinculan el coeficiente de difusión con el *tiempo tangente* y el "*time lag*". Estas expresiones se usan para obtener el coeficiente de difusión fenomenológico o aparente (D_{ap}) a partir de dichos parámetros:

$$D_{ap} = \frac{L^2}{6t_{lag}}$$

$$D_{ap} = \frac{L^2}{2\pi^2 t_{tan}}$$

1.3.5. Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros 13 Cr modificados

Turnbull y Griffiths [14] estudiaron la difusión del hidrógeno en un acero 13 Cr convencional, tipo AISI 410, mediante la técnica de permeación y detección electroquímica, sometido a un tratamiento de temple y doble revenido. El hidrógeno absorbido puede alojarse en los intersticios normales de la red, o trampas, pudiendo ser estas reversibles e irreversibles. Antes de continuar conviene aclarar el concepto de reversibilidad e irreversibilidad de trampas. La temperatura es el factor determinante. La energía necesaria para que un átomo abandone la trampa dependerá de la temperatura a la que el acero es sometido: aquellas trampas en las que el hidrógeno no tiene la energía suficiente para abandonarla, podrá alcanzar dicho valor de energía a mayores temperaturas. Las trampas llamadas reversibles son aquellas en las que la energía de unión hidrógeno-trampa es tal que el hidrógeno puede escapar de ella, actuando como fuente. Las trampas irreversibles son consideradas sumideros.

Boellinghaus y col [15] realizaron ensayos de permeación en aceros 13 Cr, con 0,025% de C y 0,96% de Mo. Los ensayos fueron realizados con burbujeo de H_2S a pH 2,7. A partir de los resultados obtenidos en probetas templadas sometidas a un tratamiento de solubilizado a 1000°C durante 30 minutos, determinaron que las trampas irreversibles no juegan un rol importante en el atrapamiento de hidrógeno en estos aceros, a partir de la observación de los sucesivos transitorios. Si el rol de las trampas irreversibles fuese preponderante, la pendiente del segundo transitorio de permeación debería ser menor que la del primer transitorio [16].

Boellinghaus calculó la concentración de hidrógeno subsuperficial, 0,014 ppm, que resulta 2 a 3 veces menor que la obtenida por Turnbull para el AISI 410. Para Boellinghaus, el cálculo de la concentración de hidrógeno en la red es más confiable que los de la concentración subsuperficial, dado que este último depende de D_{ap} y las trampas, tanto reversibles como irreversibles. La incorporación de Mo como elemento de aleación reduce la concentración de hidrógeno subsuperficial en ausencia de la película pasiva. Hutchings y Turnbull [17] proponen que las dislocaciones constituyen para el acero AISI 410 trampas reversibles, mientras que las interfases carburos/matriz trampas irreversibles.

Gesnoui y col. [17] realizaron ensayos de permeación sobre probetas de metal de soldadura de aceros inoxidables 13 Cr modificados, y evaluaron el efecto del tratamiento térmico post soldadura en la difusión del hidrógeno. D_{ap} es extremadamente bajo en comparación con otras aleaciones base hierro ferríticas. En ese caso D_{ap} es 3 a 4 órdenes de magnitud menor que el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro puro recocido. El coeficiente de difusión disminuye lentamente al aumentar la temperatura de revenido y la cantidad de austenita en la microestructura. Para una dada condición metalúrgica, D_{ap} (tiempo tangente, transitorio de permeación) es menor que D_{ap} (tiempo tangente, desgasado). Esto indicaría la presencia de trampas de energía media, donde la fracción ocupada θ no es despreciable frente a la unidad. En efecto, $\theta \ll 1$ es uno de los requisitos del modelo de Oriani, el cual considera las trampas de baja energía y predice un coeficiente de difusión efectivo independiente del método de cálculo. Las trampas de energía media se encuentran libres de hidrógeno al inicio del transitorio de permeación, de este modo, las mismas comienzan a ser ocupadas causando un retardo en la difusión. Contrario a esto, durante el desgasado estas trampas relativamente fuertes son las últimas en liberar hidrógeno. De este modo, el tiempo tangente en el transitorio de permeación es mayor que el tiempo tangente para el transitorio de desgasado. Al comparar el primero y segundo transitorio de permeación se puede detectar la presencia de trampas de alta energía, las cuales una vez ocupadas no liberan hidrógeno a la temperatura de ensayo. En presencia de estas trampas, el valor del tiempo tangente obtenido del primer transitorio de permeación será mayor y D_{ap} será menor respecto del segundo transitorio. Sin embargo este efecto no se observa en el acero 13 Cr modificado. La presencia de trampas de baja y media energía esta relacionada con D_{ap} a través del tiempo en el que se desarrolla el transitorio de permeación. Este tiempo es un orden de magnitud menor para la menor temperatura de revenido estudiada por Gesnoui y col., a saber 400°C, en comparación con la siguiente (550°C). Revenidos y dobles revenidos a temperaturas más altas (hasta 650°C) producen un gran aumento de la fracción de austenita retenida, pero sólo un moderado aumento de D_{ap} . Esto podría sugerir de

acuerdo a Gesnouin y col. que el rol de la fase austenítica como trampa para el hidrógeno es secundario en comparación con los cambios microestructurales que se presentan al cambiar la temperatura de revenido de 400 a 550°C.

En este rango de temperaturas, donde la fracción en volumen de los precipitados de austenita es menor al 5%, los cambios microestructurales en el acero 13 Cr modificado deberían ser similares a los que se observan en los aceros inoxidables 13 Cr clásicos, por lo tanto el comportamiento del coeficiente de difusión de hidrógeno en función de la temperatura debería ser similar. Al realizar comparaciones entre el acero 13Cr convencional y modificado, debe tenerse en cuenta que la densidad de trampas está relacionada con el porcentaje de carbono del acero. La menor densidad de trampas se presenta con los niveles más bajos de carbono. El Cr también influye, siendo mayor la densidad de trampas al aumentar el porcentaje en solución de este elemento. El Ni y Mo no afectan de manera relevante el comportamiento del acero en los ensayos de permeación.

En el acero estudiado por Gesnouin y col. la diferencia observada según el tratamiento térmico se debe a un aumento en la densidad de trampas en la fase martensítica, que se produce al aumentar la temperatura de revenido de 400 a 550°C. La aparición de precipitados de carburos del tipo $M_2(C, N)$ comienza en ese rango de temperaturas.

La influencia del volumen de austenita presente en la microestructura sobre la fracción de trampas de baja energía se estimó en ese trabajo suponiendo a la fase austenítica como una trampa de baja energía en equilibrio con la matriz martensítica. El acero estudiado puede considerarse como un sistema bifásico con fina distribución de austenita en una matriz martensítica, con coeficientes de difusión D_γ y D_α respectivamente. Sería de esperar que la difusión tenga lugar en la fase martensítica ($D_\gamma \ll D_\alpha$) mientras que el hidrógeno se acumula en la fase austenítica.

A temperaturas de revenido superiores a 550°C, y hasta 700°C, los aceros inoxidables martensíticos clásicos muestran un aumento de D_{ap} , mientras que en el acero estudiado D_{ap} disminuye lentamente. Entre 550-670°C la densidad de trampas en la fase martensítica no disminuye en la misma medida que un acero inoxidable 13 Cr clásico. Los precipitados de la fase austenítica proveen sitios para el atrapamiento de hidrógeno. Estas trampas se ubican en la interfase martensita/austenita o en nuevas dislocaciones generadas durante la transformación. También hay un posible efecto geométrico sobre el coeficiente de difusión aparente: de acuerdo a observaciones metalográficas se determinó que la austenita se agrupa en colonias, cuyas placas tienen una orientación al azar, lo que lleva a un incremento del camino de difusión y a una disminución de D_{ap} .

Gesnoui y col. estudiaron también la influencia tratamientos térmicos de doble revenido, en el rango 600-670°C, sobre la microestructura y el comportamiento del acero 13Cr modificado en los ensayos de permeación de hidrógeno. Mediante la observación metalográfica y otras técnicas se constató la aparición de precipitados del tipo $Cr_2(C, N)$, a 550°C aproximadamente y temperaturas superiores. A 650°C también se observan precipitados del tipo $Cr_{23}C_6$.

A temperaturas de revenido de 550°C y mayores la austenita se presenta en forma de finas partículas, siendo mayor el porcentaje al aumentar la temperatura de revenido, principalmente con el tratamiento de doble revenido en la región intercrítica. Como conclusión de este trabajo, Gesnouin y col. afirman que las trampas de alta energía influyen de manera despreciable en el comportamiento del material durante los ensayos de permeación. El D_{ap} medido por Gesnouin y col. a 70°C es $1,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para el acero en la condición revenido a 400°C, y se reduce en un orden de magnitud cuando la temperatura de revenido se incrementa en 550°C. Al aumentar la temperatura de revenido desde 550°C hasta 670°C el coeficiente disminuye moderadamente.

Los cambios en D_{ap} se atribuyen a los cambios microestructurales en la matriz martensítica y a la influencia de la austenita. Los factores a los que se atribuye la presencia de trampas en la microestructura son: la precipitación de carburos y defectos producidos durante el recocido en la fase martensítica, o la presencia de partículas de austenita, actuando en este último caso admitiendo al hidrógeno como soluto intersticial en esta fase, o bien por atrapamiento en la interfase martensita/austenita. Por otra parte, se propone que la presencia de austenita pueda causar cambios en la longitud del camino de difusión.

A continuación se hará una descripción de los modelos teóricos de difusión, utilizados para el cálculo de los transitorios teóricos que se presentarán en el apartado de discusión de los resultados experimentales.

1.3.6. Modelos teóricos de difusión

En la técnica de permeación de hidrógeno descrita precedentemente se puede idealizar como sigue:

- La membrana de permeación puede considerarse una placa plana infinita, y el proceso de difusión es unidireccional en la dirección x normal a la placa.
- En la superficie de entrada ($x = 0$), inicialmente la concentración es cero.
- En el inicio del experimento ($t = 0$) se impone un escalón de concentración de hidrógeno de magnitud c_0 . Se obtiene entonces el transitorio de permeación o crecimiento.
- Alcanzado el estado estacionario, se impone una concentración de hidrógeno nula en la superficie de entrada. Se obtiene a partir de este momento el transitorio de desgasado o decaimiento.
- En la superficie de salida ($x = L$), la concentración de hidrógeno es siempre igual a cero.
- Inicialmente la membrana de permeación no contiene hidrógeno.
- El proceso de difusión está regido por la ley de Fick.

Desde el punto de vista matemático estas suposiciones se pueden expresar mediante una ecuación diferencial, condiciones de contorno y condición inicial.

Ecuación diferencial

La ecuación diferencial usada es la ley de Fick, aplicada como balance de materia que se intercambia por difusión en un elemento de volumen:

$$\frac{dc(x,t)}{dt} = D \frac{d^2c(x,t)}{dx^2}$$

Donde c = concentración de hidrógeno en la fase metálica y D = coeficiente de difusión.

Transitorio de permeación o crecimiento

Condiciones de contorno

$$\begin{array}{lll} t > 0 & x = 0 & c(0, t) = c_0 \text{ (superficie de entrada)} \\ & x = L & c(L, t) = 0 \text{ (superficie de salida)} \end{array}$$

Condición inicial

$$t = 0 \quad 0 \leq x \leq L \quad c(x, 0) = 0$$

resolviendo esta ecuación diferencial se llega a una expresión para la función $c(x, t)$ dentro de la fase metálica. Es decir, se obtiene un perfil de concentraciones que va cambiando con el tiempo. La expresión es:

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 T) \operatorname{sen}\left(n\pi \frac{x}{L}\right) \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\text{Donde } T = \frac{Dt}{L^2}$$

Cálculo del flujo a la salida

La función $\frac{c(x,t)}{c_0}$ contiene la información necesaria para predecir datos referidos al transitorio de permeación en cualquier punto del sistema y a cualquier tiempo mayor que cero. En particular, usando la ley de Fick es posible predecir el flujo de hidrógeno que atraviesa la superficie de salida en dirección de la x creciente:

$$J_H(t) = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}(L,t)$$

La derivada parcial, que representa el gradiente de concentración, se evalúa a partir de la ecuación (2).

El flujo de hidrógeno a la salida de la membrana de permeación resulta entonces:

$$\frac{J_H L}{Dc_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \exp(-n^2 \pi^2 T), \text{ apropiada para } T \geq 0,2.$$

O para $T < 0,2$:

$$\frac{J_H L}{Dc_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi T}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4T}\right) + \exp\left(-\frac{(2n-1)^2}{4T}\right) \right)$$

Transitorio de desgasado o decaimiento

Una vez desarrollado el transitorio de permeación, y alcanzado un flujo estacionario de hidrógeno, es posible iniciar un transitorio de decaimiento produciendo un cambio abrupto de la concentración en la superficie de entrada desde c_0 hasta cero. Esto se logra ya sea desplazando el hidrógeno que estaba en contacto con la superficie de entrada, por ejemplo con aire (método de carga en fase gaseosa) o bien interrumpiendo la corriente catódica (método de carga catódica). En este caso existe inicialmente un perfil lineal de concentración de hidrógeno dentro de la membrana. Las condiciones de contorno e inicial son ahora las siguientes:

Condiciones de contorno

$$t > 0 \quad x = 0 \quad c(0, t) = 0 \quad (\text{superficie de entrada})$$

$$x = L \quad c(L, t) = 0 \quad (\text{superficie de salida})$$

condición inicial

$$t = 0 \quad 0 \leq x \leq L \quad c(x, 0) = c_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)$$

(perfil de concentraciones de estado estacionario al cabo del transitorio de crecimiento).

Resolviendo la ecuación diferencial de la ley de Fick se llega a expresiones para el transitorio de decaimiento (flujo de hidrógeno adimensional en función de tiempo adimensional) parecidas a las del transitorio de crecimiento:

$$\frac{J_H L}{Dc_0} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \exp(-n^2 \pi^2 T) \quad \text{tiempos largos, } T \geq 0,2.$$

$$\frac{J_H L}{Dc_0} = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi T}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4T}\right) + \exp\left(-\frac{(2n-1)^2}{4T}\right) \right) \quad \text{tiempos cortos, } T \leq 0,2.$$

En el apartado siguiente se expondrán las ecuaciones para obtener los transitorios de permeación y decaimiento, de acuerdo a las modificaciones introducidas por las teorías de: 1) McNabb y Foster y 2) Oriani.

1.3.6.1. Predicción de transitorios mediante la teoría de equilibrio localizado

El objetivo de esta sección es presentar los fundamentos teóricos para predecir transitorios de permeación para distintos valores de la actividad de hidrógeno, incluyendo el dominio de alta fracción de trampas ocupadas θ_x , de acuerdo a las teorías de McNabb-Foster y Oriani.

Para la resolución general del problema hay que distinguir tres casos, según sea el valor de $\theta_x = c_x / N_x$ (c_x = concentración de hidrógeno en trampas):

- $\theta_x \ll 1$
- θ_x no despreciable frente a 1
- $\theta_x \rightarrow 1$

Los casos límite pueden resolverse analíticamente mientras que el caso general (θ_x no despreciable frente a 1) sólo puede resolverse por un método numérico. Este último caso ha sido resuelto por el método de las diferencias finitas [18]. Para el caso general es conveniente introducir un parámetro adimensional que representa la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada, $\beta = c_0 / N_x$. Puede demostrarse que los valores de θ_x intermedios entre 0 y 1 se obtienen cuando $0,01 \leq \beta \leq 100$ [18].

En la tabla I se resume el procedimiento para predecir los transitorios de difusión.

Tabla 1. Método usado para predecir los transitorios de permeación, en casos extremos y en casos intermedios.

Caso	Transitorio de permeación
$\theta_x \rightarrow 0$ $\beta \rightarrow 0$	$J^* = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-n^2 \pi^2 \frac{D_L t}{(1+\alpha)L^2}}$
$0,01 \leq \beta \leq 100$	Se obtiene por método numérico de diferencias finitas
$\theta_x \rightarrow 1$ $\beta \rightarrow 1$	$J^* = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-n^2 \pi^2 \frac{D_L t}{L^2}}$

Los transitorios de permeación calculados en función del parámetro β , tomados de la referencia [18], se muestran en la figura 5. Se ha representado el flujo de adimensional de hidrógeno $J^* = J / J_{\infty}$ en función del tiempo adimensional $\tau = D_L t / L^2$ (escala logarítmica) donde t es el tiempo y L es el espesor de la membrana de permeación.

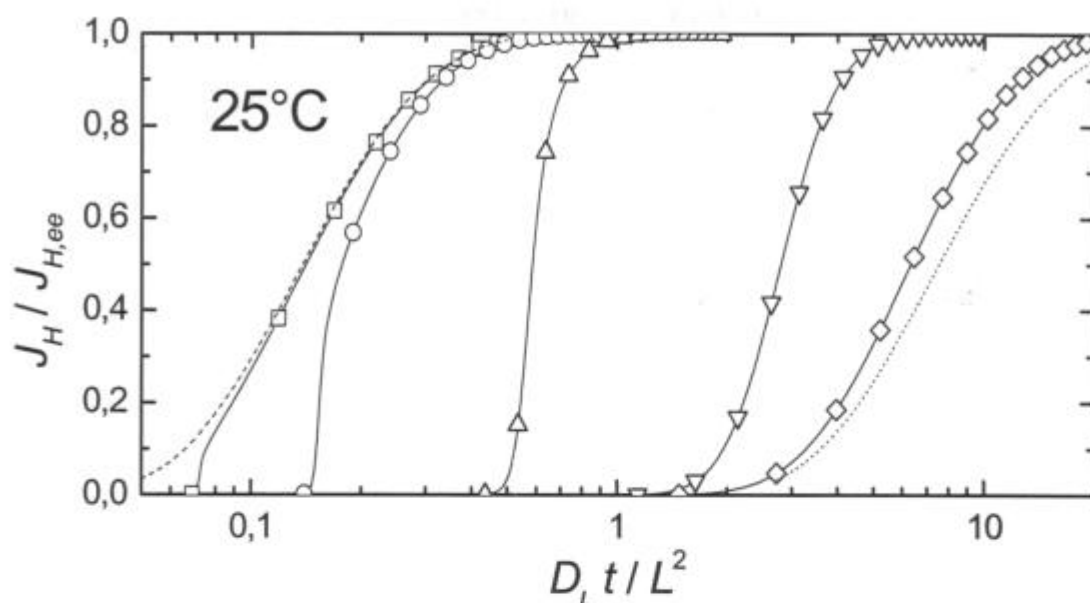


Fig. 5: transitorios de permeación calculados para distintas actividades de hidrógeno, representadas por el parámetro β . $\beta = 0,01$ ($\diamond$), $\beta = 0,1$ (∇), $\beta = 1$ ($\triangle$), $\beta = 10$ ($\circ$), $\beta = 100$ ($\square$). También se muestran los transitorios teóricos calculados para un coeficiente de difusión del acero 13Cr D_L (---) y $D_L / \left(1 + K \frac{N_X}{N_L}\right)$ (···) [18].

En línea de trazos y en línea punteada se han representado los transitorios correspondientes a los casos extremos $\beta \rightarrow 0$ y $\beta \rightarrow \infty$, respectivamente. Estas dos curvas tiene la misma forma, demoradas en un valor fijo una respecto de la otra, que corresponde al factor $(1 + \alpha)$ en una escala lineal. Cualquier análisis que se practique sobre estos transitorios extremos resulta en un único valor del coeficiente de difusión de D_L o $D_L / (1 + \alpha)$, respectivamente.

REFERENCIAS:

- [1] A. Turnbull y A. J. Griffiths, "An evaluation of the effect of artificial buffer son the corrosion and electrochemistry of super 13 Cr steel" Paper n° 010, Supermartensitics 2002, KCI Publishing BV, 2002.
- [2] D. Peckner, Bernstein I. M., "Handbook of stainless steels", McGaw-Hill, 1977.
- [3] P. Bilmes, A. Gonzales, C. Llorente, M. Solari, "Factores metalúrgicos y tecnológicos que determinan la soldabilidad de los aceros inoxidables y soft martensíticos", Apuntes curso "aceros inoxidables: fundamentos metalúrgicos, aplicaciones y soldadura", Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 2002.
- [4] J. Galvele, G. Duffó, "Degradación de materiales, Corrosión", Monografía tecnológica n°3, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires, 2006.

- [5] B.E. Wilde, E. Williams, *Electrochimica Acta* 16 (1971),p. 1971-1985.
- [6] G. S. Frankel, "Pitting Corrosion of Metals: a Review of Critical Factors", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, nº 6, junio 1998.
- [7] R. Frankenthal, J. Kruger, "Passivity of Metals", Corrosion Monograph Series, The Electrochemical Society, 1978.
- [8] H. Amaya y M. Ueda, Corrosion 99, Paper nº 585, NACE Int., Houston, 1999
- [9] D. Sidorin, D. Pletcher y Bill Hedges, "The electrochemistry of 13% chromium stainless steel in oilfield brines", *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4109-4116.
- [10] P. Bilmes, C. Llorente, L. Saire Huamán, L. Gassa, C. Gervasi, "Microestructure and pitting corrosion of 13 CrNiMo weld metals", *Corrosion Science* 2005.
- [11] A. McNabb, P. Foster, *Trans. AIME*, 227 (1963) 618.
- [12] R. Oriani, *Acta Metall.* 18 (1970) 147
- [13] N. Boes y H. Züchner, *J. Less-Common Metals* 49 (1976) 223-240.
- [14] A. Turnbull, M Carroll, D. Ferriss, *Acta Metall.*, Vol. 37 (7), 1989, 2039-2046
- [15] T. Boellinghaus, H. Hoffmeister, J. Klemme y H. Alzer, Paper nº 609, Corrosion 99, NACE Int. , Houston, 1999.
- [16] R. Hutchings y A. Turnbull, *Corrosion Sci.*, Vol. 33 (5), 1992, 713-728.
- [17] C. Gesnouin, A. Hazarabedian, P. Bruzzoni, J. Ovejero Garcia, P. Bilmes, C. Llorente, "Effect of post-weld heat treatment on the microestructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels", *Corrosion Science* 46 (2004) 1633-1647.
- [18] P. Bruzzoni, "Microestructura, actividad de hidrógeno y difusión de hidrógeno en aceros inoxidables 13 Cr modificados", Primer Congreso Nacional de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía-HYFUSEN 2005.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales utilizados, tratamientos térmicos y tratamientos de la superficie

2.1.1 Material utilizado

El material utilizado es un acero inoxidable tipo 13Cr modificado, con la denominación comercial 13CrNiMo 13-4 *Remanit*[®] 4313 suministrado en forma de chapa de 1" de espesor, cuya composición química se informa en la Tabla I. A partir de esta chapa se cortaron paralelepípedos de 25 mm × 11 mm × 4 mm y discos de 34 mm de diámetro × 0,3 mm de espesor, para ser utilizados como probetas en ensayos de corrosión y membranas de permeación de hidrógeno, respectivamente. Las membranas de permeación se cortaron de manera tal que el flujo del hidrógeno a través de ellas durante el experimento de permeación fuera en la dirección perpendicular a la chapa original.

Tabla I. Composición nominal (% en peso) *Remanit*[®] 4313

C	Cr	Ni	Mo	N
0,05 máx.	13	4	0,5	0,02 mín.

2.1.2 Tratamiento térmico

Tanto las probetas de corrosión como las membranas de permeación se pulieron con SiC hasta malla 600 y luego fueron sometidas a un tratamiento de solubilización y temple. Para tal fin se austenizaron en vacío a 950°C una hora y se enfriaron al aire. La microestructura resultante es una martensita en forma de listones en la que se advierten los antiguos granos austeníticos cuyo tamaño es del orden de 50 μm .

2.1.3 Electropulido

Después del tratamiento térmico las probetas se pulieron electrolíticamente con una solución de HClO_4 10% en Butil Cellosolve a una temperatura inferior a 5°C con agitación magnética durante 10 minutos aproximadamente. La diferencia de potencial a circuito cerrado fue de 35 V. La densidad de corriente resultante, inicialmente de unos $0,05 \text{ A cm}^{-2}$, descendía a medida que se formaba la capa viscosa hasta llegar a unos $0,005 \text{ A cm}^{-2}$.

2.1.4 Método de electrodeposición de Paladio sobre acero.

En el caso de las membranas de permeación, seguidamente al electropulido se electrodepositó una delgada película de paladio sobre una o ambas caras de la membrana de permeación. La película de paladio se deposita tanto en la superficie de entrada como de salida de las membranas utilizadas para los ensayos de permeación por carga gaseosa, mientras que para permeación con carga catódica solamente en la superficie de salida. Se obtiene por electrodeposición a partir de una sal de paladio

$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ disuelta en NaOH 0,1 M, y el espesor de la capa está comprendido entre 2 nm y 20 nm.

Las etapas que comprende el procedimiento son las siguientes:

- Desgasado de la solución para electrodeposición de paladio durante 300 segundos aproximadamente.
- Decapado y lavado de la membrana, entre 20 y 30 segundos
- Tratamiento catódico de la membrana, entre 350 y 1000 segundos
- Agregado de la solución concentrada de la sal de paladio, alrededor de 30 segundos
- Deposición de la película, que consta de dos etapas: una de mezclado vigoroso cuya duración es de 30 segundos, y otra de mezclado suave de 2500 segundos.

El procedimiento se realiza a temperatura ambiente, en una solución de NaOH 0,1 M a la cual se le agrega oportunamente la sal de paladio. El caudal de nitrógeno es variable, $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para el desgasado previo, el tratamiento catódico, el agregado a la solución de la sal de Pd y el mezclado de la sal; y se reduce a $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante la deposición de la película.

La eficiencia de la corriente de deposición es baja, $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, dado que la mayor parte se emplea en la reacción de evolución de hidrógeno.

Antes de introducir la probeta en la celda, se debe realizar un decapado en HCl 1:1 seguido de un lavado con agua. Una vez inmersa la probeta en el baño, se espera a que el potencial alcance un valor estable, correspondiente al de desprendimiento de hidrógeno. Una vez que se ha agregado la sal de Pd, se reduce el burbujeo de nitrógeno durante la deposición.

2.2 Ensayos de corrosión

Mediante un equipo *Gamry®/DC-105* se trazaron curvas de polarización potenciocinéticas a una velocidad de barrido de $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ utilizando una celda convencional de tres electrodos.

En una primera etapa y con fines comparativos se estudió el comportamiento del material en medios no tamponados de: H_2SO_4 0,5M (pH 0,47); H_2SO_4 0,09 M (pH 1,24); soluciones de Na_2SO_4 0,1 M ajustadas a pH 3 y 3,5 con H_2SO_4 y soluciones de NaCl 5% en peso ajustadas a pH 3 y 3,5 con HCl .

Posteriormente se realizaron ensayos en soluciones de acetato de sodio (AcONa) 0,4 y 0,04% en peso, tamponadas a pH 3 y 3,5 mediante el agregado de ácido acético (AcOH) con 5% en peso de NaCl de acuerdo a las recomendaciones de NACE TM 0177-96. La conductividad de estas soluciones resultó ser del orden de $0,09 \text{ S cm}^{-1}$. Para estudiar el comportamiento del material en medios sin ión agresivo se prepararon

soluciones tamponadas en las que se reemplazó el NaCl por Na₂SO₄. La concentración de Na₂SO₄ (variable entre 6 y 7 % en peso) se calculó de manera tal de asegurar una conductividad semejante a la obtenida para las soluciones NACE (del orden de 0,09 S cm⁻¹). La composición de estas soluciones se presenta en la Tabla II.

Tabla II. Composición de las soluciones tamponadas utilizando Na₂SO₄ o NaCl como electrolitos soporte.

pH	AcONa		AcOH		Na ₂ SO ₄	
	% p/p	M (mol l ⁻¹)	% p/p	M (mol l ⁻¹)	% p/p	M (mol l ⁻¹)
3	0,4	0,0488	13,53	2,25	6,3	0,45
3	0,04	0,0049	3,59	0,60	7,0	0,49
3,5	0,4	0,0485	3,89	0,65	6,7	0,47
3,5	0,04	0,0049	1,05	0,17	6,2	0,44
pH	AcONa		AcOH		NaCl	
	% p/p	M (mol l ⁻¹)	% p/p	M (mol l ⁻¹)	% p/p	M (mol l ⁻¹)
3	0,4	0,0488	11,27	1,88	5	0,86
3	0,04	0,0049	1,52	0,25	5	0,86
3,5	0,4	0,0488	3,5	0,58	5	0,86
3,5	0,04	0,0049	0,39	0,07	5	0,86

Las soluciones se mantuvieron desaireadas con burbujeo de nitrógeno y se termostataron a 25°C y en algunos casos a 70°C. Para los ensayos en H₂SO₄ y Na₂SO₄ se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de sulfato mercurioso saturado (E_{ESS} = +0,64 V_{ENH}), y para los ensayos en NaCl un electrodo de calomel saturado (E_{ECS} = +0,242 V_{ENH}).

El contacto eléctrico de la probeta se realizó mediante un alambre de cobre y se recubrió con resina epoxi. En la mayoría de los ensayos se sumergió únicamente el metal de manera tal que la resina epoxi no tomara contacto con la solución. El área expuesta se varió entre 4 y 2 cm².

Con el fin de estudiar los fenómenos de corrosión en rendijas provocados por la presencia de ión cloruro en las soluciones tamponadas, se trazaron curvas potenciocinéticas cíclicas a una velocidad de barrido de potencial de 0,167 mV s⁻¹ de acuerdo a la técnica desarrollada por Wilde y Williams [1]. En estos ensayos se estudiaron dos montajes diferentes de probetas: a) Inmersión parcial de la probeta en la solución con un área sumergida del orden de 2 cm² -montaje Metal Sumergido- y b) Cobertura de la probeta con resina epoxi, dejando un área libre de 1 cm² e inmersión completa en la solución -montaje Máscara de Resina-. Este último montaje podría promover la corrosión en rendijas.

Las soluciones se desairearon previamente por 2 horas, luego se sumergió la probeta y se dejó estabilizar el potencial de corrosión por un período de una hora. Las curvas de polarización anódica se iniciaron aplicando un leve sobrepotencial catódico de

-0,25 V con respecto a E_{corr} y hacia potenciales anódicos. En el caso de las curvas cíclicas, el sentido de la polarización anódica se invirtió cuando la densidad de corriente alcanzó un valor de $5 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ de acuerdo a las recomendaciones mencionadas en la literatura [2]. La polarización catódica se inició desde potenciales catódicos con respecto al E_{corr} en sentido anódico y en algunos ensayos desde E_{corr} hacia potenciales catódicos. El desgasado con nitrógeno se mantuvo durante todo el ensayo. Para todos los medios estudiados se realizaron ensayos por duplicado.

Luego de la polarización las probetas fueron observadas mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

2.3 Ensayos de permeación de hidrógeno

Se usó la técnica de permeación electroquímica desarrollada por Devanathan y Stachurski [3]. La membrana de permeación se colocó entre dos cámaras: una para la carga o entrada del hidrógeno y otra para la salida y detección de éste. De esta manera se define el papel de las dos caras de la membrana: una es la superficie de entrada (en contacto con la cámara de carga) y la otra es la superficie de salida (en contacto con la cámara de detección).

2.3.1 Ensayos de permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa.

La carga de hidrógeno se realizó en la primera etapa de este trabajo en forma gaseosa, haciendo circular gas hidrógeno por la cámara de carga. Sobre las superficies de entrada y salida de la membrana se depositó una película de paladio de un espesor del orden de 10 nm (ver 2.1.4). Para el caso de la carga en fase gaseosa, los transitorios de permeación (crecientes) se obtuvieron poniendo en contacto la superficie de entrada o de carga con H_2 (g) a $p = 1 \text{ atm}$; los transitorios de desgasado (decrecientes) se obtuvieron desplazando el H_2 de la cámara de carga mediante una corriente continua de aire. Los gases fueron termostatizados antes de ingresar a la cámara de carga. En la celda de detección se introdujo una solución de NaOH 0,1 M y se burbujeó continuamente nitrógeno con el objeto de desplazar el oxígeno de la solución. La superficie de salida se mantuvo a un potencial constante de +0,2 V respecto del Electrodo Normal de Hidrógeno (+ 0,2 V_{ENH}) utilizando un potenciostato y un electrodo de referencia de paladio-hidrógeno. A este pH el potencial reversible del hidrógeno es del orden de -0,77 V_{ENH} ; por lo tanto el potencial de trabajo se encuentra aproximadamente 1,0 V por encima del potencial reversible. Esta amplia diferencia de potencial garantiza la oxidación cuantitativa de los átomos de hidrógeno que emergen en la superficie de salida. Para cada temperatura de ensayo se registraron un transitorio de permeación y un transitorio de decaimiento. El transitorio de permeación se obtuvo como registro de la densidad de corriente neta de hidrógeno en función del tiempo medido a partir del momento en que la superficie de entrada de la membrana entra en contacto con el hidrógeno. El transitorio de decaimiento se registró a partir del momento en que el hidrógeno en contacto con la superficie de entrada es desplazado por aire. Las temperaturas de ensayo fueron 35, 50 y 70°C.

2.3.2 Ensayos de permeación de hidrógeno con carga catódica

Posteriormente se realizaron ensayos de permeación por carga catódica, para los cuales se depositó sobre la superficie de salida de la membrana de permeación una película de paladio de 10 nm de espesor de acuerdo al método descrito en 2.1.4 Esta vez la superficie de entrada se dejó desnuda, tal cual queda después del tratamiento de electropulido.

Para los ensayos de carga catódica se introdujeron en la cámara de carga dos electrolitos diferentes: una solución conteniendo ion cloruro identificada como solución A y otra conteniendo ion sulfato identificada como solución B, cuyas composiciones se detallan en la Tabla III. El pH de ambas soluciones se reguló mediante un tampón AcOH/AcONa, y se ajustó a un valor de 3,00 mediante agregado de una concentración apropiada de AcOH. Estas soluciones fueron elegidas entre todas las usadas en los ensayos de corrosión por los siguientes motivos: a) se escogieron soluciones tamponadas, ya que el comportamiento de dichas soluciones es objeto del presente trabajo; b) entre las soluciones tamponadas, se prefirió el valor de pH 3 y no el de 3,5 para poder estudiar la superficie de entrada en condiciones de menor estabilidad de la película pasiva; c) la presencia alternativa de sulfato o cloruro podría poner de manifiesto un efecto despasivante de este último ion sobre la superficie de entrada de la membrana de permeación, e influir de esta manera sobre la entrada del hidrógeno; d) se estudiaron asimismo las soluciones de tampón concentrado (0,4% en peso de AcONa) para poder eventualmente detectar el efecto despasivante del anión acetato en esas concentraciones, tal como fuera reportado por Amaya y Ueda [4].

Tabla III. Composición de las soluciones usadas para la carga catódica.

Solución	Na ₂ SO ₄	NaCl	AcONa	AcOH
	M (mol l ⁻¹)	M (mol l ⁻¹)	M (mol l ⁻¹)	M (mol l ⁻¹)
A	-	0,86	0,049	1,88
B	0,45	-	0,049	2,25

De la misma manera que en el caso de la carga en fase gaseosa, la superficie de salida de la membrana se puso en contacto con una solución de NaOH 0,1M y se polarizó a +0,97 V respecto del potencial de equilibrio H⁺/H₂ en la solución (+0,97 V_{ERH}) de manera de oxidar cuantitativamente al hidrógeno y medir el flujo en la superficie de salida como su equivalente faradaico [A cm⁻²].

Cuando la superficie de entrada entra en contacto con el electrolito (solución A o B) se observa una evolución del potencial hacia el E_{corr} del acero 13Cr modificado en ese medio. Simultáneamente, en la superficie de salida se observa un transitorio de difusión que se estabiliza en una densidad de corriente relativamente pequeña. Este transitorio de difusión es consecuencia del hidrógeno producido sobre la superficie de entrada como consecuencia de la reacción catódica a E_{corr} . En la Tabla IV se muestran

los intervalos de E_{corr} obtenidos para las soluciones estudiadas, respecto del Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).

Tabla IV: Potenciales de Corrosión en las soluciones ensayadas

Solución	E_{corr} (V _{ENH})
A	(-0,16 , -0,18)
B	(-0,15 , -0,18)

Para obtener los transitorios crecientes se impuso un potencial catódico (en relación con el potencial de corrosión) sobre la superficie de entrada. Este potencial varió en los diferentes transitorios entre -0,28 V y -0,68 V_{ENH}. Para obtener los transitorios decrecientes el potencial en la cámara de carga se fijó en -0,03 V_{ENH}. Este valor del potencial es un compromiso para lograr una concentración de hidrógeno suficientemente baja en la superficie de entrada y a la vez mantener al acero 13Cr modificado en la región pasiva, de manera evitar la disolución anódica la consiguiente pérdida de material. Los ensayos de permeación de hidrógeno con carga catódica se llevaron a cabo a dos temperaturas: 35°C y 70°C.

REFERENCIAS:

[1] B. Wilde and E. Williams, Electrochimica Acta 16 (1971), 1971-1985

[2] D.S. Dunn, N. Sridhar, G.A. Cragnolino, Corrosion, 52 N°2 (1996), 115-124

[3] M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc. A270 (1962) 90-102.

[4] H. Amaya y M. Ueda, Corrosion 99, Paper nº 585, NACE Int., Houston, (1999).

3. RESULTADOS

3.1 Ensayos de corrosión

3.1.1 Comportamiento anódico a 25°C

3.1.1.1 Soluciones no tamponadas de: H₂SO₄ 0,5M (pH 0,47) y 0,09M (pH 1,24); Na₂SO₄ 0,1 M y NaCl 5% en peso ajustadas a pH 3 y 3,5.

La Tabla V presenta los valores promedio de los potenciales de corrosión (E_{corr}) medidos a circuito abierto para el acero 13Cr modificado en los diferentes medios. Con fines comparativos se ha incluido el potencial del electrodo reversible de hidrógeno ($E_{H+/H2}$) calculado para los diferentes valores de pH ensayados.

Tabla V: Potenciales de corrosión

MEDIO	$E_{corr}(V_{ENH})$	$E_{H+/H2}(V_{ENH})$ calculado	$E_{corr} - E_{H+/H2}$ (V)
H ₂ SO ₄ 0,5M - pH 0,47	-0,234	-0,028	-0,206
H ₂ SO ₄ 0,09 - pH 1,24	-0,199	-0,073	-0,126
Na ₂ SO ₄ 0,1M - pH 3	-0,160	-0,1773	0,017
Na ₂ SO ₄ 0,1M - pH 3,5	-0,120	-0,2068	0,087
NaCl 5% - pH 3	-0,171	-0,1773	0,006
NaCl 5% - pH 3,5	-0,200	-0,2068	0,007

El E_{corr} se define como el potencial al cual la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas resultan iguales de tal modo que la corriente neta que circula por el metal resulta igual a cero. Luego al E_{corr} , la corriente de corrosión $i_{corr} = i_{anódica} = - i_{catódica}$. Para el acero 13Cr modificado ensayado en medio acuoso desaireado las principales hemirreacciones que ocurren al E_{corr} son la "oxidación" del hierro a una velocidad dada por la $i_{anódica}$ y la reducción del protón de acuerdo a la reacción $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ a una velocidad dada por la $i_{catódica}$. Luego, de acuerdo a la definición de i_{corr} , la corriente de disolución del material podría estimarse a partir de la evaluación de la $i_{catódica}$ [1]. Por ser la reacción de evolución de hidrógeno un proceso controlado por transferencia de carga, la $i_{catódica}$ es directamente proporcional al sobrepotencial de hidrógeno (η) expresado como la diferencia entre E_{corr} y el potencial reversible de hidrógeno ($E_{H+/H2}$). De tal forma que cuanto mayor sea esta diferencia mayor será la corriente catódica de evolución de hidrógeno, y por lo tanto mayor será la corriente de disolución del acero 13Cr. Luego, se puede inferir que la diferencia entre E_{corr} y $E_{H+/H2}$ da una idea cualitativa de la velocidad de corrosión del material en los medios ensayados. En las soluciones de H₂SO₄ (pH 0,47 y 1,24) el E_{corr} del acero 13Cr modificado resulta inferior en 0,2 y 0,12 V respectivamente frente al $E_{H+/H2}$. En soluciones de Na₂SO₄ 0,1M y NaCl 5% en peso, a pH 3 y 3,5 el E_{corr} resulta semejante o superior al $E_{H+/H2}$ lo que indica que el material no sufre corrosión apreciable a estos valores de pH.

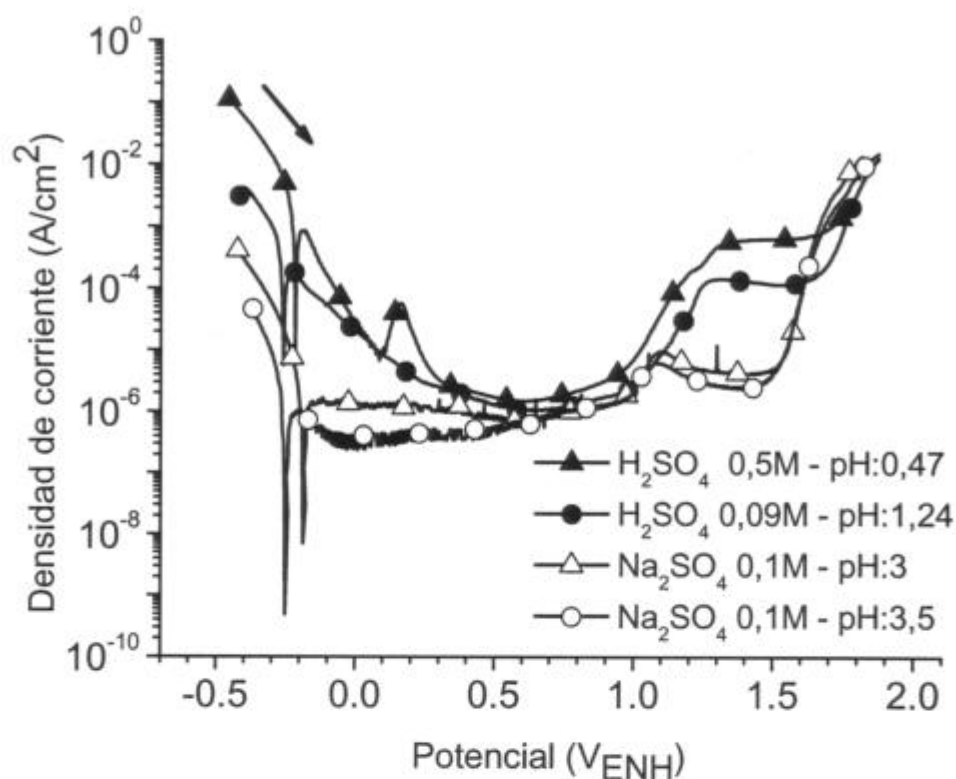


Fig. 1. Curvas de polarización en H_2SO_4 (pH 0,47 y 1,24) y Na_2SO_4 0,1M (pH 3 y 3,5).

La Fig.1 muestra las curvas de polarización obtenidas en soluciones de H_2SO_4 y Na_2SO_4 0,1 M a diferentes valores de pH. Se observa que la corriente de evolución de hidrógeno disminuye a medida que aumenta el pH. En H_2SO_4 0,5M (pH 0,47) se detecta una corriente de disolución activa de $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ a $-0,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Al aumentar el potencial la corriente desciende hasta $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ y a $+0,16 \text{ V}_{\text{ENH}}$ se observa un leve aumento hasta $6 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. A mayor potencial la corriente desciende hasta valores pasivos comprendidos entre 2 y $3 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ y para potenciales superiores a $+1,0 \text{ V}_{\text{ENH}}$ la corriente aumenta hasta $5 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ debido al fenómeno de transpasividad. El aumento de corriente observado a potenciales superiores a $+1,7 \text{ V}_{\text{ENH}}$ corresponde a la evolución de oxígeno sobre la probeta. Para H_2SO_4 a pH 1,24 la corriente de disolución activa a $-0,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$ resulta casi un orden de magnitud menor y no se observa el pico a $+0,16 \text{ V}_{\text{ENH}}$, siendo la corriente pasiva de aproximadamente $2 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. A este pH la corriente límite de transpasividad ($10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$), resulta inferior a la observada en H_2SO_4 a pH 0,47.

El acero 13Cr ensayado en soluciones de Na_2SO_4 0,1M a pH 3 y 3,5 no presenta disolución activa observándose que la corriente de pasividad (del orden de $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$) disminuye con el aumento del pH. A $+1,1 \text{ V}_{\text{ENH}}$ se detecta un pico de corriente de aproximadamente $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Este pico coincide con el inicio de la transpasividad observada en soluciones de H_2SO_4 , sin embargo al aumentar el potencial la corriente decrece nuevamente hacia valores característicos de la pasividad. El aumento de corriente detectado a partir de $+1,5 \text{ V}_{\text{ENH}}$ corresponde a la reacción de evolución de oxígeno.

La observación superficial mediante Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras polarizadas en H_2SO_4 indica un ataque selectivo que revela características de la microestructura (Fig. 2 a y b). El material ensayado en soluciones de Na_2SO_4 0,1M a pH 3 y 3,5 no presenta daño alguno.

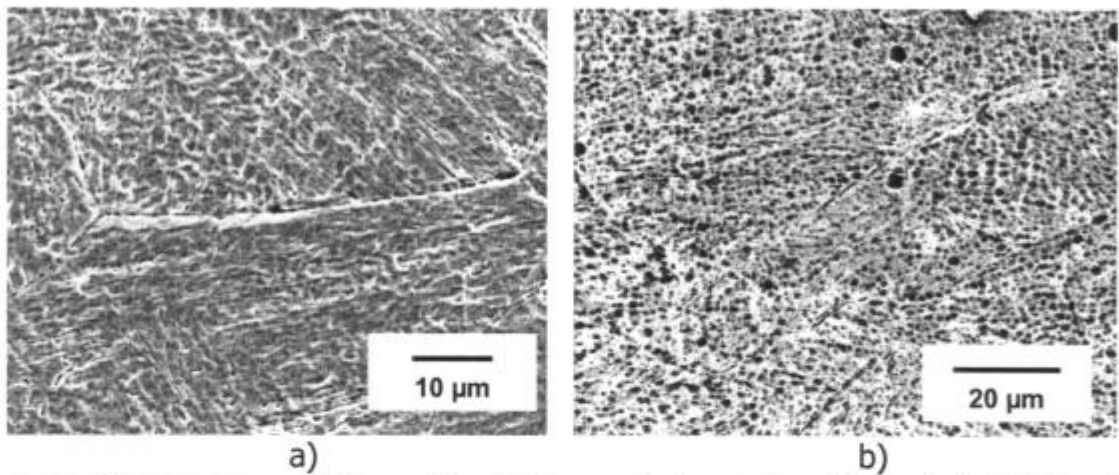


Fig. 2. Superficie del acero 13Cr modificado luego de la polarización en (a): H_2SO_4 pH: 0,47; y (b) en H_2SO_4 pH: 1,24.

En la Fig. 3 se presentan las curvas potenciocinéticas obtenidas en solución de NaCl 5% en peso a pH 3 y 3,5, iniciadas ya sea desde E_{corr} o desde un potencial catódico 0,25V por debajo de E_{corr} .

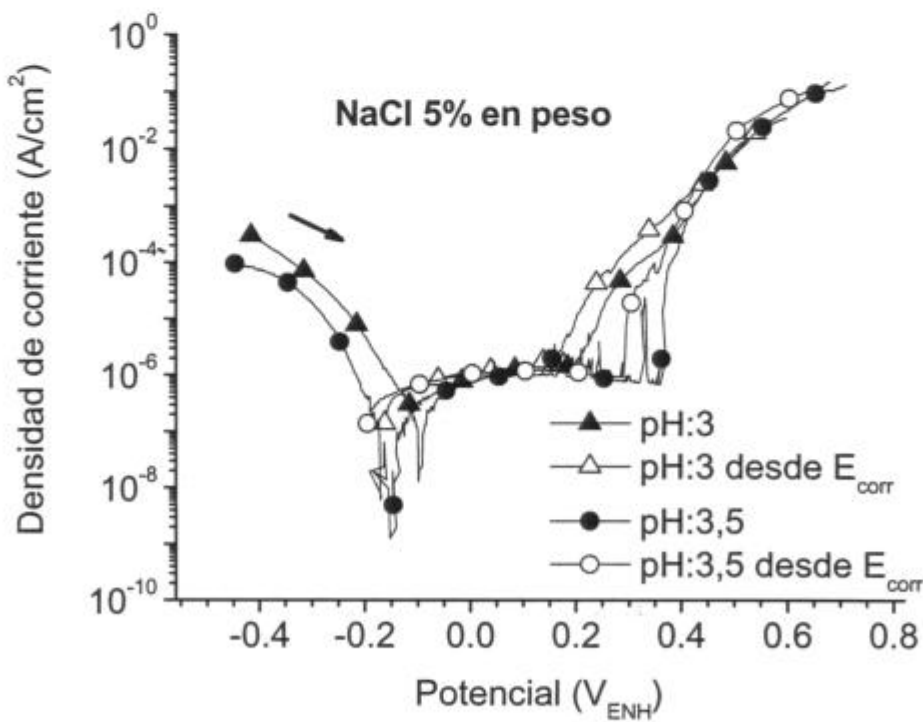


Fig.3: Curvas de polarización en NaCl 5 % en peso a pH 3 y 3,5.

Para NaCl 5% en peso a pH 3 y 3,5 en la región catódica se observa que la corriente de evolución de hidrógeno disminuye con el aumento del pH. En la región anódica a potenciales moderados (menores que $\sim 0,2 V_{ENH}$) las probetas presentan corrientes de pasividad del orden de $10^{-6} A cm^{-2}$, las cuales resultan semejantes a las determinadas en soluciones de Na_2SO_4 0,1M a los mismos valores de pH. En la Fig.3 se observa además un importante aumento de la corriente al potencial de ruptura de la pasividad o potencial de picado (E_p). A pH 3, el E_p varió entre +0,16 y +0,2 V_{ENH} mientras que a pH 3,5 se determinaron valores de +0,28 y +0,36 V_{ENH} .

Las micrografías MEB de la Fig. 4 muestran la morfología de las picaduras obtenidas luego de la polarización en NaCl 0,5% en peso pH 3. Inicialmente las picaduras presentan una morfología semiesférica, alcanzando diámetros del orden de los 100-500 μm (Fig.4a). El fondo de las cavidades no es liso sino que presenta estrías. Posteriormente la coalescencia de estas picaduras daría lugar a cavidades extendidas como las que se muestran en la Fig.4b. El mismo tipo de ataque se observó para soluciones de NaCl 5% en peso a pH 3,5.

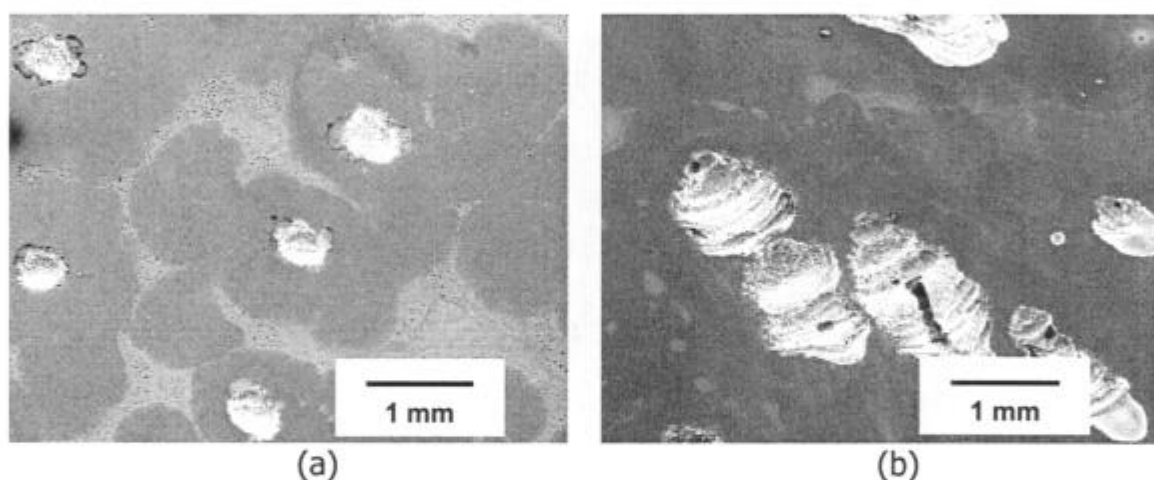


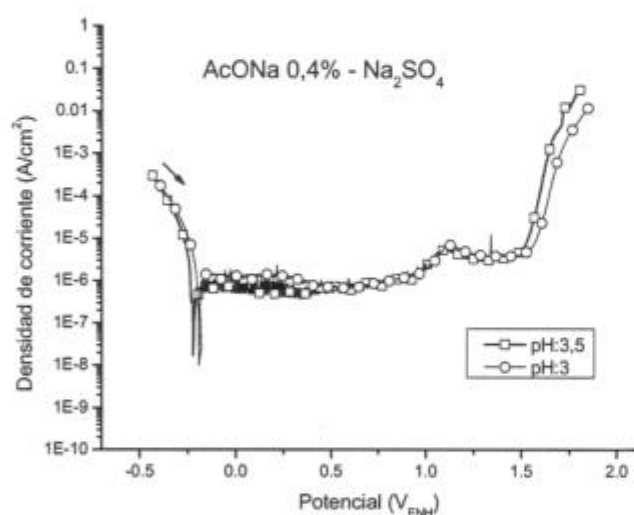
Fig. 4: (a) Picaduras semiesféricas crecidas sobre el acero 13 Cr modificado. (b) coalescencia de picaduras que generan cavidades en la superficie del material.

3.1.1.2 Soluciones de NaCl y Na_2SO_4 tamponadas a pH 3 y 3,5 con AcONa - AcOH.

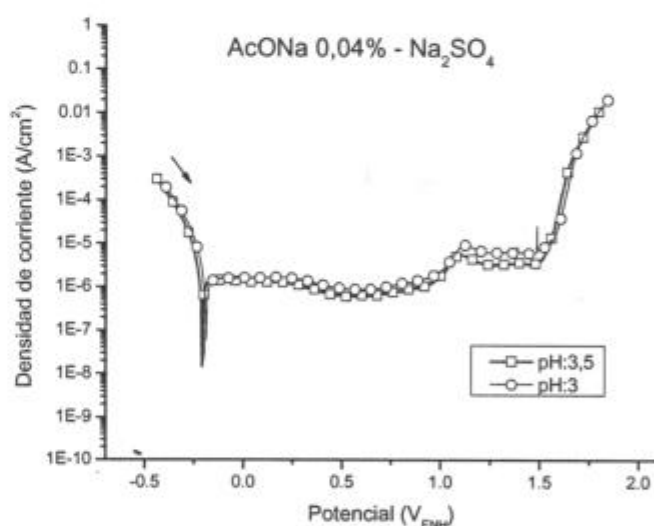
En la Tabla VI se observa que los valores de E_{corr} a circuito abierto del acero 13Cr en las diferentes soluciones tamponadas resultan similares o levemente superiores al potencial del electrodo reversible de hidrógeno (E_{H^+/H_2}) calculado para pH 3 y pH 3,5; según corresponda. Si se acepta que la reacción $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ es el proceso catódico dominante, y considerando los pequeños valores que presenta la diferencia entre E_{corr} y E_{H^+/H_2} , se puede inferir que el material no sufre corrosión apreciable en soluciones concentradas o diluidas en AcONa y tamponadas a pH 3 y 3,5 con AcOH. Como se mencionó anteriormente, el mismo comportamiento se observó en soluciones de Na_2SO_4 0,1M y NaCl 5% en peso de pH 3 y 3,5 no tamponadas. Estos resultados indican que el acero 13Cr no sufre corrosión a estos valores de pH y a 25°C.

Tabla VI: Potenciales de corrosión

MEDIO	$E_{corr} (V_{ENH})$	$E_{H+/H_2} (V_{ENH})$ calculado	$E_{corr} - E_{H+/H_2}$ (V)
Na₂SO₄ 6-7% +			
AcONa 0,4% – pH 3	-0,190	-0,1773	-0,013
AcONa 0,4% – pH 3,5	-0,147	-0,2068	0,060
AcONa 0,04% – pH 3	-0,165	-0,1773	0,012
AcONa 0,04% – pH 3,5	-0,184	-0,2068	0,023
NaCl 5% +			
AcONa 0,4% – pH 3	-0,174	-0,1773	0,003
AcONa 0,4% – pH 3,5	-0,192	-0,2068	0,015
AcONa 0,04% – pH 3	-0,166	-0,1773	0,011
AcONa 0,04% – pH 3,5	-0,187	-0,2068	0,020



(a) AcONa 0,4%



(b) AcONa 0,04%

Fig. 5: Curvas de polarización en soluciones de AcONa – AcOH – Na₂SO₄ a pH 3 y 3,5. (a) AcONa 0,4%. (b) AcONa 0,04%.

La Fig. 5 muestra las curvas de polarización anódica en soluciones de AcONa 0,4 y 0,04% en peso, ajustadas a pH 3 y 3,5 mediante AcOH y con agregado de Na₂SO₄. Se observa que la concentración de AcONa no afecta el comportamiento del material. Para ambas concentraciones de AcONa 0,4 y 0,04% el acero presenta corrientes de pasividad del orden de 10^{-6} A cm⁻² que disminuyen levemente al aumentar el pH. A +1,1 V_{ENH} se detecta un pico de corriente que señala el inicio de la transpasividad, sin embargo al aumentar el potencial la corriente decrece nuevamente hacia valores

característicos de la pasividad. El aumento de corriente detectado a $+1,5 V_{ENH}$ corresponde a la evolución de oxígeno. Las probetas ensayadas en estos medios no presentaron daño superficial.

La Fig. 6 muestra los dos tipos de montajes de probetas utilizados para estudiar la susceptibilidad del acero 13Cr a la corrosión por rendijas: a) Metal Sumergido y b) Máscara de Resina. Debe recordarse que para el montaje Metal Sumergido la probeta se posiciona de manera tal que la resina epoxi no toma contacto con la solución; por lo cual no hay posibilidad de que ingrese electrolito en una rendija debido a una eventual falla en la adherencia entre la resina y el metal base. Las curvas potenciocinéticas cíclicas trazadas en soluciones de NaCl 5% y AcONa 0,4% tamponadas a pH 3 y 3,5 y en soluciones de NaCl 5%, y AcONa diluido al 0,04% tamponadas a pH 3 y 3,5 para las probetas con ambos montajes se presentan en las Figs. 7 y 8 respectivamente.

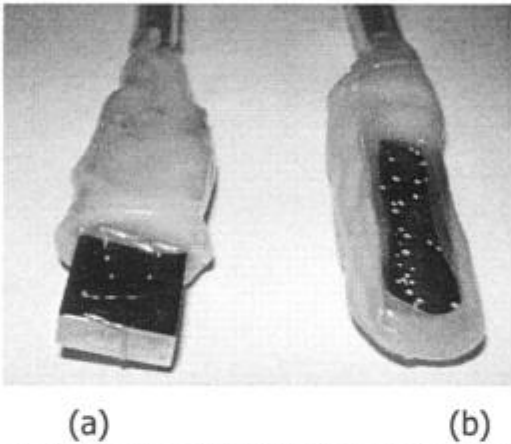


Fig. 6: Montaje de probetas: (a) Metal sumergido. (b) Máscara de Resina

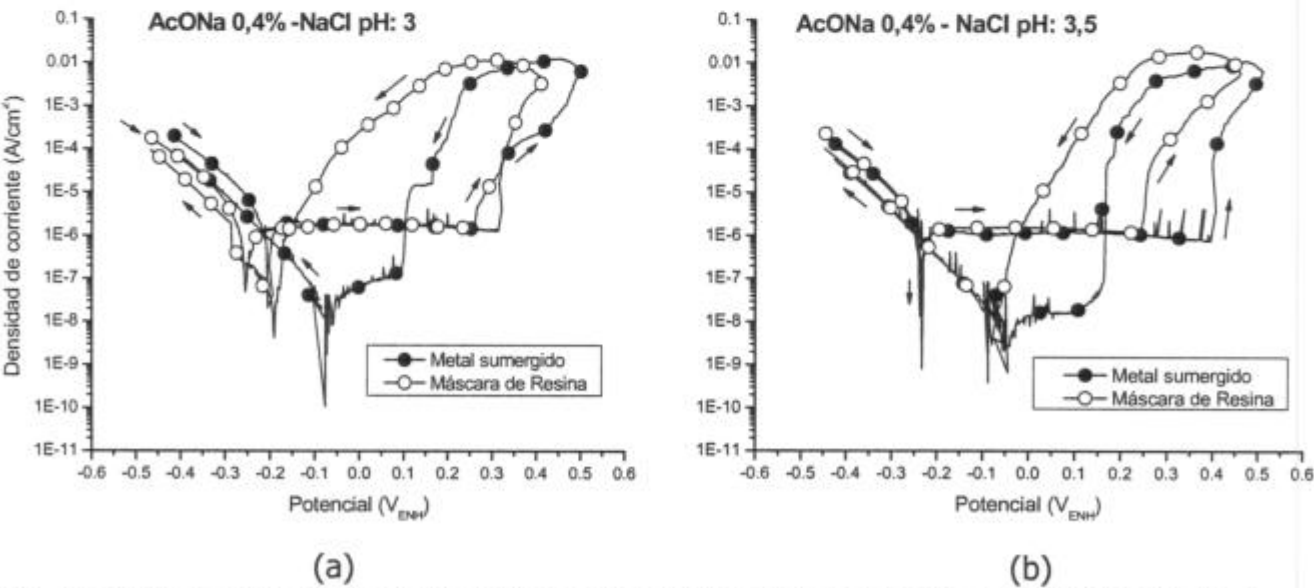
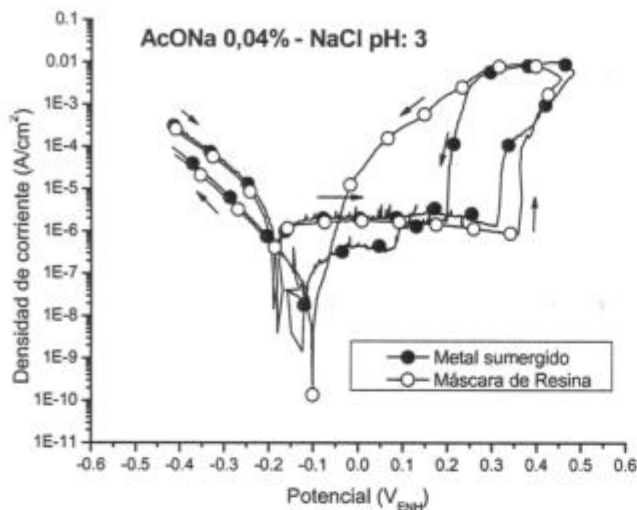
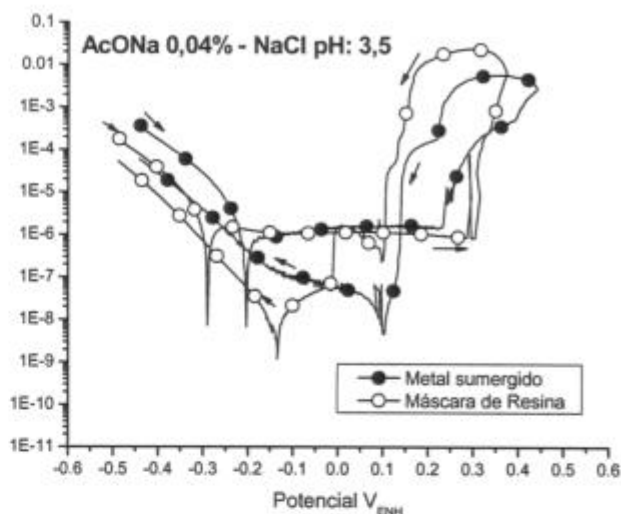


Fig. 7: Curvas potenciocinéticas cíclicas en soluciones de NaCl 5% con AcONa 0,4% + AcOH. (a) pH: 3. (b) pH: 3,5. (vb: 0,167 mV s⁻¹).



(a)



(b)

Fig. 8: Curvas potenciocinéticas cíclicas en soluciones de NaCl 5% con AcONa 0,04% + AcOH. (a) pH: 3. (b) pH: 3,5. (vb: 0,167 mV s⁻¹).

Las curvas de polarización cíclica (Figs. 7 y 8) brindan información sobre 3 parámetros característicos: a) El Potencial de Picado o de Ruptura de la Pasividad (E_p) (observado durante el barrido de potencial creciente) que corresponde al potencial en el cual la corriente anódica aumenta abruptamente a partir del valor de pasividad, b) un loop de histéresis observado al cambiar el sentido de la polarización y c) el potencial llamado Potencial de Repasivación (E_{rp}), al cual finaliza el loop de histéresis (durante la polarización potenciocinética decreciente) y la corriente alcanza nuevamente el valor de pasividad. Es aceptado que a potenciales más nobles que E_p se forman picaduras estables, entre E_p y E_{rp} las picaduras iniciadas a E_p crecen y por debajo de E_{rp} se repasivan [2]. La diferencia ($E_p - E_{rp}$) es un parámetro que sirve para caracterizar al loop de histéresis.

Tabla VII

SOLUCIONES DE NaCl 5% y	METAL SUMERGIDO			MÁSCARA		
	E_p (V _{ENH})	E_{rp} (V _{ENH})	($E_p - E_{rp}$) (V)	E_p (V _{ENH})	E_{rp} (V _{ENH})	($E_p - E_{rp}$) (V)
AcONa 0,4% - pH 3	0,313	0,104	0,209	0,261	-0,153	0,414
AcONa 0,4% - pH 3,5	0,397	0,168	0,229	0,244	-0,017	0,261
AcONa 0,04% - pH 3	0,311	0,200	0,111	0,359	-0,044	0,403
AcONa 0,04% - pH 3,5	0,231	0,136	0,095	0,303	0,102	0,201

En la Tabla VII se presentan los parámetros característicos extraídos de las curvas de polarización cíclica (correspondientes a las Figs. 7 y 8) para los dos montajes ensayados. Los Potenciales de Picado varían entre 0,231 y 0,397 V_{ENH} (Metal sumergido) y 0,244 y 0,359 V_{ENH} (Máscara). Para el montaje Metal sumergido la diferencia ($E_p - E_{rp}$) resulta menor que la observada para el montaje Máscara de resina.

Las mediciones del pH de las soluciones tamponadas luego de la polarización indican que no se observa variación apreciable en el pH de las soluciones conteniendo AcONa 0,4%, (curvas correspondientes a la Fig.7a y b). Para las soluciones de AcONa 0,04% se midió un aumento del orden de 0,2 unidades de pH al finalizar los ensayos en soluciones tamponadas a pH 3 (Fig. 8a), y de 0,1 unidades de pH para las curvas trazadas en soluciones tamponadas a pH 3,5 (Fig. 8b).

Al cabo de la polarización cíclica el acero 13Cr modificado presentó picaduras de morfología semiesférica en todos los medios y para ambos montajes. En las probetas con montaje Metal sumergido no se observó corrosión por rendijas mientras que no todas las probetas con montaje Máscara de resina desarrollaron corrosión en rendijas. La Fig. 9 muestra el aspecto superficial del acero 13Cr modificado con montaje Máscara de resina, al finalizar la curva de polarización de la Fig. 7a. En la Fig. 9a se observan picaduras semiesféricas en la superficie libre y debajo de la Máscara y además corrosión por rendijas debajo de la Máscara. La Fig. 9b muestra la morfología de una picadura. Como se observa en la Fig. 10a, el ataque en el interior de las rendijas resulta semejante al observado en el interior de las picaduras (Fig. 10b).

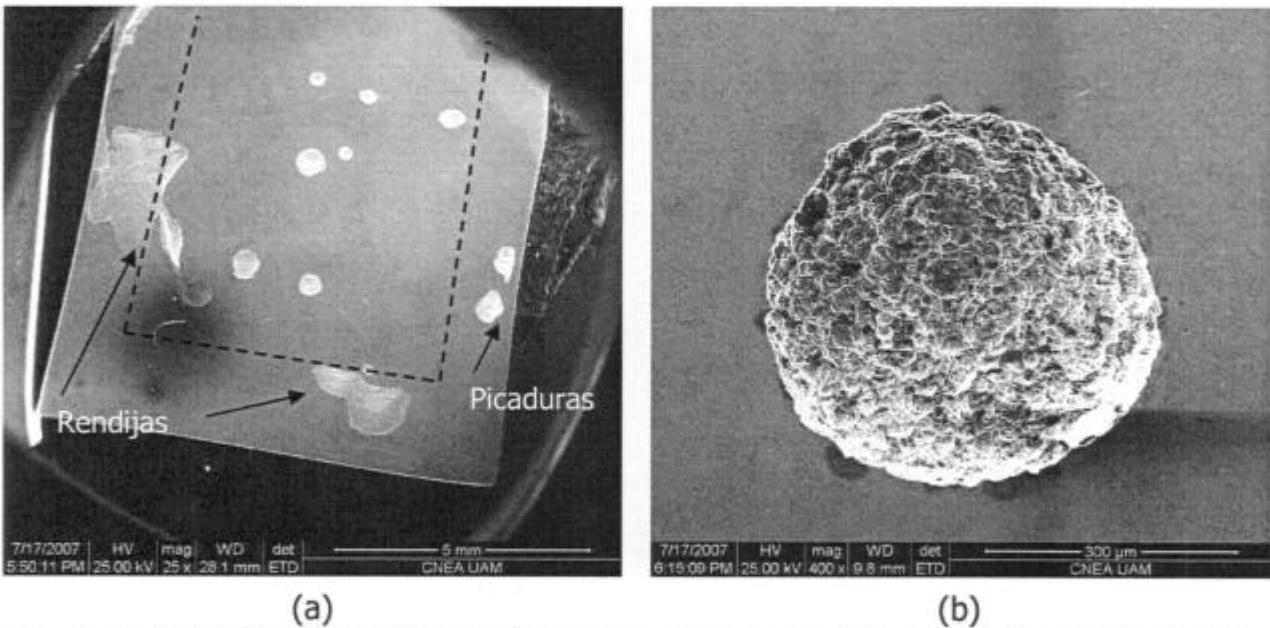
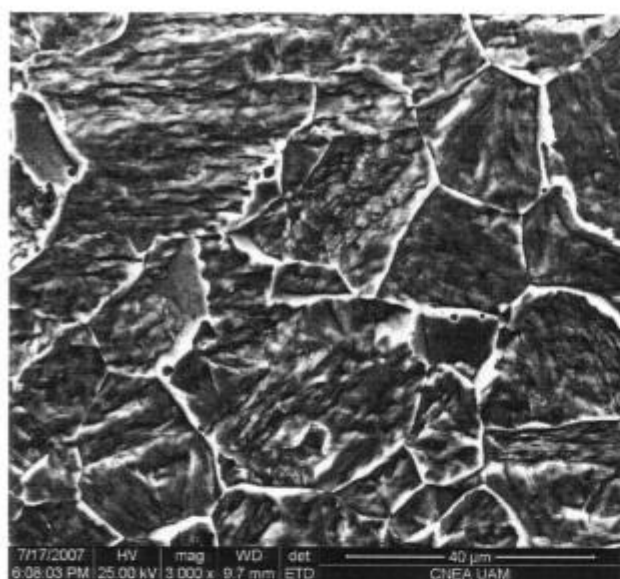
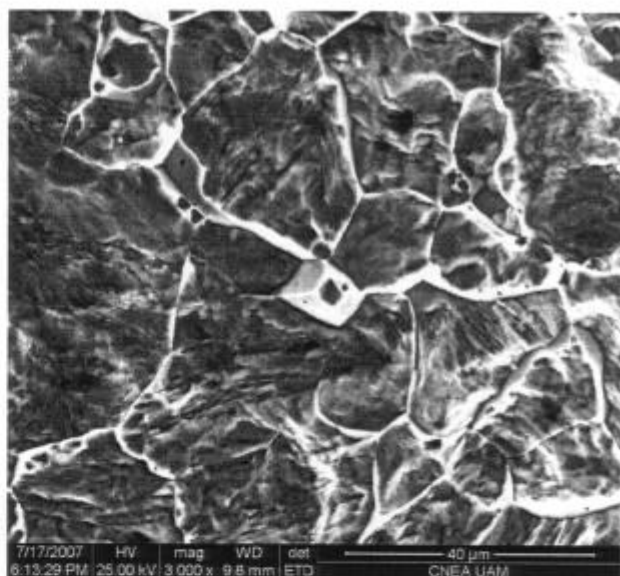


Fig. 9: Probeta de acero 13Cr modificado luego de la polarización cíclica en NaCl 5% - AcONa 0,4% - AcOH - pH 3. (a) Corrosión en rendijas debajo de la Máscara de resina y picaduras semiesféricas en la superficie libre y debajo de la Máscara. El límite entre la zona cubierta y la zona expuesta se ha indicado con línea de puntos. (b) Detalle de una picadura en la superficie libre de resina.



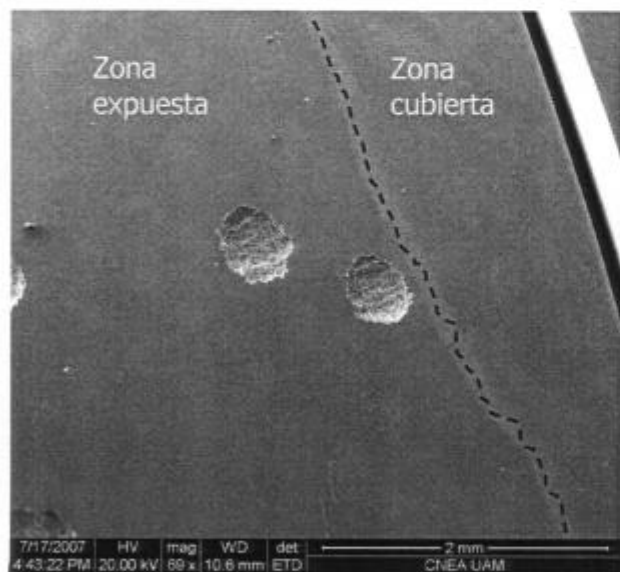
(a)



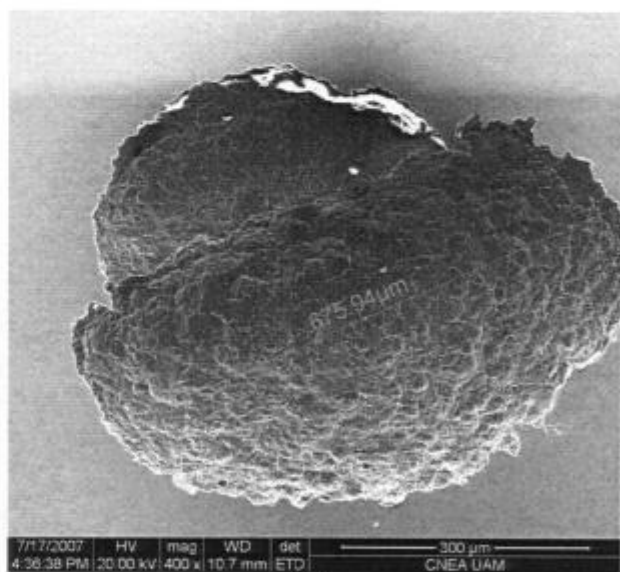
(b)

Fig. 10: Acero 13Cr modificado en NaCl 5% - AcONa 0,4% - AcOH - pH 3. (a) Morfología del ataque localizado en una de las rendijas mostradas en la Fig. 9a. (b) Ataque en el interior de la picadura mostrada en la Fig.9b.

La superficie del acero 13Cr con montaje Máscara de resina luego de la polarización correspondiente a la Fig. 8b no presentó ataque por rendijas debajo de la Máscara, observándose únicamente picaduras de morfología semiesférica, tal como se muestra en la Fig. 11.



(a)



(b)

Fig.11: Acero 13Cr modificado en NaCl 5% - AcONa 0,04% - AcOH - pH 3,5. (a) Se observan picaduras en la superficie libre de resina, y no aparece ataque debajo de la Máscara. El límite entre la zona cubierta y la zona expuesta se ha indicado con línea de puntos. (b) Picadura en la superficie libre del orden de 0,7 mm de diámetro.

3.1.2 Comportamiento catódico a 25°C

Con el objeto de estudiar con más detalle la reacción de evolución de hidrógeno sobre el acero 13Cr modificado y a fin de determinar los valores de potencial adecuados para realizar la carga catódica en los ensayos de permeación de hidrógeno, la polarización catódica se extendió hasta valores de potencial de 0,9 V por debajo de E_{corr} . Se analizó el comportamiento de este acero en soluciones de Na_2SO_4 y NaCl a pH 3 y 3,5 no tamponadas y tamponadas.

3.1.2.1 Soluciones no tamponadas de Na_2SO_4 0,1M y NaCl 5% en peso ajustadas a pH 3 y 3,5.

Las Fig. 12 y 13 muestran las curvas potenciocinéticas obtenidas en soluciones de Na_2SO_4 0,1M y NaCl 5% en peso a pH 3 y 3,5. En ambos medios, el barrido se inició a un potencial catódico de 0,9 V por debajo de E_{corr} en el sentido de potenciales crecientes.

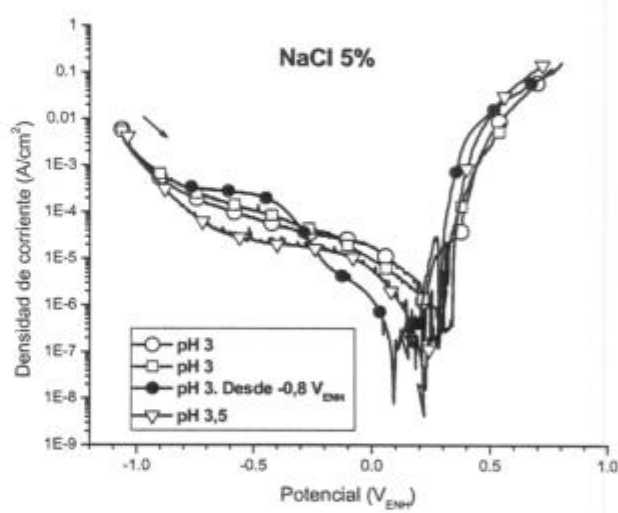
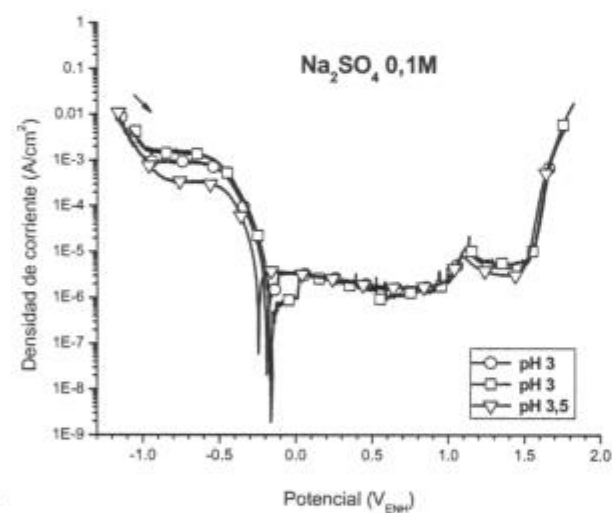


Fig. 12: Na_2SO_4 0,1M a pH 3 y 3,5 Fig.13: NaCl 5% en peso a pH 3 y 3,5
Figs. 12 y 13: Comportamiento electroquímico del acero 13Cr en soluciones de Na_2SO_4 y NaCl a pH 3 y 3,5 no tamponadas. Barrido de potencial iniciado a 0,9 V por debajo de E_{corr} .

En soluciones de Na_2SO_4 0,1M cuyo pH fue ajustado a 3 y 3,5 con H_2SO_4 (Fig.12), al comienzo del barrido catódico se observa un intenso desprendimiento de hidrógeno con corrientes de $|i| = 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ que corresponde a la reducción del agua. Para el intervalo de potencial comprendido entre $-0,9$ y $-0,5 \text{ V}_{\text{ENH}}$ se detecta una corriente límite catódica atribuida en principio al desprendimiento de hidrógeno del orden de $|i| = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ que disminuye cuando aumenta el pH. Las pendientes de Tafel del orden de 120 mV/década , determinadas entre $-0,50 \text{ V}_{\text{ENH}}$ y $-0,35 \text{ V}_{\text{ENH}}$ indican que en este intervalo de potencial la reacción de descarga de hidrógeno sobre el acero

13Cr, está controlada por transferencia de carga. Como se muestra en la Fig. 12 la polarización catódica a elevados sobrepotenciales no afecta el comportamiento anódico del material, siendo las corrientes de pasividad y transpasividad semejantes a las observadas en el mismo medio cuando la polarización se inicia a menor sobrepotencial catódico (ver Fig. 1 sección 3.1.1.1). Luego del ensayo, la superficie de las probetas mantuvo su brillo metálico, y la observación mediante Microscopía óptica y electrónica confirmó que la polarización catódica no produjo ataque en el material.

En soluciones de NaCl 5% en peso cuyo pH fue ajustado a 3 y 3,5 con HCl (Fig. 13), cuando la polarización catódica se inicia a $-1,1 V_{ENH}$, la corriente de evolución de hidrógeno proveniente de la reacción de reducción del agua resulta del orden de $6 \times 10^{-3} A cm^{-2}$. En el intervalo de potencial comprendido entre $-0,9$ y $-0,4 V_{ENH}$ la corriente límite no se define tan claramente como en las soluciones de Na_2SO_4 0,1M y alcanza valores del orden de $10^{-4} A cm^{-2}$ para pH 3 y $2 \times 10^{-5} A cm^{-2}$ para pH 3,5 que resultan inferiores a los observados en soluciones de Na_2SO_4 0,1M. La corriente catódica del orden de $10^{-5} A cm^{-2}$ observada a potenciales superiores al potencial reversible de hidrógeno ($E_{H+/H_2} = -0,1773 V_{ENH}$ a pH 3 y $E_{H+/H_2} = -0,2068 V_{ENH}$ a pH 3,5) corresponde a la reducción del oxígeno generado en el contraelectrodo durante la polarización catódica previa. Esta corriente catódica de oxígeno enmascara la corriente anódica de pasividad del acero 13Cr en este medio y determina un E_{corr} potenciocinético, superior al E_{corr} determinado a circuito abierto, a partir del cual se observa un brusco aumento en la corriente anódica que corresponde a ataque localizado. Si bien en este tipo de ensayos se observan variaciones en el E_{corr} potenciocinético, los potenciales a los cuales comienza el ataque localizado resultan semejantes a los obtenidos en el mismo medio cuando la polarización se inicia a menor sobrepotencial catódico (comparar Fig. 13 con Fig. 3 sección 3.1.1.1). Esto indica que la polarización catódica a elevados sobrepotenciales no afecta el comportamiento anódico del material en este medio. El aspecto de las probetas luego de la polarización iniciada a elevados sobrepotenciales catódicos resulta semejante al que presenta el acero 13Cr modificado cuando la polarización se inicia a un sobrepotencial catódico menor (Fig. 4 sección 3.1.1.1), observándose picaduras de morfología semiesférica sobre una superficie pasiva que aparece brillante a simple vista.

3.1.2.2 Soluciones de AcONa - AcOH tamponadas a pH 3 y 3,5

La Fig. 14 muestra las curvas potenciocinéticas del acero 13Cr modificado en soluciones de AcONa 0,4% y 0,04% en peso con agregado de Na_2SO_4 y ajustadas a pH 3 (Fig. 14a) y pH 3,5 (Fig. 14b) mediante AcOH. El comportamiento del acero 13Cr se analizó polarizando el material en dos sentidos: 1) desde un potencial catódico de 0,9 V por debajo de E_{corr} (siendo E_{corr} el potencial de corrosión medido a circuito abierto) en el sentido de potenciales crecientes y 2) a partir de E_{corr} en el sentido del potencial decreciente hasta alcanzar el mismo valor de sobrepotencial catódico (0,9 V) con respecto a E_{corr} . Ambas modalidades de trabajo están identificadas en la Fig.14.

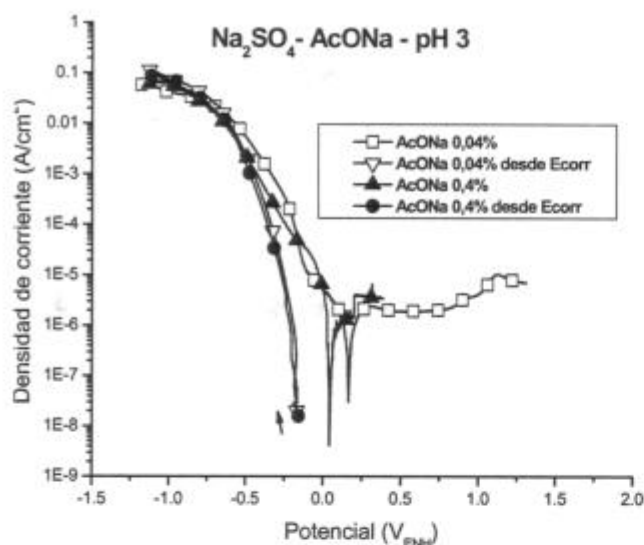
Para las dos concentraciones de AcONa y los dos valores de pH estudiados, se observa a bajos sobrepotenciales catódicos (entre $-0,35 V_{ENH}$ y $-0,50 V_{ENH}$) que el hidrógeno evoluciona sobre el acero 13Cr modificado con pendientes de Tafel del orden

de 120 mV/década, indicando que la velocidad de generación de hidrógeno está limitada por el proceso de transferencia de carga. Este comportamiento se observa más claramente en las curvas iniciadas desde E_{corr} en el sentido catódico. A partir de $-0,5 V_{ENH}$, esta pendiente aumenta gradualmente y se insinúa el comienzo de una región controlada por difusión con una corriente límite muy elevada, que no llega a resolverse completamente debido al escaso intervalo de potencial disponible. Para ambos valores de pH (Fig. 14 a y b) se observa que el sentido de la polarización no afecta los valores de esta corriente límite. Como muestra la Fig. 14a, para el intervalo de potencial comprendido entre $-0,7$ y $-1,2 V_{ENH}$, el acero 13Cr polarizado en soluciones de pH 3 presenta una corriente límite que varía entre 2×10^{-2} y $1 \times 10^{-1} A cm^{-2}$ y que resulta independiente de la concentración de AcONa. En los ensayos a pH 3,5 (Fig. 14 b) la corriente límite se encuentra mejor definida en el intervalo de potencial comprendido entre $-0,7$ y $-1,2 V_{ENH}$ y aumenta con la concentración de AcONa. Para el ámbito de potenciales señalado i_L varía entre 3×10^{-2} y $8 \times 10^{-2} A cm^{-2}$ para AcONa 0,4% y entre $1,4 \times 10^{-2}$ y $3,6 \times 10^{-2} A cm^{-2}$ para AcONa 0,04%.

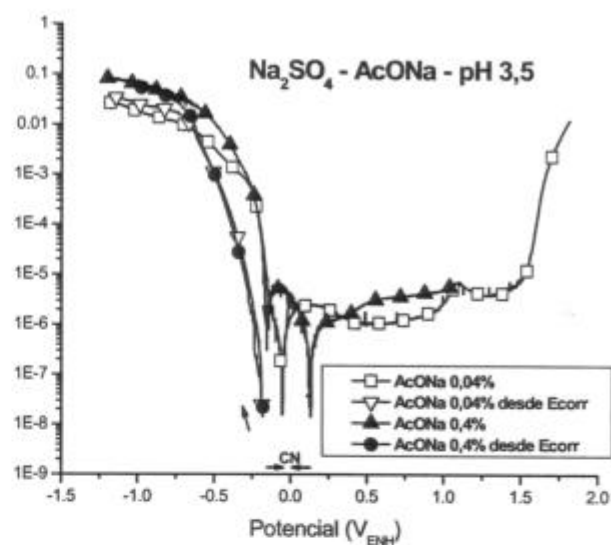
En estas soluciones tanto a pH 3 como a pH 3,5, se observa que el barrido iniciado a elevados sobrepotenciales catódicos así como la presencia de AcONa y AcOH no afectan el comportamiento anódico del material. Las corrientes anódicas y de transpasividad resultan semejantes a las observadas en soluciones de Na_2SO_4 (Fig. 1 sección 3.1.1.1 y Fig. 12). Al igual que en los ensayos con soluciones no tamponadas, la presencia del oxígeno, generado en el contraelectrodo durante la etapa catódica del barrido de potencial creciente, produce corrientes catódicas que elevan el E_{corr} potenciocinético por encima del E_{corr} a circuito abierto (Fig. 14 a). En particular las corrientes negativas observadas durante el barrido anódico en la curva trazada desde $-1,2 V_{ENH}$ en solución de AcONa 0,4% - Na_2SO_4 a pH 3,5 (intervalo de potencial identificado como "CN" en la Fig. 14b) indican que la corriente límite de reducción del oxígeno resulta superior en magnitud a la corriente de pasividad del acero 13Cr en este medio.

A fin de controlar el poder regulador de las soluciones de Na_2SO_4 - AcONa - AcOH tamponadas a pH 3 y 3,5, se midió el pH de las soluciones al finalizar los ensayos. Tanto en las mezclas con AcONa 0,4% como en aquellas con AcONa 0,04% tamponadas a pH 3 y 3,5, no se observó variación significativa del pH, ya sea que la polarización se haya llevado a cabo desde o hacia E_{corr} .

Las probetas ensayadas en estos medios mantuvieron su brillo metálico y la observación mediante Microscopía Óptica indicó que la polarización catódica no produjo ataque en el material.

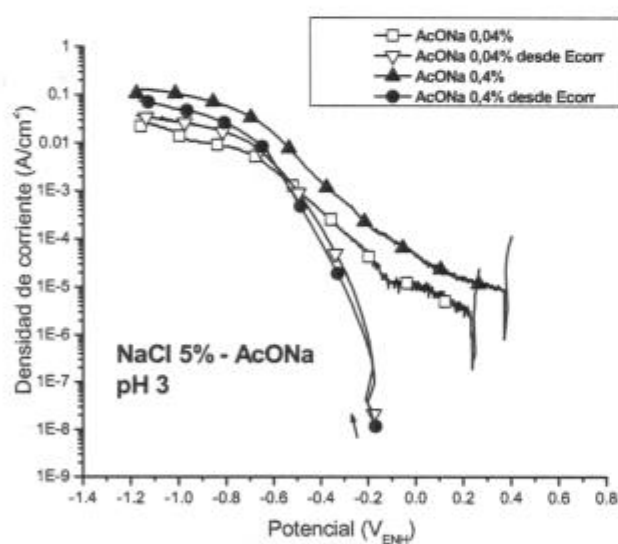


(a) : pH 3

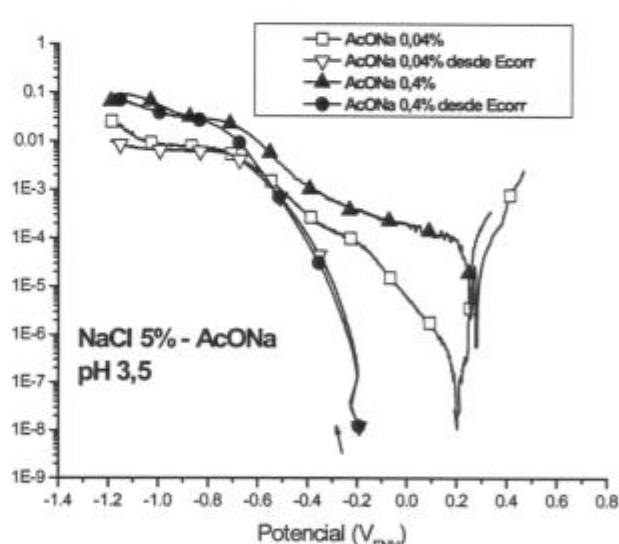


(b): pH 3,5

Fig. 14: Comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado en soluciones de AcONa 0,4% y 0,04% en peso con agregado de Na_2SO_4 y ajustadas a pH 3 y pH 3,5 mediante AcOH. Barrido de potencial desde E_{corr} (indicado en el gráfico) y desde -0,9 V con respecto a E_{corr} en el sentido de potenciales crecientes.



(a): pH 3



(b): pH 3,5

Fig. 15: Comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado en soluciones de AcONa 0,4% y 0,04% en peso con agregado de NaCl 5% en peso y ajustadas a pH 3 y pH 3,5 mediante AcOH. Barrido de potencial desde E_{corr} (indicado en el gráfico) y desde -0,9 V con respecto a E_{corr} en el sentido de potenciales crecientes.

El comportamiento del acero 13Cr modificado en soluciones de AcONa 0,4% y 0,04% en peso con agregado de NaCl 5% en peso y tamponadas a pH 3 y pH 3,5 mediante AcOH se muestra en la Fig. 15 a y b. Al igual que en las soluciones conteniendo Na_2SO_4 el barrido de potencial se realizó de dos maneras: 1) desde -0,9 V

con respecto a E_{corr} en el sentido de potenciales crecientes y 2) desde E_{corr} en el sentido del potencial decreciente hasta alcanzar un sobrepotencial catódico de 0,9 V con respecto a E_{corr} .

En las curvas iniciadas desde E_{corr} para las dos concentraciones de AcONa y los dos valores de pH estudiados, se observan claramente las pendientes de Tafel para la reacción de evolución de hidrógeno. Para el intervalo de potencial comprendido entre $-0,35 V_{ENH}$ y $-0,55 V_{ENH}$ se determinaron valores del orden de 120 mV/década, característicos de un proceso controlado por transferencia de carga. A mayores sobrepotenciales catódicos aparece una corriente límite de elevada magnitud. En las soluciones a pH 3 (Fig. 15 a) se observa que la corriente límite para el intervalo de potencial comprendido entre $-0,7$ y $-1,2 V_{ENH}$ varía con el sentido de la polarización y aumenta con la concentración de AcONa. Si bien para las curvas iniciadas desde E_{corr} se observa poca diferencia entre las I_L para las soluciones con distintas concentraciones de AcONa, las diferencias son mayores para los barridos iniciados desde $-1,2 V_{ENH}$. En estos casos, para el intervalo de potencial comprendido entre $-0,7$ y $-1,2 V_{ENH}$ la I_L varía entre $3,5 \times 10^{-2}$ y $1,1 \times 10^{-1} A cm^{-2}$ para AcONa 0,4% y entre 6×10^{-3} y $2,2 \times 10^{-2} A cm^{-2}$ para AcONa 0,04% observándose una variación de casi un orden de magnitud. Cuando la polarización se realiza en soluciones tamponadas a pH 3,5 (Fig. 15 b), la corriente límite definida entre $-0,7$ y $-1,2 V_{ENH}$ no varía con el sentido de la polarización, y se observa una clara dependencia de la misma con la concentración de AcONa. En el intervalo de potenciales comprendido entre $-0,7$ y $-1,2 V_{ENH}$ la I_L varía entre 2×10^{-2} y $8 \times 10^{-2} A cm^{-2}$ para soluciones con AcONa 0,4% y entre 5×10^{-3} y $1 \times 10^{-2} A cm^{-2}$ para soluciones con AcONa 0,04%. Nuevamente se observa que para soluciones de AcONa 0,4%, la corriente límite resulta casi un orden de magnitud superior a la observada en soluciones de AcONa 0,04%.

Tanto a pH 3 como a pH 3,5 (Fig. 15 a y b), en los barridos iniciados desde $-1,2 V_{ENH}$ hacia E_{corr} se observa el mismo fenómeno detectado en las curvas potenciocinéticas en soluciones no tamponadas de NaCl (Fig. 13). El oxígeno generado en el contraelectrodo durante la etapa catódica del barrido de potencial creciente, se reduce a HO^- y produce una corriente catódica de valores comprendidos entre 10^{-5} y $10^{-4} A cm^{-2}$. Esta corriente catódica enmascara la corriente anódica de pasividad del acero 13Cr en estos medios y determina un E_{corr} potenciocinético superior al E_{corr} determinado a circuito abierto. Este nuevo E_{corr} coincide con los potenciales a partir de los cuales comienza el ataque localizado en el material.

La medición del pH luego de los ensayos en las mezclas de NaCl 5% - AcONa - AcOH tamponadas a pH 3 y pH 3,5, indicó aumentos de hasta 0,3 unidades de pH en las soluciones concentradas de AcONa 0,4% y aumentos de hasta 0,6 unidades de pH en las soluciones diluidas de AcONa 0,04%. Estos aumentos resultan independientes del pH inicial de las mezclas y del sentido de la polarización.

Luego de la polarización desde E_{corr} hasta $-1,2 V_{ENH}$ no se observó daño sobre las probetas las cuales conservaron su brillo original. En cambio, en las muestras polarizadas desde $-1,2 V_{ENH}$ en el sentido de potenciales crecientes, se observaron picaduras sobre una superficie brillante y pasiva en aquellos ensayos en los cuales la corriente anódica alcanzó valores del orden de $10^{-3} A cm^{-2}$.

3.1.3 Comportamiento anódico a 70°C

3.1.3.1 Curvas de polarización en soluciones tamponadas de AcONa 0,4% -AcOH - pH 3

Es conocido que el acero 13Cr modificado presenta buen comportamiento frente a la corrosión en regiones de alto pH y baja temperatura en el diagrama temperatura - pH. Para complementar el estudio descripto anteriormente con respecto al pH, se estudió también la influencia de la temperatura. Para ello se analizó el comportamiento anódico del material a pH 3 en soluciones de AcONa 0,4% - AcOH a 70°C utilizando sulfato de sodio (Fig. 16a) o cloruro de sodio (Fig.16b) como electrolito soporte.

En la Fig. 16 se observa que en soluciones de AcONa 0,4% - pH 3 a 70°C conteniendo sulfato o cloruro de sodio, el acero 13Cr modificado sufre disolución activa, fenómeno no observado en ensayos a 25°C en los mismos medios (Figs. 5a y 7a, sección 3.1.1.2). En presencia de Na_2SO_4 (Fig. 16a) el material presenta una corriente de disolución activa de $3,9 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ a $-0,133 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Luego del pico de disolución activa, la corriente se reduce en un orden de magnitud a $-0,04 \text{ V}_{\text{ENH}}$ y a partir de este potencial se observa un aumento gradual de la corriente hasta alcanzar un valor de $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ en la región de transpasividad ($+1,08 \text{ V}_{\text{ENH}}$).

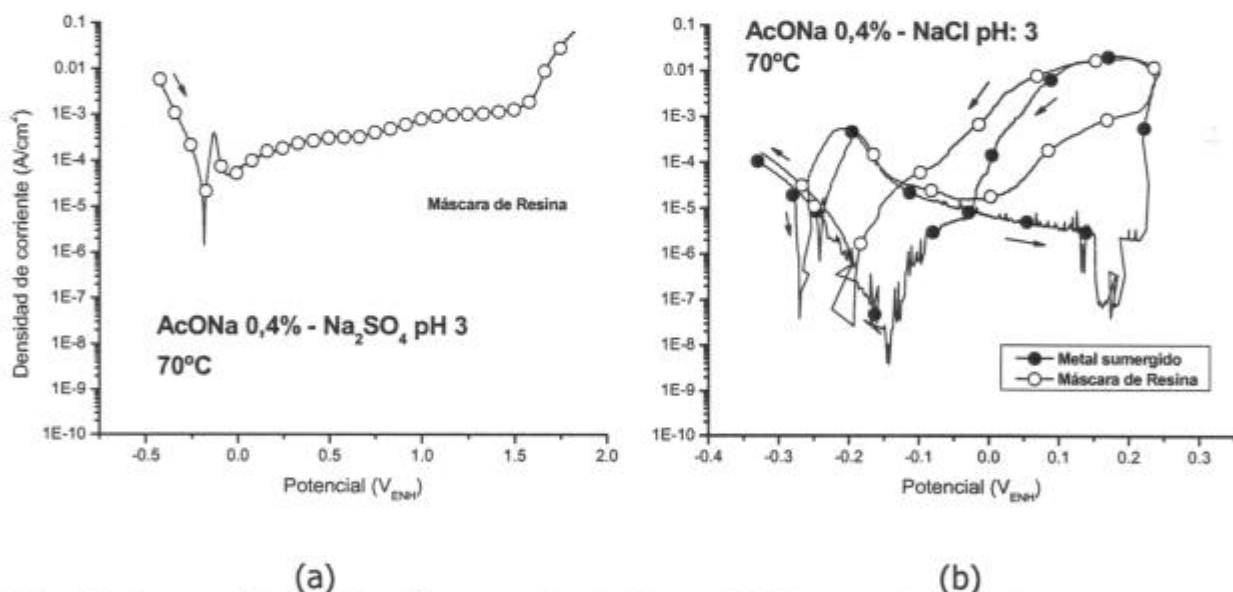


Fig. 16 Curvas de polarización potencioquinética a 70°C en AcONa 0,4% - pH 3 usando Na_2SO_4 (a) o NaCl (b) como electrolito soporte.

En la Fig. 16b se presentan las curvas potencioquinéticas cíclicas para el acero 13Cr modificado en solución de AcONa 0,4% pH 3 + 5% en peso de NaCl a 70°C para dos montajes diferentes de la probeta. En ambos casos se detecta el pico de disolución activa, observado también en soluciones de Na_2SO_4 , con corrientes de $5 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ a un potencial del orden de $-0,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$. En el montaje Metal sumergido, después del pico activo la corriente descende hasta alcanzar un valor mínimo de $3 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, típico de un comportamiento pasivo. A $+0,224 \text{ V}_{\text{ENH}}$ se produce un aumento neto de cuatro órdenes de magnitud en la corriente, que define claramente el Potencial de picado (E_p).

Luego del loop de histéresis se determina un valor de $E_{rp} \approx -0,026 V_{ENH}$. En el montaje Máscara de Resina luego del pico activo la corriente de pasividad desciende hasta $1,6 \times 10^{-5} A cm^{-2}$ y a partir de $E \approx 0,016 V_{ENH}$ se observa un aumento gradual de la densidad de corriente. El hecho de que el aumento de la corriente sea gradual y que el potencial al cual se inicia se encuentre dentro del loop de histéresis determinado para Metal sumergido, sugiere que a ese potencial comienza el ataque por rendijas en el material. En el barrido descendente, cuando la densidad de corriente disminuye hasta $3,5 \times 10^{-5} A cm^{-2}$, se determina un valor de $E_{rp} = -0,124 V_{ENH}$.

La observación de las probetas al cabo de la polarización en solución conteniendo Na_2SO_4 reveló ataque por disolución general como se muestra en la Fig. 17.

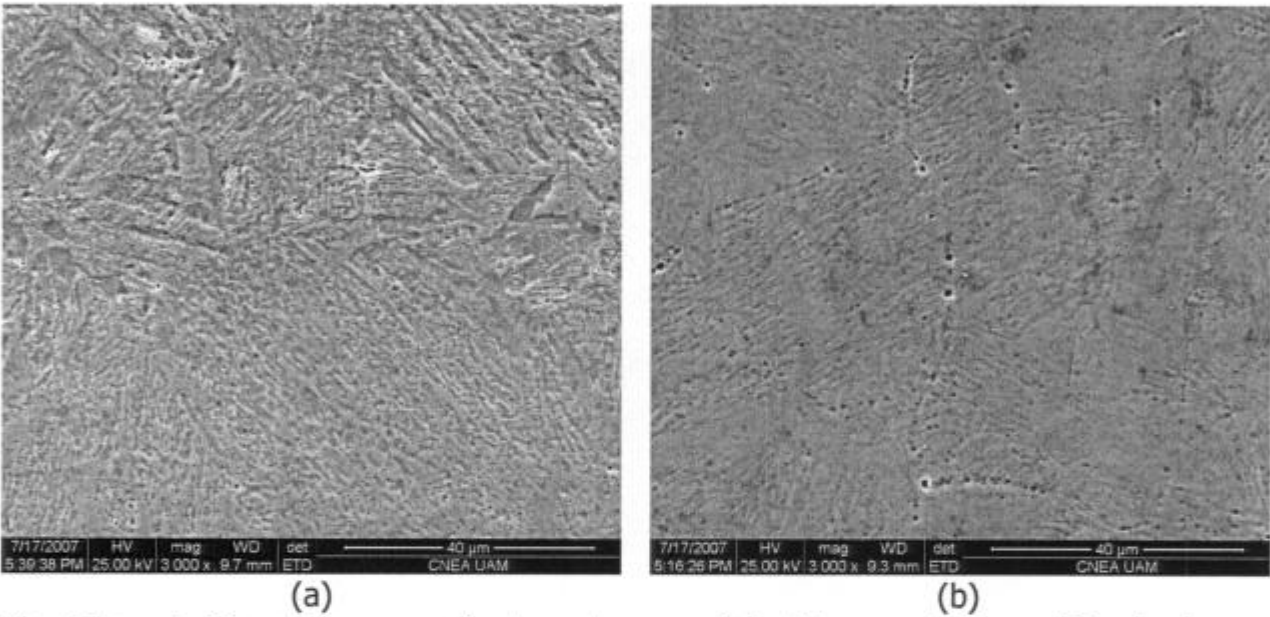


Fig. 17 a y b: Corrosión generalizada en la superficie del acero 13Cr modificado luego de la polarización en soluciones de AcONa 0,4% pH 3 + Na_2SO_4 a 70°C. Se observan orificios a lo largo del borde de grano austenítico que indicarían el desprendimiento de los carburos durante la disolución (Fig. 17 b).

En soluciones con NaCl el acero 13Cr modificado presenta disolución general y ataque localizado. Las probetas con montaje Metal sumergido muestran ataque generalizado en toda su superficie y picaduras semiesféricas. Las probetas con Máscara de resina presentan disolución general, ataque por picado y áreas extendidas correspondientes a corrosión por rendijas debajo de la cobertura con resina como se observa en la Fig. 18a. La Fig. 18b muestra el ataque generalizado de la superficie de la probeta provocado durante el pico de disolución activa.

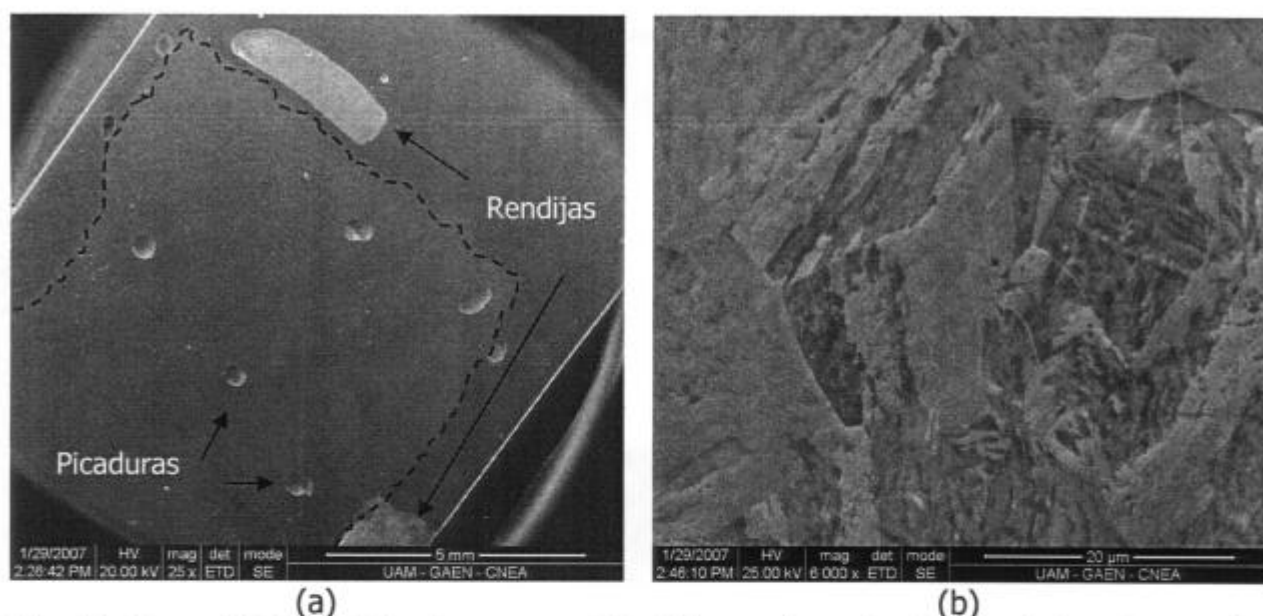


Fig. 18. Acero 13Cr modificado con montaje Máscara de resina luego de la polarización cíclica en AcONa 0,4% pH 3 + NaCl 5% a 70°C. (a) Ataque generalizado (sector rectangular gris claro no cubierto por la máscara), corrosión en rendijas (bandas claras por debajo de la máscara) y picaduras aproximadamente semiesféricas. (b) Detalle de la corrosión generalizada.

3.1.3.2 Ensayos a potencial constante en AcONa 0,4% - AcOH - NaCl 5%- pH 3

Con el objeto de determinar si el tratamiento catódico de permeación de hidrógeno podría afectar la pasividad del acero 13Cr modificado, se realizaron ensayos a potencial constante registrándose la corriente en función del tiempo. Las condiciones elegidas fueron las utilizadas durante los ensayos de permeación de hidrógeno.

Se trabajó con probetas con montaje Máscara de resina en solución de AcONa 0,4% pH 3 + NaCl 5% a 70°C. Inicialmente la probeta se mantuvo a un potencial anódico de $-0,028 V_{ENH}$ durante 5000 seg. Luego se realizó un tratamiento catódico con evolución de hidrógeno a $-0,677 V_{ENH}$ durante 1800 seg y finalmente se volvió a aplicar el mismo potencial anódico de $-0,028 V_{ENH}$, estudiándose la evolución de la corriente con el tiempo en todos los casos.

La Fig. 19 muestra la evolución de la corriente con el tiempo durante la anodización a $-0,028 V_{ENH}$. A fin de evitar el fenómeno de disolución activa observado a 70°C al Potencial de corrosión a circuito abierto (sección 3.1.3.1), la probeta se sumergió en la solución a 25°C, se determinó el E_{corr} y se procedió a la polarización. En la Fig. 19 se observa que la densidad de corriente alcanzó valores del orden de $3 \times 10^{-5} A cm^{-2}$ al comenzar la potenciostatización a $-0,028 V_{ENH}$ a 25°C. Luego de 1000 seg cuando la densidad de corriente hubo descendido a valores característicos de la pasividad en ese medio ($1,2 \times 10^{-6} A cm^{-2}$) se comenzó a termostatar la solución a 70°C. En la Fig. 19 se ha señalado el inicio de la termostatación a 70°C y el tiempo transcurrido hasta alcanzar esta temperatura. La probeta se mantuvo en estas

condiciones por un tiempo total de 5000 seg, alcanzando una corriente pasiva del orden de $2 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ a 70°C .

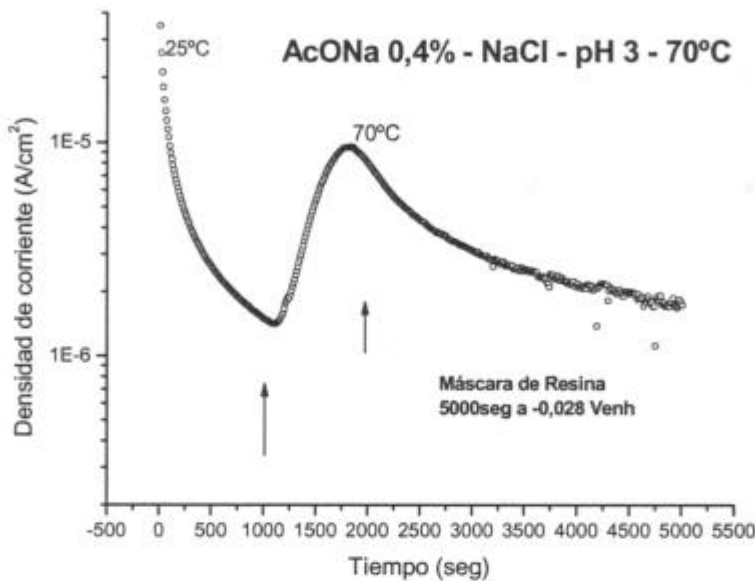
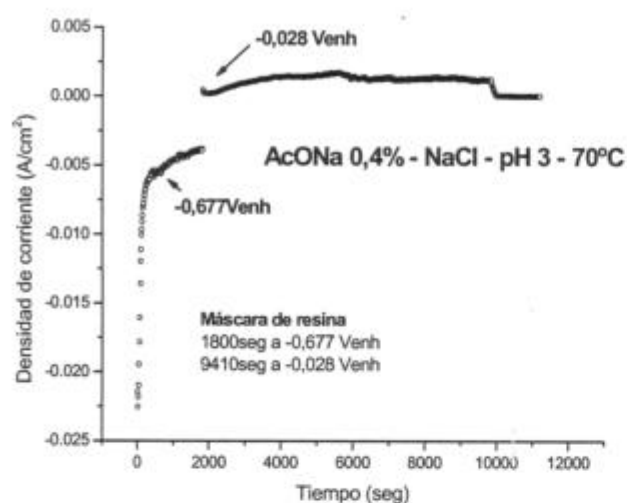


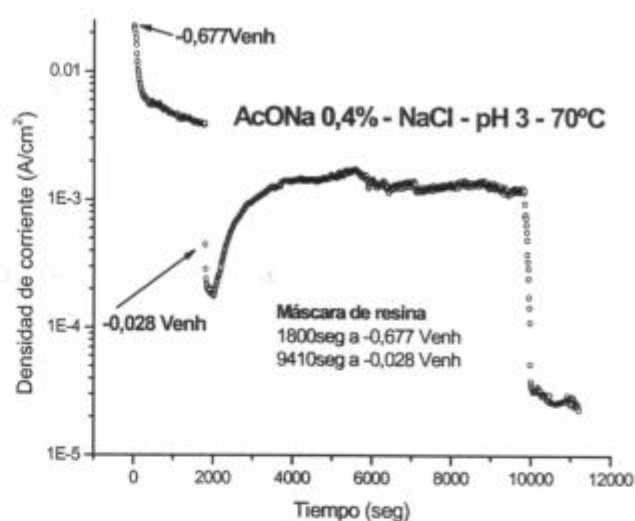
Fig. 19. AcONa 0,4% – NaCl - pH: 3 a 25°C y 70°C . Evolución de la densidad de corriente en función del tiempo de anodizado a $-0,028 \text{ V}_{\text{ENH}}$.

La Fig. 20 a y b muestra en escalas lineales y logarítmicas respectivamente, el comportamiento de la densidad de corriente en función del tiempo durante el tratamiento catódico a $-0,677 \text{ V}_{\text{ENH}}$ y el posterior anodizado a $-0,028 \text{ V}_{\text{ENH}}$. La probeta previamente anodizada a $-0,028 \text{ V}_{\text{ENH}}$ (Fig. 19), se polarizó a $-0,677 \text{ V}_{\text{ENH}}$ durante 1800 seg registrándose un descenso en la corriente catódica de evolución de hidrógeno tal como se observa en la Fig. 20a. Luego de este tratamiento catódico la probeta se polarizó nuevamente a $-0,028 \text{ V}_{\text{ENH}}$ durante 9410 seg. En la Fig. 20b se observa que al comenzar la polarización a $-0,028 \text{ V}_{\text{ENH}}$ la densidad de corriente aumenta con el tiempo hasta alcanzar valores significativamente altos del orden de $1 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, que no se corresponden con los valores de pasividad detectados durante el primer tratamiento de anodizado (Fig. 19). Luego de un lapso de 8000 seg, la densidad de corriente desciende abruptamente casi dos órdenes de magnitud alcanzando valores del orden de $2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, cercanos a los valores de una corriente pasiva. El comportamiento de la corriente en función del tiempo sugiere que, durante la repolarización a $-0,028 \text{ V}_{\text{ENH}}$ la superficie de la probeta experimentó algún proceso de ataque localizado. Con el transcurso del tiempo, las condiciones no pudieron mantenerse y la zona afectada se repasivó.

Luego del ciclo anódico-catódico-anódico la superficie libre de la probeta se observó brillante y sin ningún tipo de daño. Sin embargo debajo de la Máscara de resina se detectó un extenso cordón de ataque localizado adjudicado a corrosión en rendijas. El aumento significativo de la corriente durante el segundo paso de anodizado a $-0,028 \text{ V}_{\text{ENH}}$ corrobora este tipo de comportamiento. La Fig. 21 muestra el ataque localizado debajo del recubrimiento de resina.

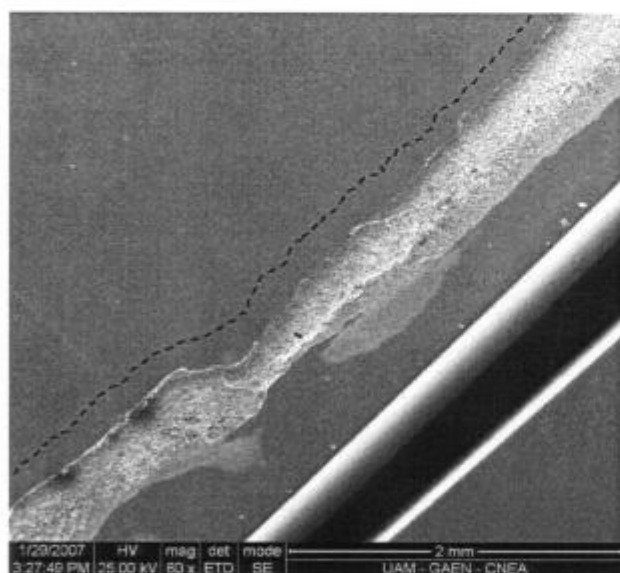


(a)

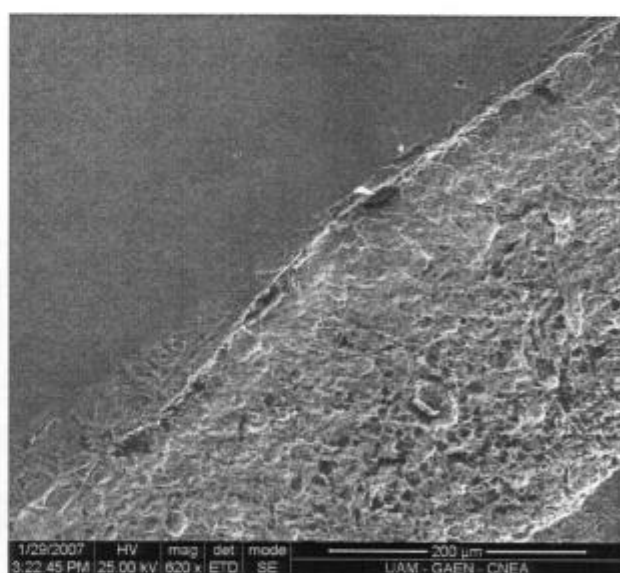


(b)

Fig. 20: Acero 13Cr modificado en AcONa 0,4% – NaCl5% - pH 3 a 70°C. Evolución de la densidad de corriente en función del tiempo para polarización catódica a $-0,677 V_{ENH}$ y polarización anódica a $-0,028 V_{ENH}$. (a) Escala de corriente lineal. (b) Escala de corriente logarítmica.



(a)



(b)

Fig. 21: Acero 13 Cr modificado luego del ciclado de potencial: anódico-catódico-anódico en solución de AcONa 0,4% - NaCl5% - pH 3 a 70°C. (a) Aspecto del ataque observado debajo del recubrimiento de resina epoxi. El límite entre la zona cubierta y la zona expuesta se ha indicado con línea de puntos. (b) Morfología que presenta la corrosión en rendijas.

3.2. Ensayos de permeación

En los apartados siguientes se presentarán los resultados obtenidos mediante la técnica de permeación de hidrógeno, tanto por carga en fase gaseosa como carga catódica, realizados en las condiciones experimentales mencionadas anteriormente.

3.2.1 Resultados de permeación de hidrógeno con carga gaseosa

La Fig. 22 muestra uno de los transitorios de permeación obtenidos en este trabajo para el acero 13Cr modificado. Se ha representado la densidad de corriente neta de hidrógeno i_H en función del tiempo t (en escala logarítmica). Ambos parámetros i_H y t se han normalizado de acuerdo al espesor L de la membrana de permeación.

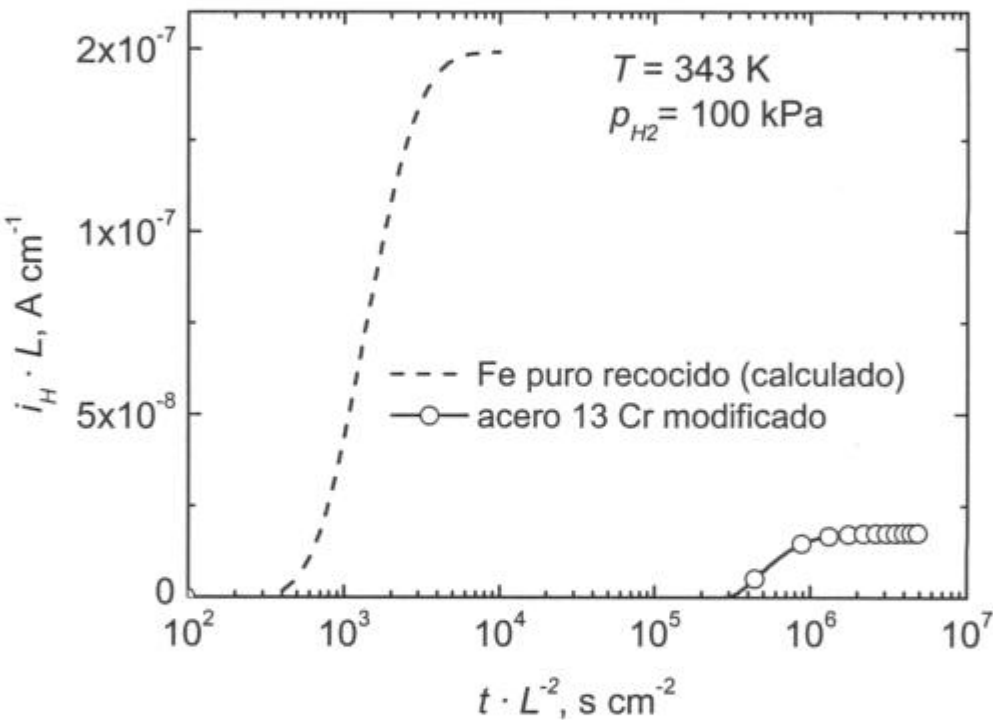


Fig. 22. Transitorio de permeación típico para el acero 13Cr modificado en comparación con el transitorio de permeación calculado para Fe puro recocido (sin trampas).

La Fig. 22 muestra además el transitorio de permeación calculado para una membrana de Fe puro recocido [3], que se toma como material de referencia (sin trampas). Se observa que el transitorio de permeación del acero 13Cr modificado se desarrolla en una escala de tiempo que resulta unos tres órdenes de magnitud mayor con respecto al hierro puro recocido. Este retraso en la difusión del hidrógeno se ha atribuido en la bibliografía a la presencia de trampas para el hidrógeno [3]. La considerable magnitud del retraso en el presente material indica una alta densidad de trampas. En la Fig. 22 se observa también que el flujo estacionario de permeación es un orden de magnitud menor en comparación con el del hierro puro recocido.

En la Fig. 23 se muestran los transitorios permeación para el acero 13Cr modificado obtenidos por carga gaseosa a 35, 50 y 70°C. La densidad de corriente neta de

hidrógeno en el estado estacionario aumenta con la temperatura del experimento. De acuerdo con la expresión de Oriani [4]: $D_{ap} = \frac{D_L}{1 + K \frac{N_x}{N_L}}$, siendo D_{ap} el coeficiente de

difusión aparente o fenomenológico, D_L el coeficiente de difusión de una red libre de trampas, N_x la densidad de trampas, N_L la densidad de sitios normales de difusión (intersticios tetraédricos de la red bcc del hierro), K la constante de equilibrio para el pasaje desde un sitio normal a una trampa ($K \approx e^{\frac{E_x}{RT}}$, con E_x la energía de unión átomo-trampa, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta), al aumentar la temperatura la constante de equilibrio K disminuye y D_{ap} en consecuencia aumenta, por lo tanto mayor será la velocidad con la cual se desarrolla el transitorio de permeación.

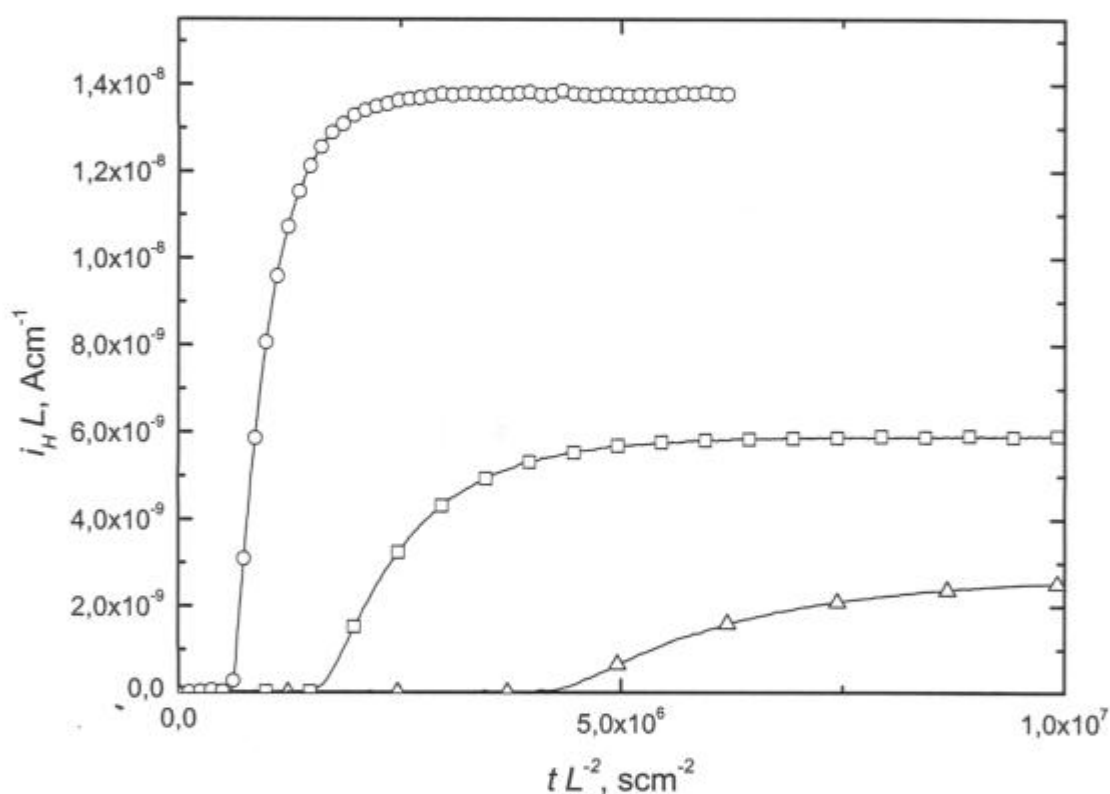


Fig. 23: Transitorios de permeación obtenidos por la técnica de permeación de hidrógeno con detección electroquímica y carga en fase gaseosa a 35°C (-Δ-), 50°C (-□-) y 70°C (-○-), ($p_{H_2} = 1 \text{ atm}$).

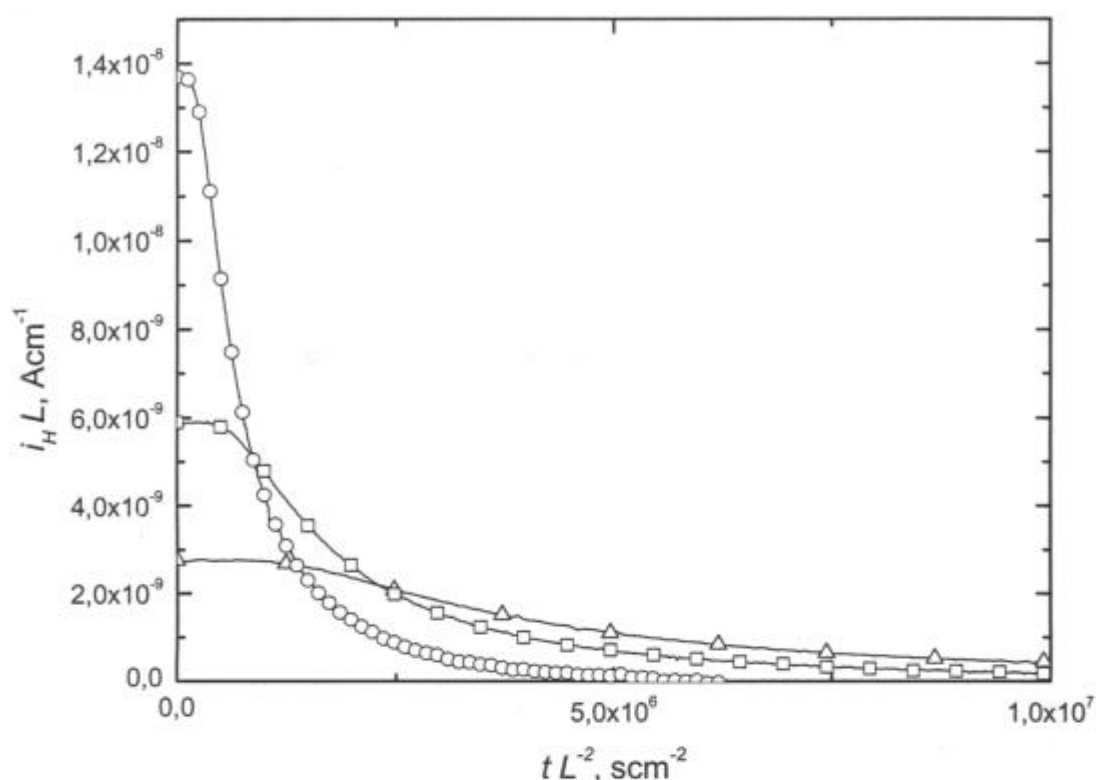


Fig. 24: Transitorios de desgasado obtenidos por la técnica de permeación de hidrógeno y detección electroquímica en fase gaseosa a 35°C (-Δ-), 50°C (-□-) y 70°C (-○-) ($p_{H_2} = 1$ atm).

Como se dijo en 2.3.1, Los transitorios de decaimiento fueron obtenidos interrumpiendo el flujo de hidrógeno en la cámara de carga de la celda de permeación, e introduciendo aire a la presión de 1 atm. Los transitorios obtenidos se muestran en la Fig. 24. Se puede observar que al igual que los transitorios de permeación, la densidad de corriente neta de hidrógeno al inicio del transitorio (estado estacionario) aumenta con la temperatura del experimento. Este valor del flujo se corresponde con el valor del estado estacionario alcanzado en el transitorio de permeación previo. La velocidad con la que se desarrolla el transitorio aumenta con la temperatura, al igual que los transitorios de crecimiento.

A partir de los transitorios de permeación y decaimiento obtenidos por carga gaseosa, se calculó el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) según los métodos del "time lag" y del *tiempo tangente* [5]. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII. Coeficiente de difusión aparente D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) calculado por distintos métodos.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Transitorio de permeación		Transitorio de decaimiento	
	tiempo tangente	"time lag"	tiempo tangente	"time lag"
35	$2,6 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-8}$	$5,9 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-8}$
50	$6,6 \times 10^{-8}$	$7,5 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-7}$	-
70	$1,7 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-7}$

En el apartado siguiente se presentarán los resultados obtenidos por la técnica de permeación con carga catódica.

3.2.2. Resultados de permeación de hidrógeno con carga catódica

Mediante la técnica de permeación de hidrógeno con carga catódica se obtuvieron transitorios de permeación y decaimiento a 35°C y 70°C , aplicando un potencial catódico respecto del potencial de corrosión del acero 13 Cr modificado en las soluciones estudiadas. Se genera de esta manera el desprendimiento del hidrógeno gaseoso sobre la superficie de entrada de la membrana de permeación.

3.2.2.1. Reseña sobre el comportamiento catódico del acero 13Cr modificado en las soluciones A y B

Previamente, como ya se describió en detalle en la sección 3.1.2, se estudió el comportamiento electroquímico, particularmente en la rama catódica, del acero 13 Cr modificado. La Fig. 25 muestra la rama catódica de las curvas de polarización del material en las soluciones A y B (Tabla IV), correspondientes a las Figuras 14 y 15 de la sección 3.1.2.2. En un medio con la misma concentración de ion acetato que las soluciones A y B, pero de pH 3,5, Amaya y Ueda [6] observan un desplazamiento significativo del potencial de corrosión en un acero 13Cr modificado similar al presente. Estos autores sugirieron que este material podría presentar una eventual pérdida de la pasividad relacionada con la alta concentración de ion acetato.

La reacción catódica prácticamente excluyente en la rama catódica es el desprendimiento de hidrógeno, ya que los experimentos se llevaron a cabo en ausencia de oxígeno y además el posible aporte de la reducción de la película pasiva de óxido es despreciable.

Como se expone en las secciones 3.1.2 y 4.1.2, a bajos sobrepotenciales catódicos (entre $-0,28 \text{ V}$ y $-0,6 \text{ V}_{\text{ENH}}$) ambas soluciones presentan una pendiente de Tafel del orden de 120 mV por década, indicando que la velocidad de generación de hidrógeno está limitada por el proceso de transferencia de carga. A $-0,68 \text{ V}_{\text{ENH}}$, esta pendiente disminuye gradualmente y se insinúa el comienzo de una región controlada por difusión con una corriente límite muy elevada, del orden de $0,05 \text{ A cm}^{-2}$, que no llega a resolverse completamente debido al escaso intervalo de potencial disponible. Esta corriente límite ha sido estudiada por Pletcher y colaboradores [7] y se debe a la difusión del ácido acético presente en ambas soluciones. El ácido acético actúa como

un transportador de protones desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. La concentración calculada de ácido acético en equilibrio y la corriente límite observada son, respectivamente: $1,88 \text{ mol cm}^{-3}$ y $0,047 \text{ A cm}^{-2}$ para la solución conteniendo cloruro (solución A) y $2,25 \text{ mol cm}^{-3}$ y $0,039 \text{ A cm}^{-2}$ para la solución conteniendo sulfato (solución B). La corriente límite fue evaluada a un potencial de $-0,9 V_{\text{ENH}}$.

A partir de estas curvas de polarización catódica, se fijó el intervalo de potenciales a aplicar durante la carga catódica en los ensayos de permeación de hidrógeno. Éste se estableció, como ya se dijo anteriormente, entre $-0,28 \text{ V}$ y $-0,68 V_{\text{ENH}}$. Además, se fijó un potencial de $-0,03 V_{\text{ENH}}$ como potencial apropiado para aproximarse a la condición $c_H = 0$ en la superficie de entrada para la etapa de desgasado de los ensayos de permeación. Las curvas de polarización anódica mostraron que a este potencial de $-0,03 V_{\text{ENH}}$: a) a 35°C no hay ruptura de la pasividad con lo cual se evita el picado en la superficie de entrada de las membranas de permeación; b) a 70°C , el comportamiento es también pasivo aunque con una corriente de disolución anódica relativamente alta; además, existe el riesgo de corrosión por rendijas.

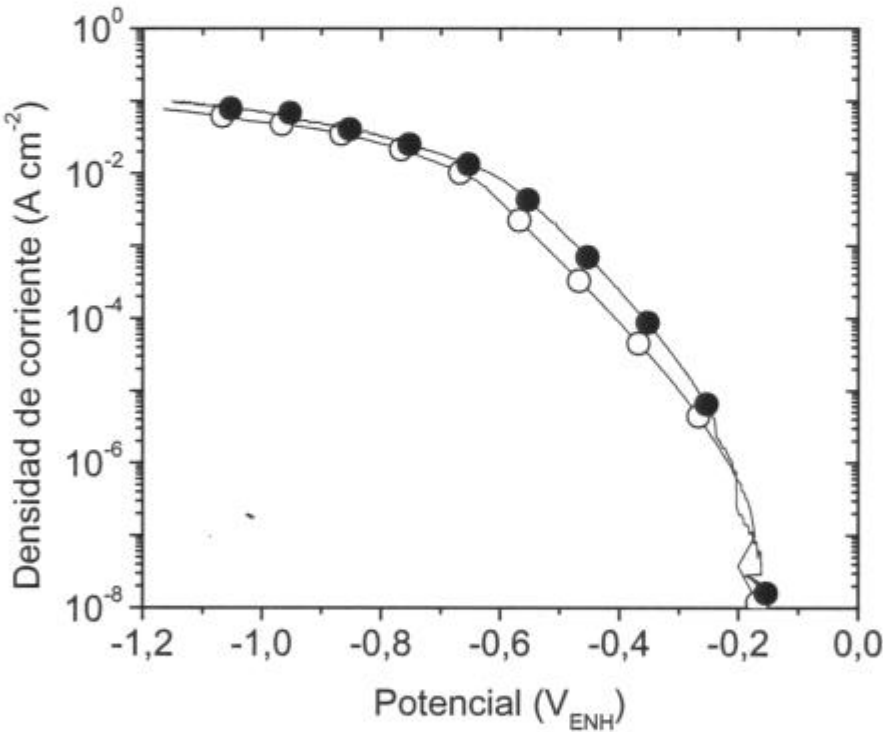


Fig. 25: Curvas de polarización catódica del acero REMANIT 4313® en las soluciones empleadas. Solución A (●); solución B (○). Iniciadas desde el potencial de corrosión. Velocidad de barrido: $0,2 \text{ mV s}^{-1}$. Correspondientes a las Figs. 14 y 15, sección 3.1.2.

3.2.2.2. Descripción de los transitorios de permeación con carga catódica

A continuación se describen los transitorios de permeación obtenidos por carga catódica. Las Figs. 26 y 27 muestran los transitorios típicos de permeación (creciente) y

desgasado (decreciente) respectivamente, obtenidos a 35°C en la solución B. Se ha representado la densidad de corriente neta de hidrógeno i_H en función del tiempo t . Ambos parámetros i_H y t se han normalizado de acuerdo al espesor L de la membrana de permeación. En el transitorio creciente se observa que el flujo de hidrógeno crece continuamente hasta alcanzar un valor prácticamente constante (estado estacionario). En el ejemplo presentado en la Fig. 26, el valor del flujo en el estado estacionario es de $5,5 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$. Este transitorio fue obtenido polarizando la superficie de entrada a $-0,38 \text{ V}_{\text{ENH}}$. A este potencial, la única reacción que se produce sobre la superficie es la evolución de hidrógeno gaseoso. No se observa a este potencial la reducción del ácido acético, siendo la reacción de descarga del hidrógeno controlada por transferencia de carga.

Una vez alcanzado el estado estacionario, se inició el transitorio de desgasado o decaimiento. Para ello, la superficie de entrada se polarizó a $-0,03 \text{ V}_{\text{ENH}}$ (aproximadamente 150 mV por encima del potencial reversible del hidrógeno (ver Fig. 25, sección 3.2.2.1) de manera tal de asegurar, de acuerdo con la ecuación de Nernst, una concentración de hidrógeno prácticamente nula en la superficie de entrada. A la vez a este potencial se garantiza (sobre la base de los ensayos de comportamiento electroquímico informados en la sección 3.1) la ausencia de procesos de corrosión significativos. El valor de la densidad de corriente de hidrógeno, al inicio del transitorio es entonces el valor de estado estacionario observado en el transitorio de crecimiento previo, esto es $5,5 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$. En la Fig. 27 se muestra el transitorio de decaimiento obtenido.

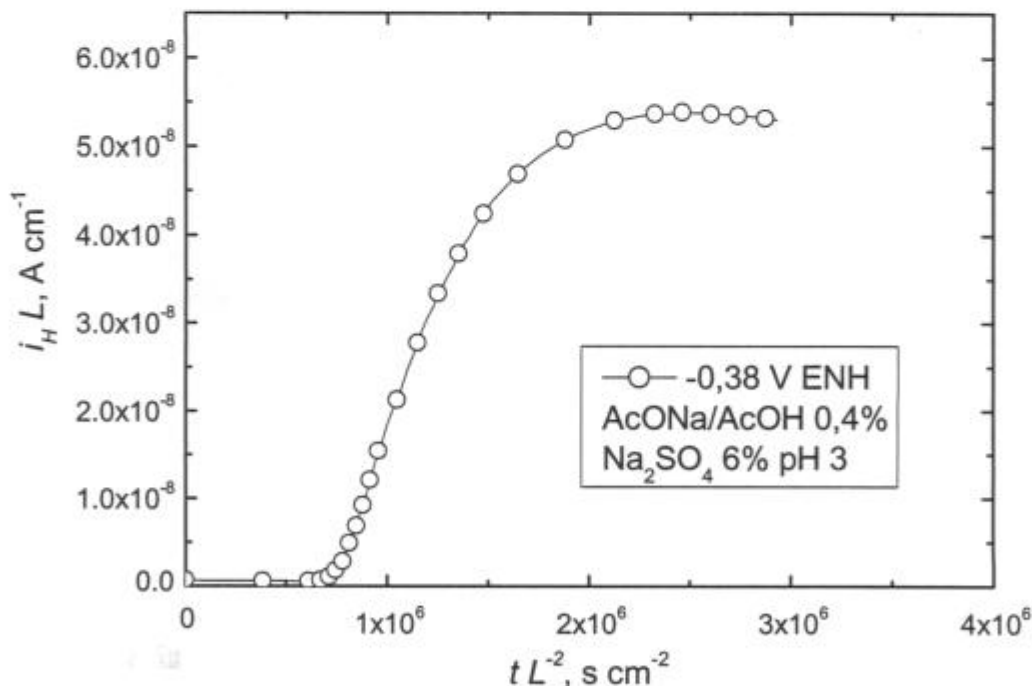


Fig. 26: Transitorio de permeación normalizado para el acero 13 Cr obtenido a 35°C en buffer AcOH/AcONa 0,4%, Na_2SO_4 6 % electrolito soporte, pH 3 (—○—).

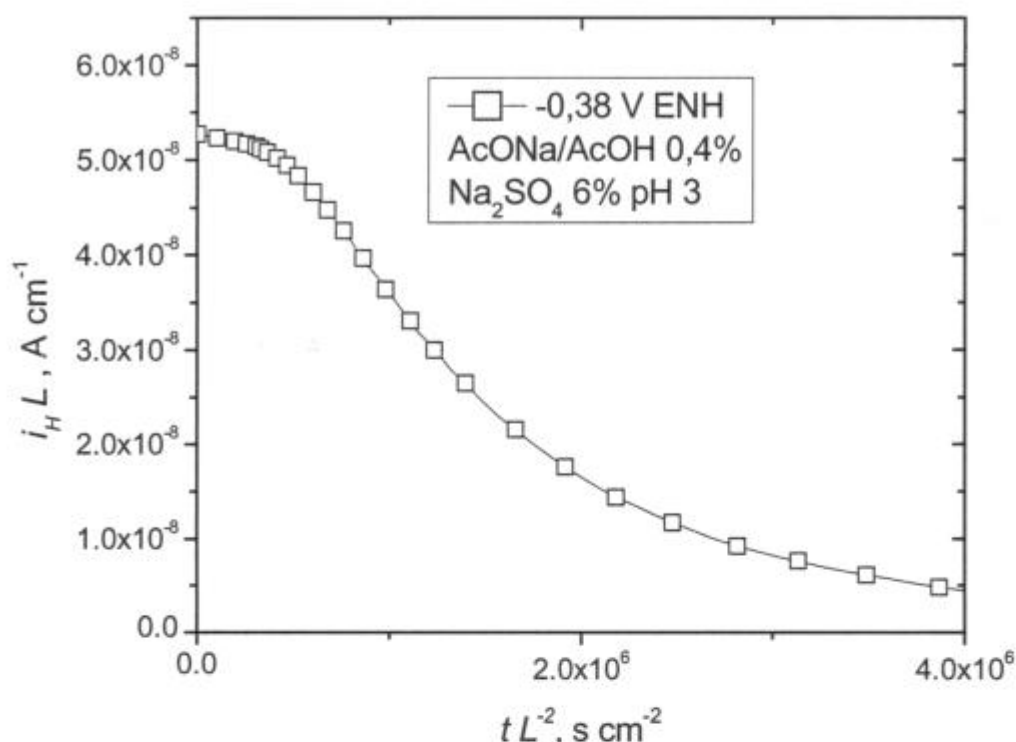


Fig. 27: Transitorio de desgasado normalizado para el acero 13 Cr obtenido a 35°C en buffer AcOH/AcONa 0,4%, Na₂SO₄ 6 % electrolito soporte, pH 3 (-□-).

En la Fig. 28 se muestra un transitorio de crecimiento típico obtenido a 70°C. El flujo estacionario es un orden de magnitud mayor respecto del alcanzado a 35°C, siendo $1,5 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. El potencial aplicado sobre la superficie fue -0,38 V_{ENH}. El transitorio de crecimiento se desarrolla más rápido, a una velocidad un orden de magnitud respecto del de 35°C. Similar a lo observado en la carga realizada en fase gaseosa, el flujo de hidrógeno en el estado estacionario aumenta con el aumento de la temperatura del experimento.

Al realizar una comparación entre los transitorios de permeación con carga en fase gaseosa y los obtenidos con carga catódica, se observa que estos últimos presentan, en general, un mayor flujo estacionario y un menor tiempo para completar el transitorio. Estos efectos se discutirán más adelante.

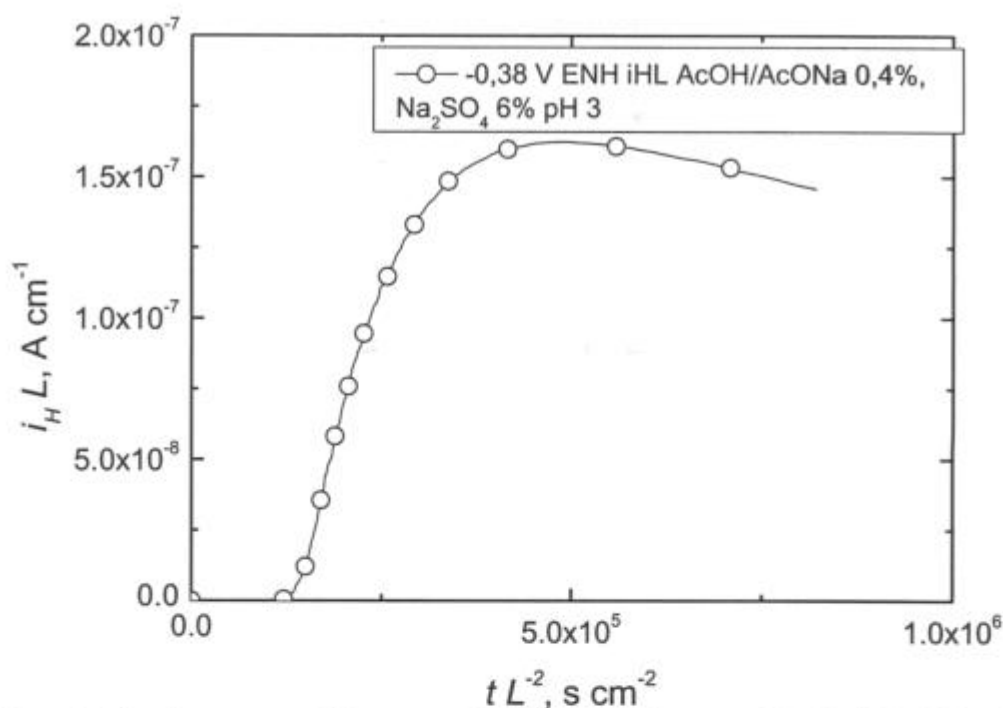


Fig. 28: Transitorio de permeación normalizado para el acero 13 Cr obtenido a 70°C en buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH 3 (-○-).

En la Fig. 29 se muestra el transitorio de decaimiento a 70°C. La velocidad con la cual decae el flujo de hidrógeno aumenta respecto del transitorio de 35°C indicando un aumento de D_{ap}

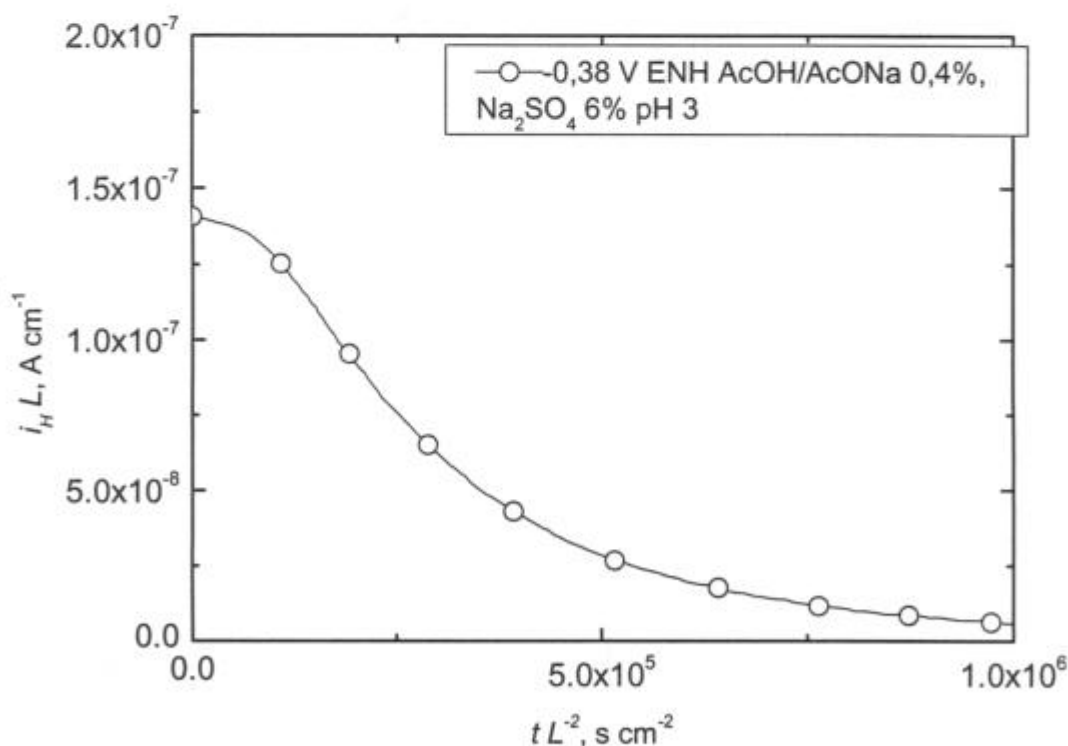


Fig. 29: Transitorio de desgasado normalizado para el acero 13 Cr obtenido a 70°C en buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH 3 (-○-).

En las Figs. 30 y 31 se puede observar una comparación entre los transitorios de 35°C y 70°C, tanto de crecimiento como desgasado obtenidas en la solución A, permitiendo visualizar las diferencias mencionadas anteriormente.

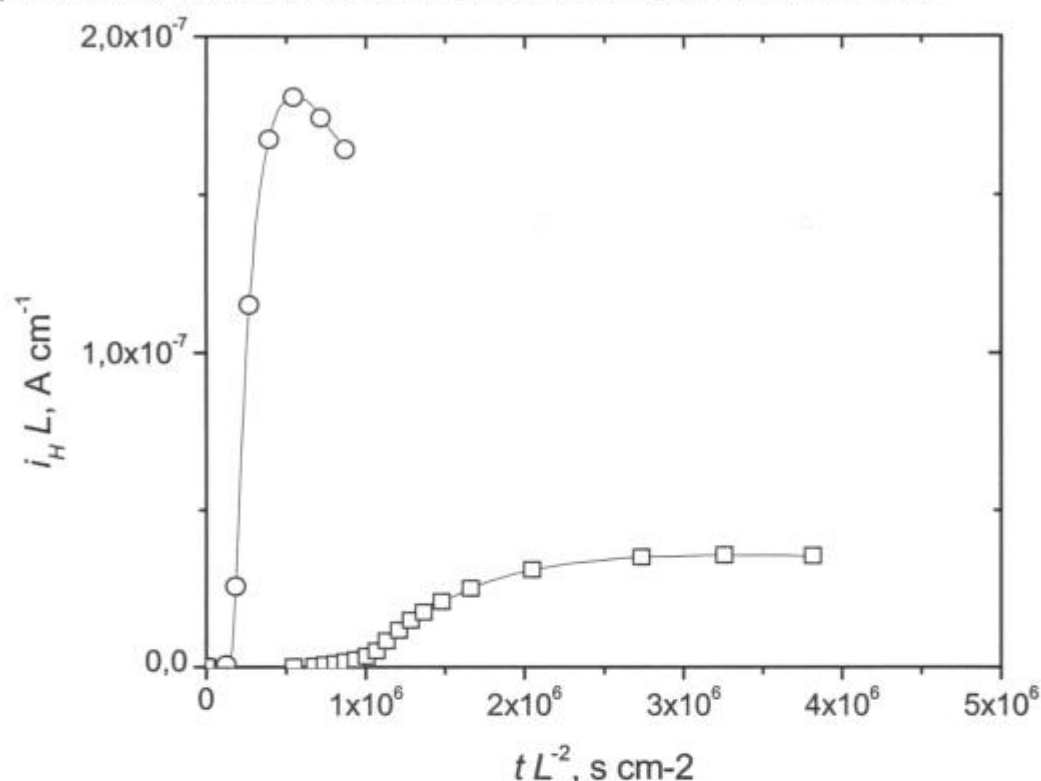


Fig. 30: Influencia de la temperatura en los transitorios de crecimiento en solución AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH 3, 35°C (-□-), 70°C (-○-).

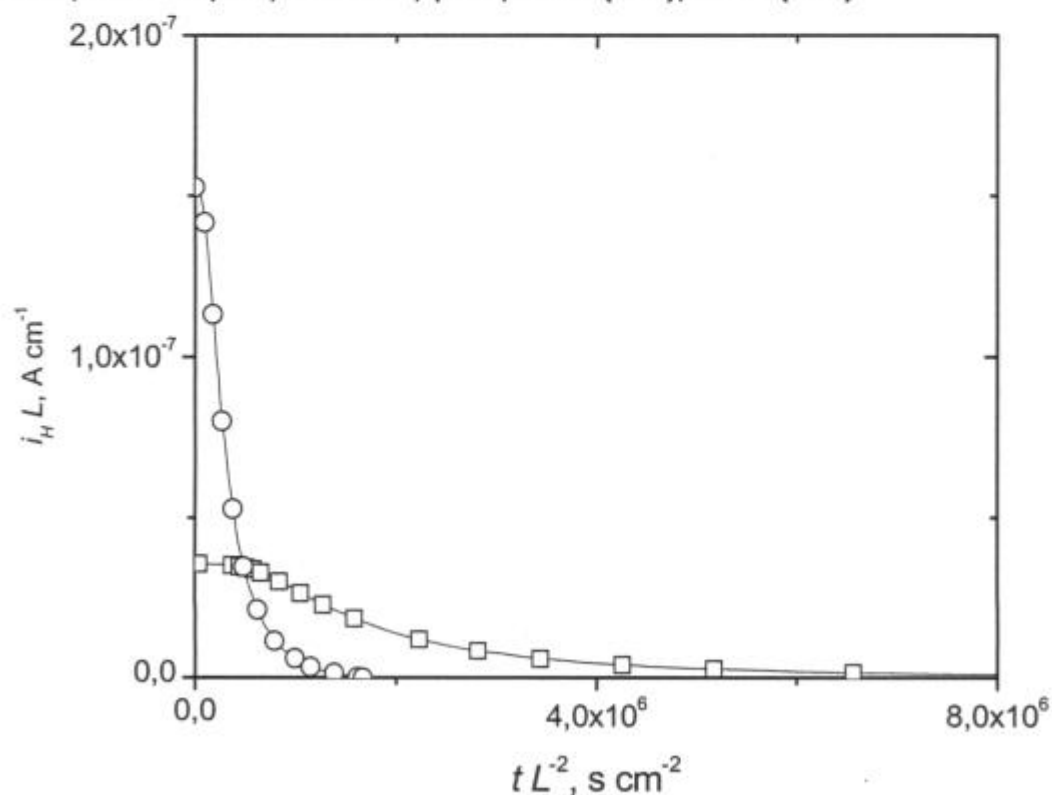


Fig. 31: Influencia de la temperatura en los transitorios de desgasado en solución AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH 3, 35°C (-□-), 70°C (-○-).

3.2.2.3. Transitorios de permeación anómalos

Algunos de los transitorios obtenidos por carga catódica presentaron anomalías. El transitorio de la Fig. 32 muestra un doble *plateau*, o dos estados estacionarios sucesivos. La densidad de corriente aumenta primero hasta alcanzar un valor de $2 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, para luego continuar creciendo hasta $6 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. Esta indefinición en el estado estacionario se atribuye, en principio, a cambios que están ocurriendo en la superficie de entrada. Debe tenerse presente que el proceso catódico de desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie de entrada implica potenciales inestabilidades en la superficie de entrada en contacto con el electrolito; estos posibles fenómenos se enumeran más abajo.

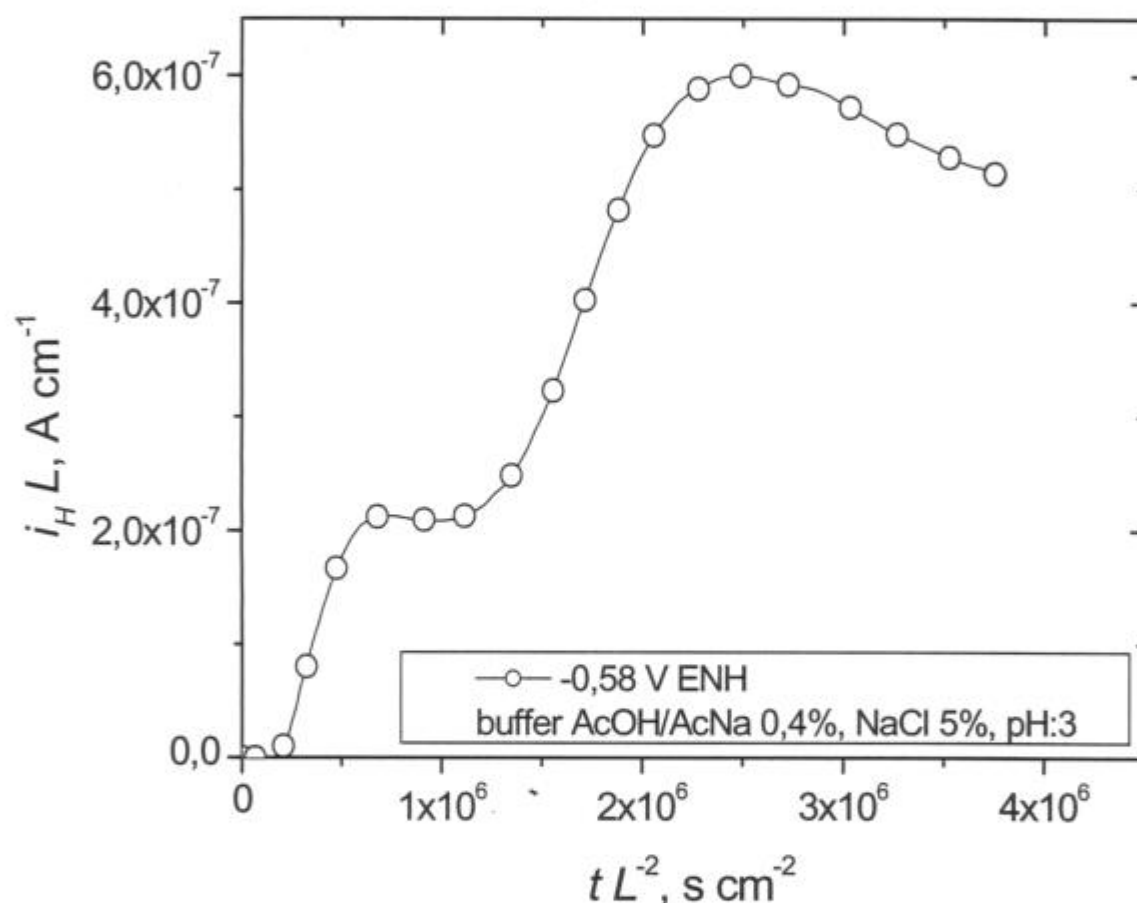


Fig. 32: Transitorio de permeación anómalo normalizado para el acero 13 Cr obtenido a 70°C en buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH:3 ($\circ - \circ -$).

Dentro de las distintas anomalías que se presentaron, se obtuvieron transitorios en los que no se alcanzaba un estado estacionario definido. En la Fig. 33 se puede observar un aumento continuo de la densidad de corriente neta de hidrógeno. Esto puede considerarse como una sucesión de estados estacionarios que no llegan a resolverse, y podría ser atribuido a cambios en la actividad de hidrógeno en la superficie de carga de la membrana de permeación. En los apartados posteriores se analizará la variación de la actividad de hidrógeno con el potencial electroquímico aplicado, y la influencia sobre el coeficiente de difusión aparente.

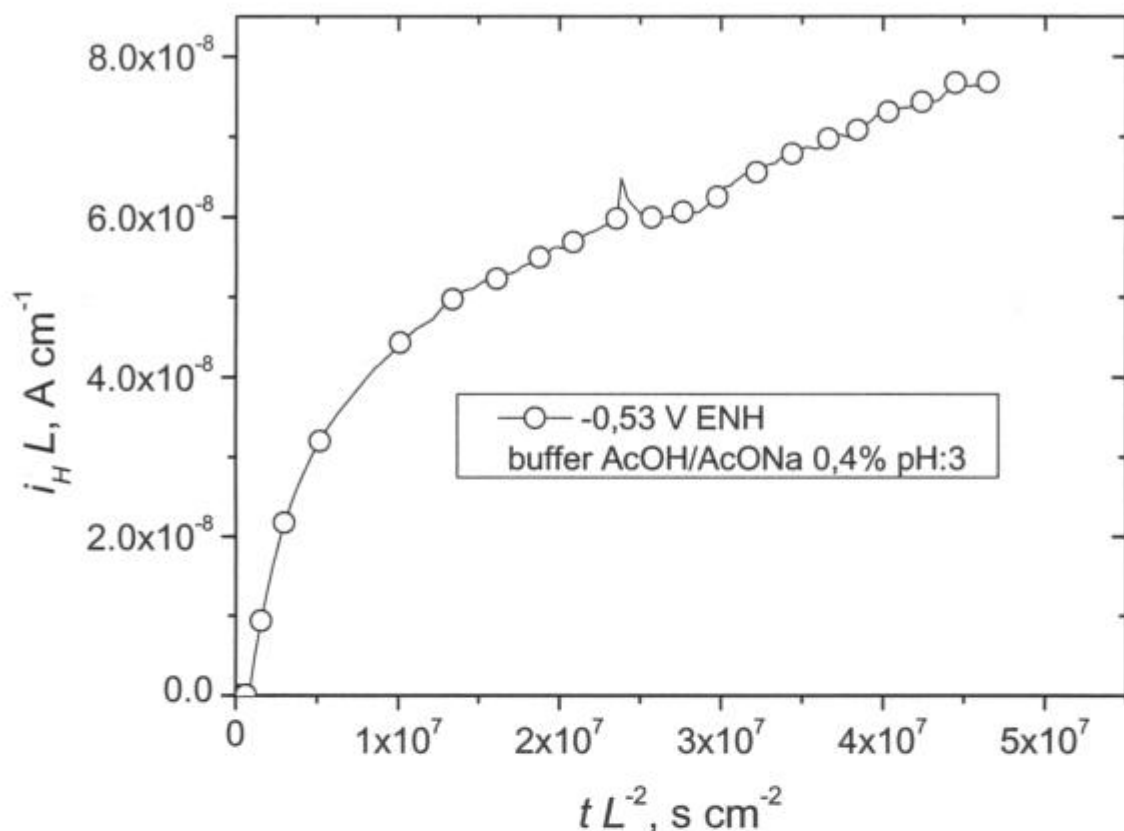


Fig. 33: Transitorio de permeación anómalo normalizado para el acero 13 Cr obtenido a 35°C en buffer AcOH/AcONa 0,4%, Na₂SO₄ electrolito soporte pH 3 (—○—).

Los cambios en la actividad son atribuidos a: 1. variaciones locales del pH de la solución empleada en la vecindad de la superficie del acero 13 Cr durante el desarrollo del experimento; 2. cambios sobre la superficie del acero: alteraciones de la película pasiva, aparición de microfisuras debidas a fenómenos locales de fragilización por hidrógeno; 3. acumulación poco predecible de burbujas de hidrógeno que bloquean parcialmente la superficie de entrada; 4. posibles fenómenos de corrosión por rendijas por debajo de la arandela de elastómero usada para el montaje de la membrana de permeación, durante los períodos en que la superficie de entrada se encuentra en la región anódica, y consiguiente ingreso del electrolito en dichas rendijas durante el ciclo catódico.

En el siguiente apartado se expondrá el efecto del potencial catódico sobre los transitorios de permeación de hidrógeno, tanto de crecimiento como decaimiento.

3.2.2.4. Influencia del potencial en los transitorios de permeación y decaimiento

La Fig. 34 es un claro ejemplo de la influencia del potencial aplicado sobre los transitorios de crecimiento y desgasado. Los transitorios de la figura se obtuvieron a 70°C. El comportamiento se analizará en dos intervalos de potencial. A los potenciales catódicos menos enérgicos ($-0,48 V_{ENH} \leq E \leq -0,28 V_{ENH}$) se observa que un aumento del valor absoluto del potencial catódico causa un aumento de la densidad de corriente de permeación de hidrógeno i_H en el estado estacionario. Simultáneamente disminuye

el tiempo necesario para que se desarrolle el transitorio. El comportamiento a los potenciales catódicos más enérgicos, está relacionado con las anomalías descritas en 3.2.2.1. En efecto, a $-0,58 V_{ENH}$ y $-0,68 V_{ENH}$ la tendencia al crecimiento de i_H y a la disminución del tiempo en que se desarrolla el transitorio continúa, pareciendo que se alcanza el estado estacionario para un tiempo normalizado del orden de los $10^6 s cm^{-2}$. Sin embargo, seguidamente se observa un nuevo aumento de i_H de tal manera que la curva para $-0,58 V_{ENH}$, presenta dos *plateaux* de $2 \times 10^{-7} A cm^{-2}$ y $6 \times 10^{-7} A cm^{-2}$ mientras que para el potencial más catódico ($-0,68 V_{ENH}$) se observa un primer *plateau* de $2,5 \times 10^{-7} A cm^{-2}$, a partir del cual la densidad de corriente aumenta sin alcanzar un estado estacionario definido.

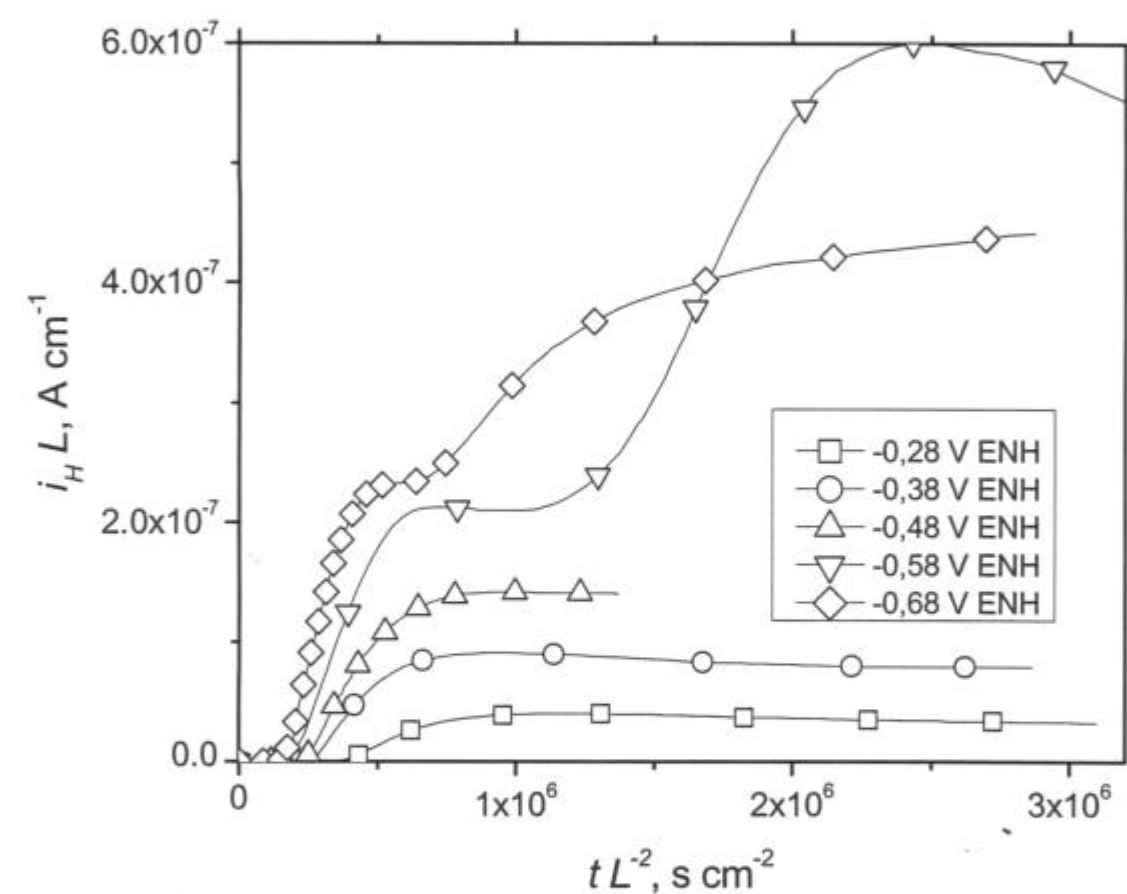


Fig. 34: Influencia del potencial en los transitorios de crecimiento obtenidos 70°C en solución buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH: 3.

El aumento en la densidad de corriente con el potencial catódico, observado con tiempos de polarización no muy elevados y/o condiciones catódicas moderadas, podría ser analizado de la siguiente manera. La corriente neta de hidrógeno en la superficie de entrada está directamente relacionada con la actividad de hidrógeno en dicha superficie, de acuerdo a la ecuación:

$$i_{H,ee} = a_H \frac{SD_L}{L} F \tag{Ecuación 1}$$

Siendo $i_{H,ee}$ la corriente neta de hidrógeno en estado estacionario, a_H la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada, S la constante de Sieverts (solubilidad de

hidrógeno) del metal, D_L el coeficiente de difusión intersticial o de la red, L el espesor de la membrana de permeación y F la constante de Faraday. La ecuación 1 surge de combinar las siguientes ecuaciones:

1. la expresión para el flujo estacionario de hidrógeno J_{ee} a través de una placa infinita: $J_{ee} = \frac{D_L c_0}{L}$, donde c_0 es la concentración de hidrógeno en solución en la región adyacente a la superficie de entrada.
2. El equivalente faradaico del flujo de hidrógeno: $i_{H,ee} = J_{ee} F$
3. La expresión para la solubilidad de gases en metales, conocida como ley de Sieverts [8]: $c_0 = S \sqrt{p_{H_2}}$, donde p_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno en contacto con la superficie de entrada
4. La convención usada para definir la actividad de hidrógeno: $a_H = \sqrt{p_{H_2}}$, siendo p_{H_2} [bar] la presión parcial de hidrógeno tal que el potencial químico del hidrógeno en una fase gaseosa a la misma temperatura de la fase metálica es igual al potencial químico del hidrógeno en la fase metálica.

La actividad de hidrógeno en la superficie de entrada está relacionada con la concentración de hidrógeno adsorbida en esa superficie. El hidrógeno adsorbido en la superficie es un estadio intermedio entre la descarga electroquímica y la recombinación. A medida que aumenta el potencial catódico, se genera una mayor cantidad de hidrógeno y se aumenta la concentración de hidrógeno adsorbido sobre la superficie a fin de proporcionar una mayor fuerza impulsora para la reacción de recombinación. Entonces, cuanto mayor sea el potencial aplicado en la superficie de entrada mayor será la actividad de hidrógeno y (en virtud de la ecuación anterior) mayor será el flujo de hidrógeno que atraviesa la membrana de permeación.

Además del comportamiento descrito anteriormente, al aumentar el potencial en sentido catódico, se observa una reducción del tiempo necesario para que se desarrolle el transitorio de difusión. O, dicho de otra forma, hay un aumento de la velocidad con la que se alcanza el estado estacionario o bien un aumento del coeficiente de difusión aparente D_{ap} con el mayor potencial catódico.

Lo expuesto en los párrafos anteriores llega a establecer un aumento de D_{ap} con la actividad de hidrógeno a_H en la superficie de entrada. Puede adelantarse una explicación para este comportamiento: a mayor actividad de hidrógeno el efecto de las trampas sobre el retraso del transitorio de permeación se atenúa, dado que éstas se llenan rápidamente al haber mayor disponibilidad de hidrógeno. Estos efectos serán analizados con mayor detalle en los apartados siguientes y en la discusión de los resultados.

En los transitorios de decaimiento, la velocidad de desarrollo del transitorio aumenta con el potencial aplicado, indicando un aumento de D_{ap} al igual que para los transitorios de crecimiento. En los transitorios de decaimiento no se observan cambios en el perfil de las curvas, demostrando que no se producen cambios en la actividad de hidrógeno sobre la superficie de salida. En efecto, se espera que la actividad de

hidrógeno en la superficie de entrada se mantenga en un valor prácticamente igual a cero una vez aplicado el potencial ($-0,03 \text{ V}_{\text{ENH}}$) propio del transitorio de desgasado. En la Fig. 35 se muestran los transitorios obtenidos.

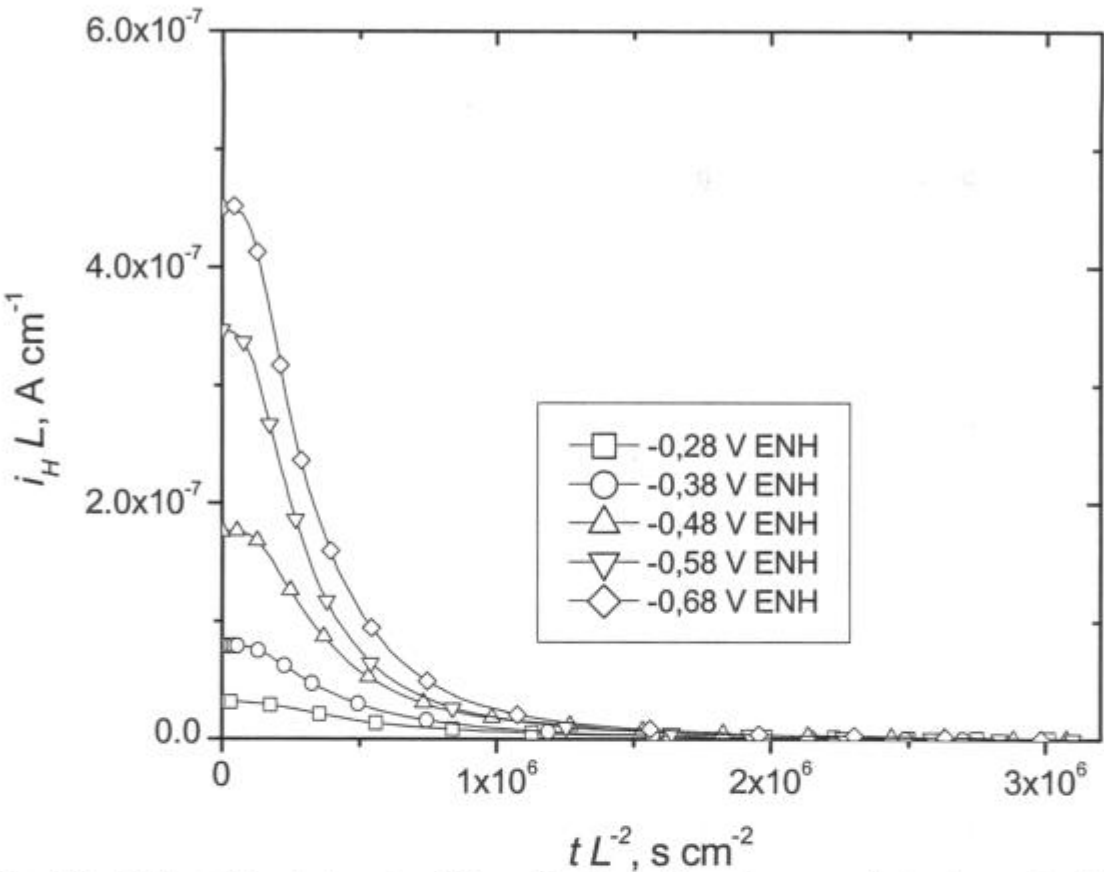


Fig. 35: Influencia del potencial aplicado sobre la superficie de entrada en los transitorios de desgasado obtenidos 70°C en solución buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH: 3.

3.2.2.5. Coeficientes de difusión aparente a partir los transitorios de permeación con carga catódica

En la Tabla VIII se muestran los valores del coeficiente de difusión aparente D_{ap} correspondientes a cada uno de los transitorios de crecimiento y desgasado obtenidos para el acero 13Cr modificado mediante el método de carga catódica. Para evaluar dichos coeficientes de difusión se usaron los métodos del *tiempo tangente* y del "time lag" descritos en la sección 1.3.4. En el capítulo 4 se analizará detalladamente la variación de D_{ap} con la actividad de hidrógeno y la influencia del potencial electroquímico aplicado.

Tabla VIII: Valores de D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) obtenidos por el método de *tiempo tangente* (t_{tang}) "*time lag*" (t_{lag}) para cada transitorio.

35°C							
muestra	curva	medio	pot. V_{ENH}	D_{ap} permeación		D_{ap} desgasado	
				t_{tang}	t_{lag}	t_{tang}	t_{lag}
06a8	06a8p4	Sulfato	-0,28	$5,3 \times 10^{-8}$	$5,8 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-8}$
06a8	06a8p5	Sulfato	-0,53	$6,8 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-8}$	$6,5 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-8}$
06a8	06a8p6	Sulfato	-0,78	$5,7 \times 10^{-8}$	$4,4 \times 10^{-8}$		
06a8	06a8p7	Sulfato	-0,78	$4,7 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-8}$		$6,7 \times 10^{-8}$
06a9	06a9p1	cloruro	-0,28	$1,9 \times 10^{-8}$	5×10^{-8}	$4,8 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-8}$
06a9	06a9p2	cloruro	-0,48	$5,3 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$9,9 \times 10^{-8}$	$7,6 \times 10^{-8}$
06a9	06a9p3	cloruro	-0,68	$4,7 \times 10^{-8}$	$8,2 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$
06a9	06a9p4	cloruro	-0,68	$5,5 \times 10^{-8}$	$5,8 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$
06a9	06a9p5	cloruro	-0,68	7×10^{-8}	$7,6 \times 10^{-8}$	$8,5 \times 10^{-8}$	$8,6 \times 10^{-8}$
06a10	06a10p1	cloruro	-0,28	$2,1 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-8}$	$7,1 \times 10^{-8}$	$5,15 \times 10^{-8}$
06a10	06a10p2	cloruro	-0,48	6×10^{-8}	$1,42 \times 10^{-7}$	$8,64 \times 10^{-8}$	$7,75 \times 10^{-8}$
06a10	06a10p3	cloruro	-0,68	$5,5 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$9,76 \times 10^{-8}$	$7,66 \times 10^{-8}$
06a16	06a16p1	sulfato	-0,28	$3,5 \times 10^{-8}$	$8,2 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$7,3 \times 10^{-8}$
06a16	06a16p2	sulfato	-0,28	$3,9 \times 10^{-8}$	$8,6 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	8×10^{-8}
06a16	06a16p3	sulfato	-0,38	$6,6 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$8,9 \times 10^{-8}$
06a16	06a16p4	sulfato	-0,48	$7,2 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-8}$
06a16	06a16p5	sulfato	-0,58	5×10^{-8}	7×10^{-8}	$1,4 \times 10^{-7}$	1×10^{-7}
06a16	06a16p6	sulfato	-0,68	$5,6 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	2×10^{-7}	$1,3 \times 10^{-7}$
70°C							
06a8	06a8p1	Sulfato	-0,38	$2,1 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-7}$
06a8	06a8p2	Sulfato	-0,63	$5,5 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-7}$
06a8	06a8p3	Sulfato	-0,88	$6,5 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$	3×10^{-7}	3×10^{-7}
06a9	06a9p6	cloruro	-0,28	$1,7 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$	5×10^{-7}	$3,9 \times 10^{-7}$
06a9	06a9p7	cloruro	-0,28	$3,2 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-7}$	6×10^{-7}	$4,7 \times 10^{-7}$
06a9	06a9p8	cloruro	-0,28	$3,7 \times 10^{-7}$	6×10^{-7}	6×10^{-7}	$4,9 \times 10^{-7}$
06a10	06a10p4	cloruro	-0,28	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,84 \times 10^{-7}$	$3,26 \times 10^{-7}$	$2,32 \times 10^{-7}$
06a10	06a10p5	cloruro	-0,38	$1,84 \times 10^{-7}$	$3,76 \times 10^{-7}$	$3,52 \times 10^{-7}$	$3,14 \times 10^{-7}$
06a10	06a10p6	cloruro	-0,48	2×10^{-7}	$3,9 \times 10^{-7}$	$4,07 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-7}$
06a10	06a10p7	cloruro	-0,58	$2,5 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-7}$
06a10	06a10p8	cloruro	-0,68	$2,8 \times 10^{-7}$	$5,7 \times 10^{-7}$	$5,2 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$
06a16	06a16p7	sulfato	-0,28	$2,4 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-7}$
06a16	06a16p8	sulfato	-0,38	$3,4 \times 10^{-7}$	$7,3 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-7}$
06a16	06a16p9	sulfato	-0,48	$3,8 \times 10^{-7}$	7×10^{-7}	$5,3 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-7}$
06a16	06a16p10	sulfato	-0,58	$4,5 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-7}$	$8,8 \times 10^{-7}$	$5,7 \times 10^{-7}$
06a16	06a16p11	sulfato	-0,68	4×10^{-7}	$4,7 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-7}$	$5,2 \times 10^{-7}$

REFERENCIAS:

- [1] J.R. Galvele y G.S. Duffó, "Degradación de materiales - I. Corrosión". Monografía tecnológica N°3, Eds. Instituto Sabato, UNSAM, CNEA, Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires (2006), 81-86.
- [2] G.S. Frankel, J. Electrochem. Soc. 145, (1998), 2186-2198.
- [3] E. Riecke y K. Bohnenkamp, Z. Metallkde. 75 (1984), 76-81.
- [4] R.A. Oriani, Acta Metall. 18 (1970) 147-157.
- [5] N. Boes y H. Züchner, J. Less-Common Metals 49 (1976) 223-240.
- [6] H. Amaya y M. Ueda, Corrosion 99, Paper n° 585, NACE Int., Houston, (1999).
- [7] D. Sidorin, D. Pletcher, y B. Hedges, Electrochim. Acta 50, (2005), 4109-4116.
- [8] E. Wicke, H. Brodowsky, en Hydrogen in Metals II, ed. G. Alefeld and J. Völkl, Springer Verlag, Berlin, (1978), p. 73.

4. DISCUSIÓN

4.1 Ensayos de corrosión

4.1.1 Comportamiento anódico a 25°C

4.1.1.1 Soluciones no tamponadas de: H_2SO_4 0,5M (pH 0,47) y H_2SO_4 0,09M (pH 1,24); Na_2SO_4 0,1M ajustadas a pH 3 y 3,5 y soluciones de Na_2SO_4 – AcONa – AcOH tamponadas a pH 3 y pH 3,5.

Con el objeto de facilitar la discusión, en la Fig. 1 se muestran nuevamente las curvas obtenidas en soluciones de ácido sulfúrico de pH 0,47 y pH 1,24 y en soluciones de Na_2SO_4 0,1M ajustadas a pH 3 y 3,5.

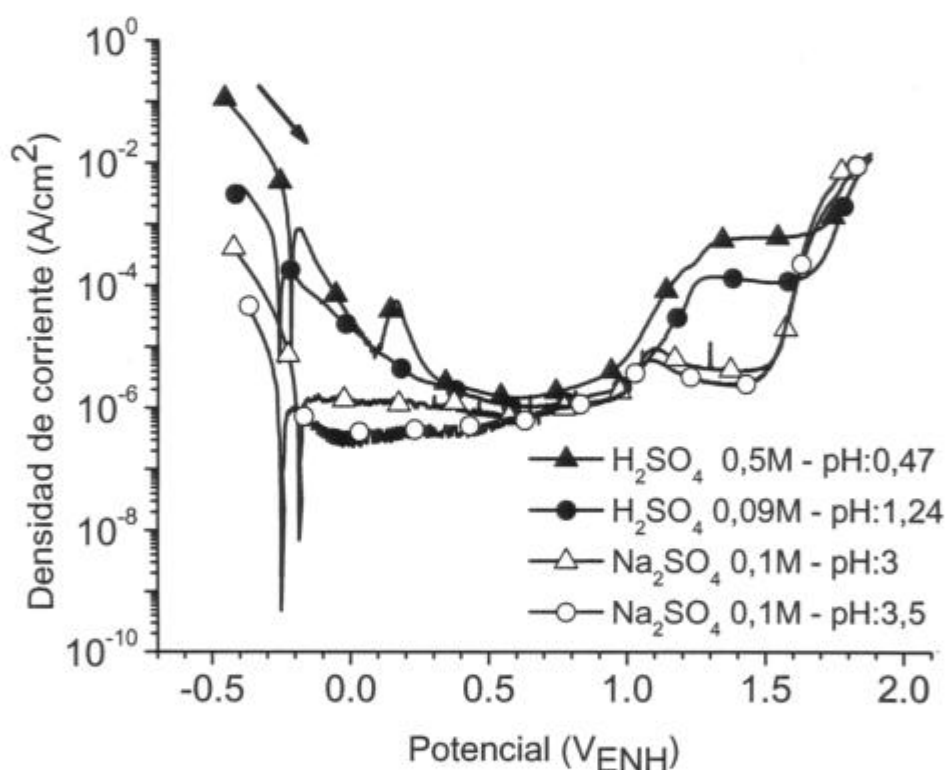


Fig. 1: Curvas de polarización potencioquinética en H_2SO_4 (pH 0,47 y 1,24) y Na_2SO_4 0,1M (pH 3 y 3,5).

En la sección 3.1.1.1 (Tabla V), mediante un simple análisis de los valores del E_{corr} medido a circuito abierto se demostró en forma cualitativa que el acero 13Cr modificado experimenta corrosión apreciable cuando se halla sumergido en medios ácidos de pH 0,47 y pH 1,24, siendo ésta más intensa a menor pH. A fin de confirmar esta aseveración, en esta sección se obtendrán datos cuantitativos de la velocidad de corrosión en dichos medios.

Como se observa en la Fig. 1, el acero 13Cr modificado sufre disolución activa en soluciones de ácido sulfúrico a pH 0,47 y pH 1,24. Para un acero en medio ácido desaireado, los principales procesos que tienen lugar al E_{corr} son la disolución del hierro de acuerdo a la reacción: $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$ y la reducción del protón de acuerdo a la reacción: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$. Teniendo en cuenta que ambos procesos están controlados por transferencia de carga, es posible evaluar la velocidad de corrosión del acero 13Cr modificado expresada como i_{corr} en soluciones de H_2SO_4 a pH 0,47 y pH 1,24, mediante el ajuste de la ecuación de (1) a la densidad de corriente experimental (i). En esta ecuación, B_a y B_c son dos constantes que están en relación inversa con las pendientes de Tafel de las reacciones anódica (b_a) y catódica (b_c) respectivamente, de acuerdo a la ecuación: $\eta = a + b \log i$ [1].

$$i = i_{corr} \left(e^{+B_a(E-E_{corr})} - e^{-B_c(E-E_{corr})} \right) \tag{1}$$

El ajuste de (i) a la ecuación (1) se realizó en el entorno del E_{corr} eligiendo un intervalo de potencial en el cual el comportamiento tipo Tafel para los procesos catódico y anódico estuviera bien definido. Para el intervalo de potencial seleccionado: $(E_{corr} - 0,25 \text{ V}) \leq E \leq (E_{corr} + 0,05 \text{ V})$, se obtuvieron los siguientes valores de i_{corr} : $8 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ para soluciones de H_2SO_4 0,5M (pH 0,47) y $i_{corr} = 8 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ para H_2SO_4 0,09M (pH 1,24). Estos resultados muestran que la corriente de corrosión aumenta un orden de magnitud, cuando la concentración de ácido se incrementa aproximadamente 5 veces (de 0,09M a 0,5M). En la Fig. 2 puede observarse la densidad de corriente experimental en función del potencial en el entorno del E_{corr} para el acero 13Cr modificado en H_2SO_4 0,5M (Fig. 2a) y en H_2SO_4 0,09M (Fig. 2b) junto con los correspondientes ajustes de (i) a la ecuación (1).

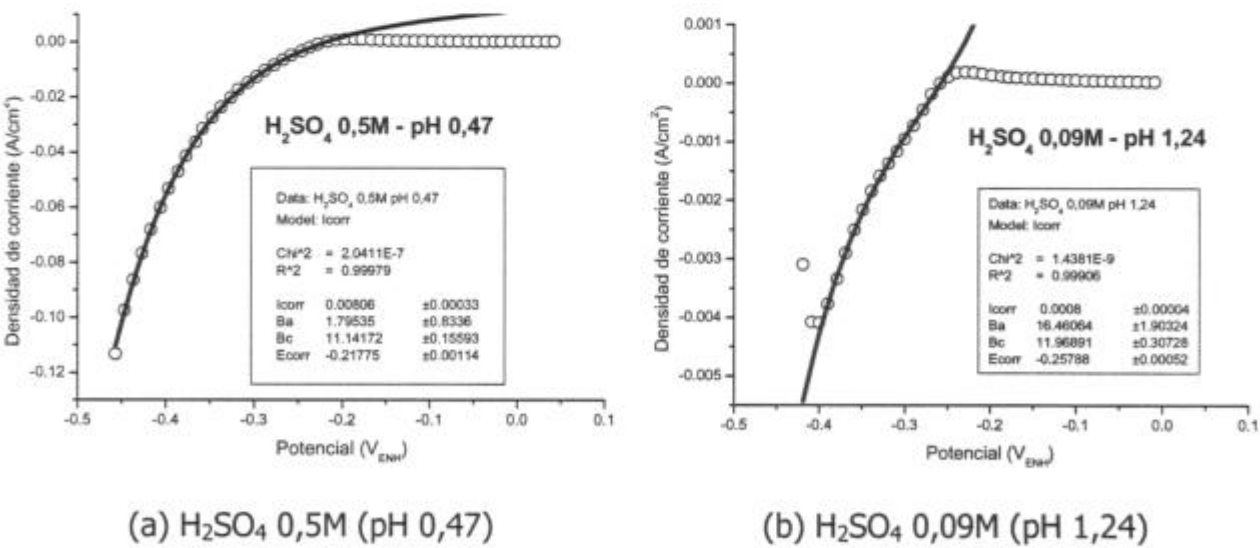


Fig. 2: Gráfico correspondiente a las curvas de polarización de la Fig. 1 en el cual se ha representado en escala lineal la densidad de corriente en función del potencial aplicado (Símbolo: $\circ$). Ajuste de la densidad de corriente experimental a la ecuación (1) para el intervalo de potencial: $(E_{corr} - 0,25 \text{ V}) \leq E \leq (E_{corr} + 0,05 \text{ V})$ (Símbolo: —).

En la Fig. 1 se observa que en soluciones de H_2SO_4 0,5M (pH 0,47), el acero 13Cr modificado presenta un pico de disolución activa de $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ a $-0,2 V_{\text{ENH}}$, el cual resulta del mismo orden de magnitud que el detectado en aleaciones ternarias del tipo 12Cr-9Ni-Fe polarizadas en el mismo medio [2]. Los mismos valores de densidad de corriente de disolución activa han sido observados en un acero inoxidable austenítico AISI 304 cuando se polariza en H_2SO_4 0,5M a 25°C , a una velocidad de barrido de potencial de 0,4 V/h (comparable a la utilizada en el presente trabajo) [3]. Si bien la corriente de disolución activa del acero 13Cr modificado resulta semejante a la detectada en aceros inoxidables austeníticos, el segundo pico a $+0,16 V_{\text{ENH}}$ con densidad de corriente de $6 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ (Fig. 1) no ha sido observado en aceros inoxidables comerciales polarizados en el mismo medio. Además, el intervalo de potencial (comprendido entre 0,3 y $1,0 V_{\text{ENH}}$) en el cual el acero 13Cr modificado se encuentra pasivo, siendo $i_p \sim 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, resulta algo menor que el que presentan estos aceros inoxidables [2, 3]. Debe mencionarse que algunos autores también han observado un segundo pico anódico en el intervalo de potenciales comprendido entre $+0,14$ y $+0,24 V_{\text{ENH}}$ en aceros inoxidables austeníticos tipo 18Cr-8Ni-Fe y en aceros inoxidables de estructura ferrítica y/o martensítica con contenidos de cromo hasta 21,5%, cuando se polarizan en soluciones de H_2SO_4 1N. France y Green [4] relacionan este pico con la disolución del níquel presente en una capa superficial enriquecida en este metal generada por la disolución de la aleación durante una prolongada exposición (100 horas) del acero inoxidable austenítico 18Cr12Ni al E_{corr} a circuito abierto. Kim y Wilde [5] adjudican el segundo pico anódico observado en aceros inoxidables 304 (18Cr8Ni, austenítico) y 430 (16Cr, ferrítico) a la oxidación del hidrógeno que ha sido absorbido previamente por el acero durante un pretratamiento catódico. La corriente anódica (de oxidación del hidrógeno) alcanza en ese caso valores de $80 \mu\text{A cm}^{-2}$ a $0,240 V_{\text{ENH}}$. Rockel [6] observó un segundo pico anódico a $0,06 V_{\text{ENH}}$ en aceros inoxidables de estructura ferrítica y/o martensítica con contenidos de cromo hasta 21,5%, cuando éstos son sometidos a un proceso de sensitización previo al trazado de la curva de polarización en H_2SO_4 1N, no observándose en los mismos materiales no sensitizados. Rockel [6] demostró inequívocamente que este pico es propio de aceros inoxidables con contenido de cromo inferior al 18%. Finalmente, Suery y Geiger [7] mostraron que en un acero 13.6Cr1.6Ni el segundo pico anódico aumenta claramente a medida que se reduce la velocidad de enfriamiento desde 1000°C , es decir a medida que aumenta la sensitización. Haciendo una analogía con el comportamiento de nuestro material en estudio, y teniendo en cuenta que este acero no ha sufrido ningún pretratamiento de polarización como los mencionados anteriormente, se pueden proponer dos hipótesis sobre la causa del segundo pico anódico observado a $+0,16 V_{\text{ENH}}$ en H_2SO_4 1N: 1. El acero 13Cr modificado experimentó sensitización durante el enfriamiento al aire posterior al tratamiento de solubilización a 950°C ; 2. el mencionado segundo pico caracteriza el comportamiento electroquímico de un acero martensítico con contenido de cromo del 13%.

Cuando la polarización se realiza en soluciones de H_2SO_4 0,09M a pH 1,24 (Fig. 1) la corriente de disolución activa disminuye en casi un orden de magnitud y no se observa el pico a $+0,16 V_{\text{ENH}}$. El intervalo de pasividad se amplía, siendo la corriente de pasividad de aproximadamente $2 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. En ambas soluciones de ácido sulfúrico, a potenciales superiores a $+1,0 V_{\text{ENH}}$ se observa la ruptura de la pasividad debido a

que el cromo presente en forma de óxido de Cr(III) en la película pasiva se oxida a Cr(VI) formando el anión soluble: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Este fenómeno se denomina transpasividad y lo experimentan todos los aceros con contenido de cromo superior al 3% [8]. Los valores de la corriente límite de transpasividad ($5 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$) en H_2SO_4 0,5M (pH 0,47) para el acero 13Cr modificado, resultan semejantes a los detectados en aleaciones del tipo 12Cr-9Ni-Fe y menores en más de un orden de magnitud que los valores observados en aleaciones ternarias con mayor contenido de cromo tipo 18Cr-8Ni-Fe polarizadas en el mismo medio [2]. Como se observa en la Fig. 1 la corriente de transpasividad depende del pH y disminuye cuando éste aumenta.

El análisis de los E_{corr} a circuito abierto del acero 13Cr modificado en soluciones de Na_2SO_4 0,1M a pH 3 y 3,5 (Sección 3.1.1.1, Tabla V) señala que el material no sufre corrosión apreciable a estos valores de pH, inferencia que es confirmada por el aspecto de las curvas de polarización en estos medios. En la Fig. 1 se observa que el acero 13Cr modificado polarizado en soluciones de Na_2SO_4 0,1M a pH 3 y 3,5 no sufre disolución activa y permanece pasivo con corrientes del orden de $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ en todo el ámbito de potenciales ensayados. A estos valores de pH, el acero tampoco experimenta disolución por transpasividad, ya que a +1,1 V_{ENH} aparece un pico de corriente cercano a $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, pero luego la corriente cae a valores propios de la pasividad. Como se observa en la Fig. 1, las corrientes pasivas y de transpasividad son levemente más bajas para Na_2SO_4 0,1M a pH 3,5. El aspecto de las muestras luego de la polarización confirma que el material no sufre daño durante la polarización a estos valores de pH.

Cuando el acero 13Cr modificado se sumerge en soluciones de Na_2SO_4 que contienen AcONa en cantidades de 0,4% y 0,04% en peso y han sido ajustadas a pH 3 y 3,5 mediante AcOH, los valores del E_{corr} a circuito abierto indican que el material no sufre disolución en estos medios (Sección 3.1.1.2, Tabla VI). Por otra parte, el comportamiento anódico del acero 13Cr modificado en estos medios resulta semejante al observado en soluciones de Na_2SO_4 0,1M de pH 3 y 3,5 no tamponadas. Comparando las curvas de la Fig.5 (sección 3.1.1.2) con las curvas de la Fig.1 se observa una gran similitud entre ellas, lo que permite inferir que la presencia y concentración de AcONa no influye en el comportamiento anódico del material, el cual depende exclusivamente del pH de la solución.

4.1.1.2 Soluciones de NaCl 5% en peso a pH 3 y 3,5 y soluciones de NaCl 5% en peso + AcONa + AcOH a pH 3 y 3,5.

En esta sección se discutirá el comportamiento anódico del acero 13Cr modificado en soluciones de pH 3 y 3,5 que contienen el anión agresivo Cloruro.

En la Tabla I se muestran los valores promedio de los E_{corr} a circuito abierto medidos para el acero estudiado: 13Cr-4Ni-0,5Mo en medios con NaCl y con NaCl - AcONa - AcOH, siendo las soluciones de composición NaCl5% - AcONa 0,4 - pH 3,5 y NaCl5% - AcONa 0,04% -pH 3,5, las recomendadas por las Normas NACE TM 0177-96 y EFC17 guidelines. La observación experimental de que los E_{corr} del material resulten semejantes a los valores del potencial reversible de hidrógeno ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$), indica que el acero 13Cr modificado no sufre corrosión apreciable en estos medios. Los valores de

E_{corr} medidos en las soluciones NACE: NaCl5% - AcONa 0,4% – pH 3,5 (E_{corr} : -0,192 V_{ENH}) y NaCl5% - AcONa 0,04% - pH 3,5 (E_{corr} : -0,187 V_{ENH}) resultan inferiores a los determinados por Amaya y Ueda [9] y levemente superiores a los observados por Turnbull y Griffiths. [10]. Amaya y Ueda [9], trabajaron con un acero 12Cr-6Ni-2Mo en las mismas soluciones NACE desaireadas con Argón y determinaron valores de E_{corr} : -0,118 V_{ENH} para NaCl5% - AcONa 0,4% – pH 3,5 y E_{corr} : -0,138 V_{ENH} para NaCl5% - AcONa 0,04% – pH 3,5. Para un material semejante, acero 12Cr-5Ni-2Mo, en las mismas soluciones desaireadas con nitrógeno Turnbull y Griffiths [10] encontraron valores de E_{corr} comprendidos entre -0,238 V_{ENH} y -0,208 V_{ENH} .

Tabla I: Potenciales de corrosión

MEDIO NaCl 5%	$E_{corr}(V_{ENH})$	$E_{H+/H2}(V_{ENH})$ calculado	$E_{corr} - E_{H+/H2}$ (V)
pH 3	-0,171	-0,1773	0,006
pH 3,5	-0,200	-0,2068	0,007
+ AcONa 0,4% – pH 3	-0,174	-0,1773	0,003
+ AcONa 0,4% – pH 3,5	-0,192	-0,2068	0,015
+ AcONa 0,04% – pH 3	-0,166	-0,1773	0,011
+ AcONa 0,04% – pH 3,5	-0,187	-0,2068	0,020

Como se presentó en las secciones 3.1.1.1 y 3.1.1.2, cuando el acero 13Cr modificado se polariza en soluciones de NaCl 5% ajustadas a pH 3 y 3,5 con ácido HCl (Fig. 3) y mezclas de NaCl 5% y AcONa ajustadas a pH 3 y 3,5 con ácido AcOH (Figs. 7 y 8), se observa una región de potenciales en la cual el material permanece pasivo con valores de densidad de corriente del orden de 10^{-6} A cm^{-2} , los cuales resultan semejantes a los observados en soluciones de Na₂SO₄ 0,1M y mezclas de Na₂SO₄ – AcONa - AcOH ajustadas ambas a pH 3 y pH 3,5. Este comportamiento indica que la pasividad del material está determinada por el pH del medio y no resulta afectada por la presencia de AcONa, ni por su concentración. Esta observación podría ser relevante en relación a lo observado por Amaya y Ueda [9] en las soluciones NACE de pH 3,5: NaCl5% - AcONa 0,4%- AcOH y NaCl5% - AcONa 0,04% - AcOH bajo atmósfera de H₂S a una presión de 0,001 MPa. Los autores encuentran que el E_{corr} del acero 13Cr modificado en la solución NACE con alta concentración de AcONa (0,4%), disminuye desde un valor de -0,118 V_{ENH} hasta - 0,358 V_{ENH} cuando se reemplaza el burbujeo con Argón por una mezcla de gas H₂S al 1% en CO₂; bajo estas condiciones el material sufre disolución activa con corrientes del orden de 10^{-3} A cm^{-2} . Por otra parte, el mismo acero sumergido en la solución diluida en AcONa (0,04%) y bajo atmósfera de H₂S al 1% en CO₂ mantiene el mismo valor de E_{corr} : -0,138 V_{ENH} registrado bajo burbujeo con Argón y permanece pasivo con corrientes del orden de 10^{-6} A cm^{-2} . A diferencia de Amaya y Ueda [9], Turnbull y Griffiths [10] encuentran que el acero 13Cr modificado sufre disolución activa para ambas concentraciones de AcONa: 0,4% y 0,04% en atmósfera de H₂S al 1% en CO₂, mientras que en soluciones concentradas de AcONa:

0,4% sin burbujeo de H_2S , el acero se mantiene pasivo con corrientes de $4 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, que resultan levemente superiores a las observadas en el presente trabajo. Estos resultados confirman que el fenómeno de disolución activa observado en las soluciones NACE, el cual genera la despasivación del acero 13Cr modificado es provocado por la presencia de H_2S y resulta independiente de la concentración de AcONa. Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que, en ausencia de H_2S , la pasividad del acero 13Cr modificado no es afectada por la concentración de AcONa en las soluciones tamponadas tanto a pH 3 como a pH 3,5.

A diferencia de lo observado en las soluciones conteniendo Na_2SO_4 , en medios con NaCl ocurre el fenómeno conocido como ruptura de la pasividad, durante el cual el material sufre ataque localizado en determinados puntos de su superficie. En el caso de los aceros, este ataque localizado puede presentarse como corrosión por picado o por rendijas. Si bien en soluciones de NaCl 5% a pH 3 y pH 3,5 se trazaron curvas potenciocinéticas en el sentido de potenciales crecientes, determinándose únicamente el valor del Potencial de Picado o de Ruptura de la Pasividad (E_p), en las soluciones tamponadas resultó asimismo de interés analizar la susceptibilidad del acero 13Cr a la corrosión por rendijas. Este análisis se llevó a cabo mediante el trazado de curvas potenciocinéticas cíclicas para dos montajes diferentes de probeta.

En la Tabla II se resumen los parámetros característicos extraídos de las curvas de polarización del acero 13Cr modificado en soluciones de NaCl 5% ajustadas a pH 3 y pH 3,5 con HCl, que se muestran en la Fig. 3 (sección 3.1.1.1) y de las curvas cíclicas trazadas en mezclas de NaCl 5% - AcONa - AcOH a pH 3 y pH 3,5 correspondientes a las Figs. 7 y 8 (sección 3.1.1.2) para los dos montajes ensayados.

Tabla II. Parámetros característicos de las curvas potenciocinéticas del acero 13Cr modificado en soluciones conteniendo NaCl.

SOLUCIONES DE NaCl 5%	METAL SUMERGIDO			MÁSCARA		
	E_p (V_{ENH})	E_{rp} (V_{ENH})	$(E_p - E_{rp})$ (V)	E_p (V_{ENH})	E_{rp} (V_{ENH})	$(E_p - E_{rp})$ (V)
pH 3	0,16					
pH 3	0,20					
pH 3,5	0,28					
pH 3,5	0,36					
+ AcONa 0,4% pH 3	0,313	0,104	0,209	0,261	-0,153	0,414
+ AcONa 0,04% pH 3	0,311	0,200	0,111	0,359	-0,044	0,403
+ AcONa 0,4% pH 3,5	0,397	0,168	0,229	0,244	-0,017	0,261
+ AcONa 0,04% pH 3,5	0,231	0,136	0,095	0,303	0,102	0,201

Como se observa en la Tabla II, los valores de E_p determinados en soluciones no tamponadas de NaCl 5% para montaje Metal sumergido presentan más dispersión y varían entre 0,16 y 0,20 V_{ENH} para pH 3 y entre 0,28 y 0,36 V_{ENH} para pH 3,5.

Para un acero 13Cr modificado de características semejantes al ensayado en el presente trabajo y montado en resina epoxi, Bilmes y col. [11] determinaron mediante curvas potenciocinéticas cíclicas ($v_b = 0,5 \text{ mV/s}$) en mezclas de ($\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,05\text{M} + \text{NaCl } 0,04\text{M}$) a pH 4,1, valores de: $E_p \sim +0,22 V_{\text{ENH}}$ y midieron el Potencial de Repasivación en función de la carga acumulada durante el loop de histéresis, estableciendo un valor de $E_{rp} \sim +0,003 V_{\text{ENH}}$ para una carga de $0,1 \text{ A.s cm}^{-2}$, para estos potenciales la diferencia ($E_p - E_{rp}$) = $0,217 \text{ V}$ para probetas montadas en resina epoxi. Los mismos autores hallaron una dispersión del orden de $\pm 0,1 \text{ V}$ en el valor del E_p . Considerando que la determinación de los potenciales de picado mediante la técnica de curvas de polarización potenciocinética presenta una elevada dispersión ($\pm 0,1 \text{ V}$), no es posible establecer efectos del pH sobre los valores del E_p obtenidos en soluciones de NaCl 5% a pH 3 y pH 3,5. Por otra parte comparando el valor de $E_p \approx +0,04 V_{\text{ENH}}$ hallado por Linter y Burstein [12] para un acero 13Cr convencional en ($\text{NaCl } 0,5\text{M} + \text{ftalato ácido de potasio } 0,05\text{M}$) a pH 4, con los valores de E_p obtenidos para el acero 13Cr modificado en soluciones no tamponadas de NaCl 5% a pH 3 y pH 3,5, se concluye que éste último presenta menor susceptibilidad al picado que el acero 13Cr convencional. Esta evidencia experimental acuerda con las observaciones de otros autores, quienes demostraron que el bajo tenor de carbono, menor que 0,1% en lugar de 0,1%, y el agregado de molibdeno (0,5 a 2%) confieren al acero 13Cr modificado una mayor resistencia a la corrosión en comparación con el acero 13Cr convencional [13, 14].

La Tabla II muestra que: los Potenciales de Picado (E_p) determinados en las soluciones tamponadas varían entre $0,231$ y $0,397 V_{\text{ENH}}$ (Metal sumergido) y entre $0,244$ y $0,359 V_{\text{ENH}}$ (Máscara de resina). Comparando los E_p obtenidos en soluciones no tamponadas, con los obtenidos en soluciones tamponadas y teniendo en cuenta la dispersión de estas mediciones ($\pm 0,1 \text{ V}$), se puede inferir que la presencia de soluciones controladoras del pH, así como su concentración no contribuyen de manera significativa a elevar el valor del E_p .

La susceptibilidad a la corrosión por rendijas del acero 13Cr modificado en las soluciones tamponadas se discutirá a partir del análisis de los parámetros extraídos de las curvas de polarización cíclicas que se presentan en la Tabla II. Como se mencionó en la sección 3.1.1.2 es aceptado que a potenciales más nobles que E_p se forman picaduras estables, entre E_p y E_{rp} las picaduras iniciadas a E_p crecen y por debajo de E_{rp} las picaduras se repasivan [15]. La diferencia ($E_p - E_{rp}$) es un parámetro que sirve para caracterizar al loop de histéresis.

Wilde y Williams [16] trabajaron con una serie de aleaciones y aceros correlacionando el loop de histéresis determinado en las curvas potenciocinéticas cíclicas con la presencia de corrosión por rendijas observada en ensayos de inmersión de larga duración en agua de mar. Los autores demostraron que un material que no es proclive a la corrosión por rendijas no presenta loop de histéresis y que la diferencia ($E_p - E_{rp}$) es una función lineal creciente de la pérdida de peso del material provocada por el fenómeno de corrosión por rendijas durante la inmersión en agua de mar.

En la Tabla II se observa que ambos montajes presentan un loop de histéresis, el cual está caracterizado por la diferencia ($E_p - E_{rp}$). De acuerdo al modelo de acidificación localizada [17,18] el valor ($E_p - E_{rp}$) depende del parámetro ($x.i$) siendo

(x) el camino de difusión dentro de las picaduras e (i) la densidad de corriente que circula. Como la corriente de disolución del metal (i) dentro de las picaduras está controlada por transferencia de carga, el parámetro ($x.i$) y por consiguiente la diferencia ($E_p - E_{rp}$) resultan directamente proporcionales al valor de la pendiente de Tafel determinada para la disolución del metal en una solución de composición semejante a la del medio existente en las picaduras. Si bien para el hierro el valor de esta pendiente es bajo, cercano a 0,025 V/década, para el caso de los aceros inoxidables con 18% de cromo se han determinado valores de esta pseudo pendiente de Tafel más elevados, del orden de 0,400 V/década. Estos altos valores de las pendientes de Tafel sugieren variaciones importantes del E_p y el E_{rp} al variar el parámetro (x).

Teniendo en cuenta que para el acero 13Cr modificado la dispersión en la determinación del potencial de picado (E_p) es del orden de $\pm 0,1$ V [11] y extendiendo esta incerteza al valor del E_{rp} , el cual depende de la densidad de corriente a la cual se invierte el sentido de la polarización, se puede inferir que sólo diferencias ($E_p - E_{rp}$) superiores a 0,2 V resultarán significativas. Como muestra la Tabla II, aún en el montaje metal sumergido en el cual no hay posibilidad de que se generen rendijas, se observan valores de histéresis importantes y superiores a 0,2 V. En este caso la diferencia ($E_p - E_{rp}$) estaría relacionada con la profundidad máxima de las picaduras que se repasivan.

El razonamiento desarrollado con referencia a la acidificación localizada en una picadura también puede aplicarse a otra geometría susceptible de experimentar acidificación localizada como lo es una rendija. Estas rendijas podrían aparecer en probetas con montaje Máscara de resina debido a fallas en la adherencia entre el metal base y la resina epoxi de la máscara. Si consideramos que la corrosión en rendijas se produce por el mismo mecanismo que genera el picado y que en una rendija el camino de difusión (x) es mayor que en una picadura, luego se espera que las rendijas se repasiven a E_{rp} más bajos que las picaduras [17] y que la diferencia ($E_p - E_{rp}$) sea mayor.

En la Tabla II se observa que la diferencia ($E_p - E_{rp}$) para las probetas con montaje Máscara de resina resulta superior a 0,2 V lo que indica que las variaciones entre ambos potenciales resultan significativas. En este montaje se han creado condiciones que facilitan la formación de rendijas, las cuales podrían generarse durante el barrido ascendente como se observa en la Fig. 7b correspondiente al ensayo en solución de NaCl 5% - AcONa 0,4% - pH 3,5 o en los barridos descendentes como se observa en la Fig. 7a (correspondiente a la polarización en NaCl 5% - AcONa 0,4 - pH 3) y en la Fig. 8a (correspondiente al ensayo en NaCl 5% - AcONa 0,04 - pH 3) dando lugar a un aumento de la corriente o un retraso en la repasivación, respectivamente. Para estos casos, la diferencia ($E_p - E_{rp}$) resulta elevada y alcanza valores superiores a 0,4 V. Para el ensayo en NaCl 5% - AcONa 0,04 - pH 3,5 (Fig. 8b y Fig. 11) en el cual no se observaron rendijas, la diferencia ($E_p - E_{rp}$) es de 0,2 V y resulta semejante a la hallada para el montaje metal sumergido, libre de rendijas.

Como se presenta en la Tabla II, los valores de E_{rp} obtenidos en los ensayos con montaje Máscara de resina en los cuales aparecieron rendijas resultan 0,2 V más bajos que los observados para el montaje Metal sumergido y para el ensayo en NaCl 5% -

AcONa 0,04 - pH 3,5 con montaje Máscara de resina en el cual no aparecieron rendijas. Este comportamiento confirma la hipótesis del modelo de acidificación localizada que predice valores más bajos de E_{rp} para las rendijas debido a que éstas presentan un mayor camino de difusión (x). Cragnolino [19] recomienda considerar este parámetro (E_{rp}) para caracterizar la susceptibilidad a la corrosión por rendijas, con preferencia al valor de ($E_p - E_{rp}$).

Comparando con datos de la literatura, vemos que Wilde y Williams [16] determinaron un valor ($E_p - E_{rp}$) de 0,22 V para un acero 12Cr convencional AISI 410 con rendijas artificiales. Por otra parte Bilmes y col. [11] hallaron valores de 0,217 V para el loop de histéresis de un acero 13Cr modificado montado en resina epoxi. En el presente trabajo, los valores hallados de ($E_p - E_{rp}$) para el acero 13Cr modificado con montaje Metal sumergido (sin rendijas) resultan similares a los informados en la literatura para materiales semejantes con rendijas creadas ex profeso [16] o con recubrimiento de resina [11]. Esta evidencia sugiere que la característica del acero 13Cr modificado que lo hace susceptible al fenómeno de corrosión por rendijas se pone de manifiesto aún en los ensayos con probetas libres de rendijas. De acuerdo al modelo de acidificación localizada [17, 18] mencionado anteriormente, se puede inferir que el acero 13Cr modificado presenta las mismas características que los aceros inoxidable con mayor contenido de cromo, o sea un elevado valor de la pseudo pendiente de Tafel para la disolución del material en un medio de composición semejante al de las picaduras. Estas altas pendientes de Tafel generarían elevados valores de la diferencia ($E_p - E_{rp}$).

Con respecto a la capacidad buffer de las soluciones con diferente concentración de AcONa se puede decir que ambas regulan bien el pH. Luego de los ensayos, no se observaron variaciones en el pH de las soluciones de AcONa 0,4%, mientras que en la solución de AcONa 0,04% tamponada a pH 3, la cual presenta el menor poder regulador, se determinó un aumento de sólo 0,2 unidades de pH.

4.1.2 Comportamiento catódico a 25°C

En las Figs. 3 y 4 se presentan las curvas potenciocinéticas que muestran el comportamiento catódico del acero 13Cr modificado en soluciones de Na_2SO_4 0,1M y mezclas de Na_2SO_4 - AcONa - AcOH - a pH 3 y pH 3,5 respectivamente.

En ambas figuras se observa que en todas las soluciones ensayadas, contengan o no AcONa, la descarga de hidrógeno a pequeños sobrepotenciales catódicos está controlada por transferencia de carga, ya que las pendientes de Tafel son del orden de 120 mV/década. La diferencia más notoria entre estas soluciones radica en el valor de la corriente límite detectada a elevados sobrepotenciales catódicos. En Na_2SO_4 0,1M se observan valores de $|i| \sim 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ entre -0,9 y -0,5V_{ENH}. Como se mencionó en la sección 3.1.2.1 esta corriente límite varía con el pH. Para las soluciones tamponadas, la corriente límite determinada entre -0,7 y -1,2 V_{ENH} resulta casi dos órdenes de magnitud mayor y no presenta variaciones importantes con el pH. En soluciones tamponadas a pH 3, esta corriente límite resulta independiente de la concentración de

AcONa (Fig. 3), mientras que a pH 3,5 se observa un aumento de la corriente límite con la concentración de AcONa (Fig. 4).

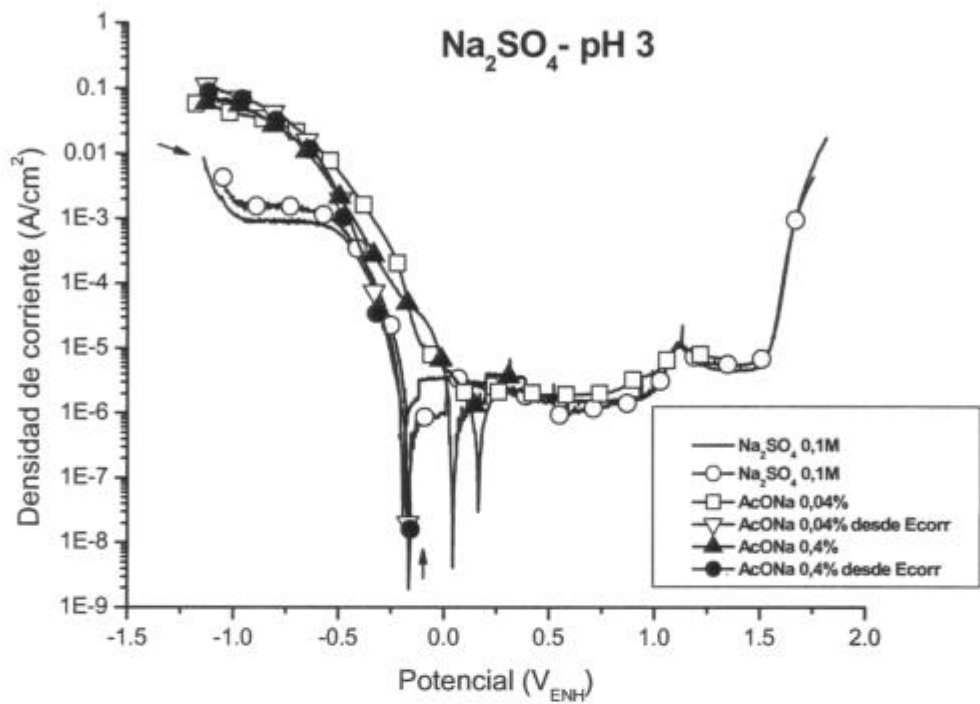


Fig. 3: Comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado en soluciones de Na₂SO₄ 0,1M a pH 3 y en soluciones de AcONa 0,4% y 0,04% en peso con agregado de Na₂SO₄ y ajustadas a pH 3 mediante AcOH. Barridos de potencial: desde *E_{corr}* en el sentido de potenciales decrecientes (-▽-, -●-) y desde -0,9 V con respecto a *E_{corr}* en el sentido de potenciales crecientes (-○-, -□-, -▲-).

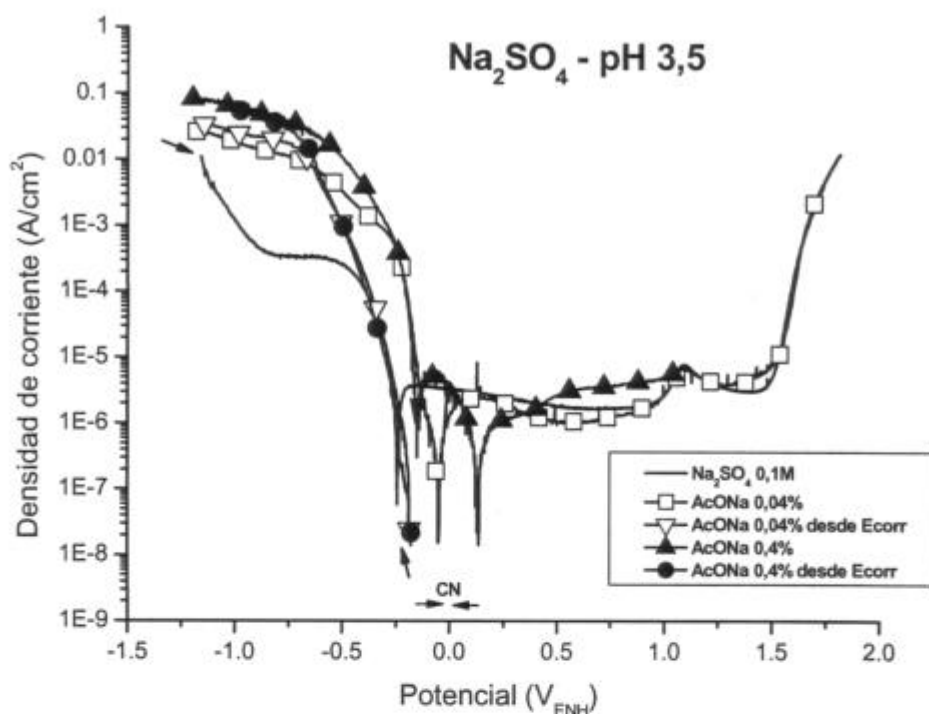


Fig. 4: Comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado en soluciones de Na_2SO_4 0,1M a pH 3,5 y en soluciones de AcONa 0,4% y 0,04% en peso con agregado de Na_2SO_4 y ajustadas a pH 3,5 mediante AcOH. Barridos de potencial: desde E_{corr} en el sentido de potenciales decrecientes ($-\nabla-$, $-\bullet-$) y desde -0,9 V con respecto a E_{corr} en el sentido de potenciales crecientes ($-;- \square -;$ $-\blacktriangle-$).

En las Figs. 5 y 6 se muestran el comportamiento catódico del acero 13Cr modificado en soluciones de NaCl 5% en peso y en mezclas de NaCl- AcONa - AcOH a pH 3 y pH 3,5 respectivamente.

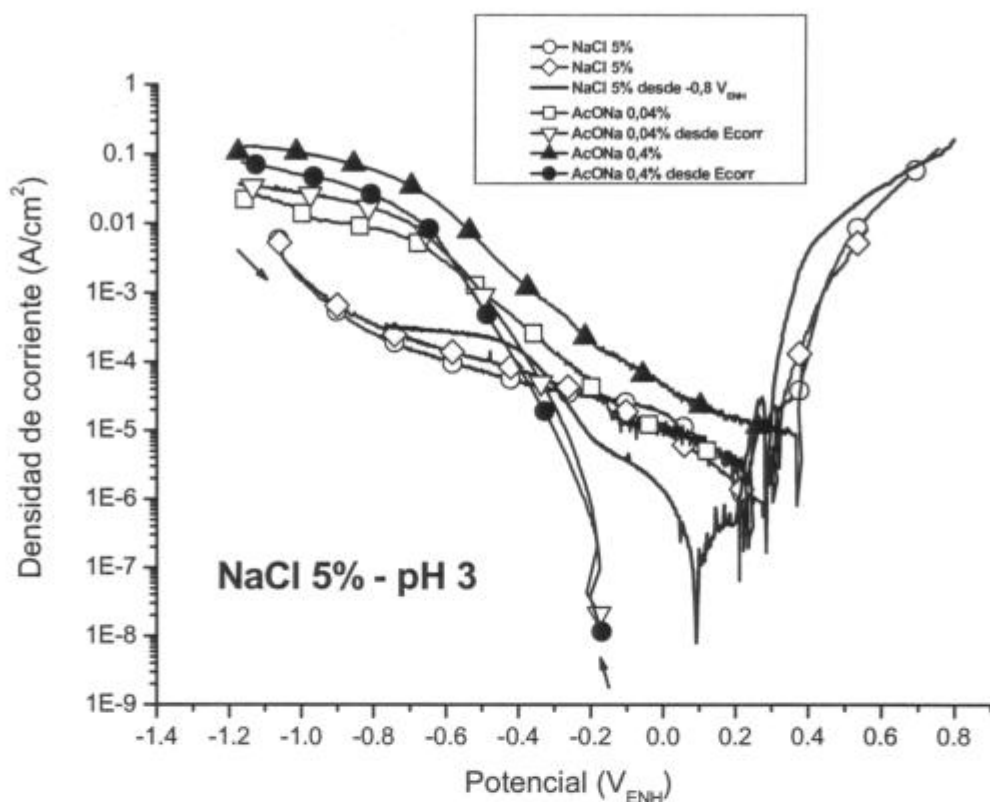


Fig. 5: Comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado en soluciones de NaCl 5% en peso ajustadas a pH 3 mediante HCl y en mezclas de AcONa 0,4% y 0,04% en peso con agregado de NaCl 5% en peso y ajustadas a pH 3 con AcOH. Barridos de potencial: desde E_{corr} en el sentido de potenciales decrecientes ($-\nabla-$, $-\bullet-$) y desde $-0,9 V$ con respecto a E_{corr} en el sentido de potenciales crecientes ($-\circ-$; $-\diamond-$; $-\square-$; $-\triangle-$).

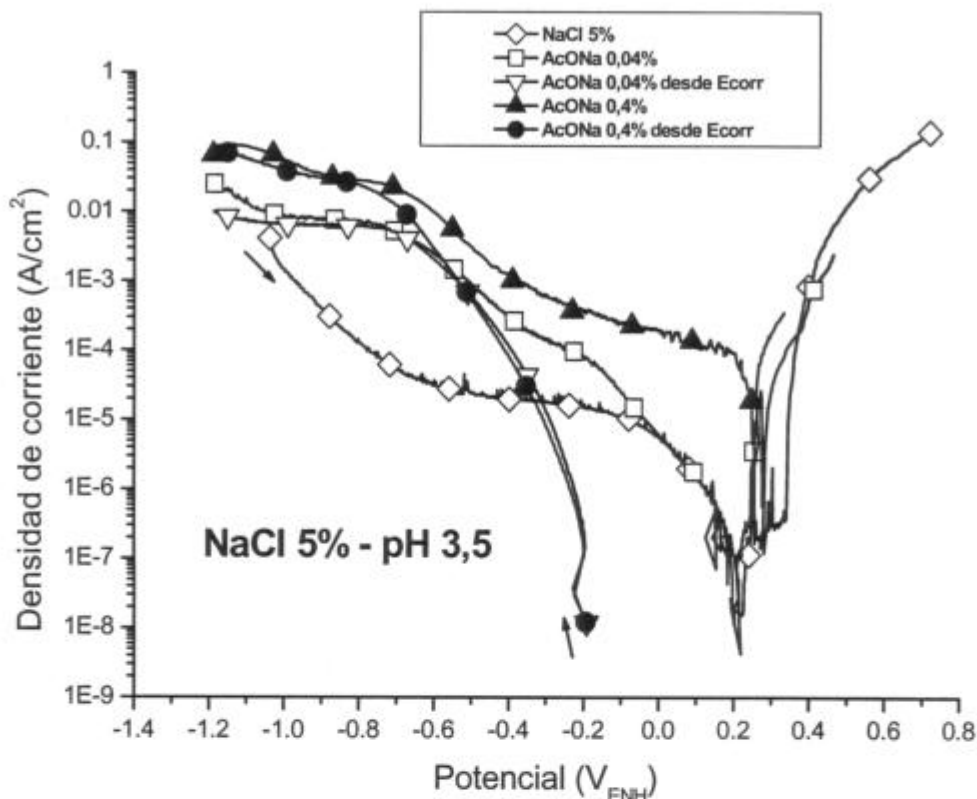


Fig. 6: Comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado en soluciones de NaCl 5% en peso ajustadas a pH 3,5 con HCl y en mezclas de AcONa 0,4% y 0,04% en peso con agregado de NaCl 5% en peso y ajustadas a pH 3 con AcOH. Barridos de potencial: desde E_{corr} en el sentido de potenciales decrecientes ($-\nabla-$, $-\bullet-$) y desde -0,9 V con respecto a E_{corr} en el sentido de potenciales crecientes ($-\diamond-$; $-\square-$; $-\blacktriangle-$).

El comportamiento catódico del acero 13Cr en soluciones conteniendo NaCl 5% y en mezclas de NaCl 5% - AcONa - AcOH resulta semejante al observado en soluciones conteniendo Na_2SO_4 (Figs 3 y 4). La detección de pendientes de Tafel del orden de 120 mV/década entre -0,35 V_{ENH} y -0,55 V_{ENH} indica que la reacción de evolución de hidrógeno está controlada por transferencia de carga a bajos sobrepotenciales catódicos. Tal como se mencionó en las secciones 3.1.2.1 y 3.1.2.2, la presencia de oxígeno generado en el contraelectrodo durante la polarización iniciada a -1,2 V_{ENH} y hacia valores crecientes de potencial, genera una corriente catódica que impide observar, tanto en soluciones de NaCl 5% como en sus mezclas tamponadas, el proceso de descarga de hidrógeno a pequeños sobrepotenciales catódicos.

En soluciones de NaCl 5% libres de AcONa, a elevados sobrepotenciales catódicos se observa que la descarga de hidrógeno presenta una corriente límite poco definida, entre -0,9 y -0,4V_{ENH}, con valores del orden de $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ para pH 3 y $2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ para pH 3,5. En las soluciones tamponadas, la corriente límite detectada a elevados sobrepotenciales catódicos resulta 2 a 3 órdenes de magnitud superior y presenta poca dependencia con el pH. A diferencia de lo observado en soluciones conteniendo Na_2SO_4 (Figs. 3 y 4), la corriente límite en soluciones tamponadas de NaCl 5% presenta una clara dependencia con la concentración de AcONa. Tanto para pH 3

como para pH 3,5 la corriente límite aumenta casi un orden de magnitud cuando la concentración de AcONa se incrementa de 0,04% a 0,4%.

La observación experimental de que la corriente límite detectada a elevados sobrepotenciales catódicos en las soluciones tamponadas resulte casi 3 órdenes de magnitud superior a la corriente límite de reducción de hidrógeno observada en las soluciones del mismo pH pero libres de tampones y que además aumente con la concentración de AcONa, sugiere que esta corriente límite está relacionada con la presencia de ácido AcOH que compone estas mezclas. Tal como ha sido observado por Pletcher y col. [20] en un acero 13Cr convencional polarizado catódicamente en soluciones de NaCl 3% y acetato de sodio (0,1M) con concentraciones variables de ácido acético, la difusión del ácido AcOH hacia el metal genera una corriente límite. El ácido acético actúa como un transportador de protones desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.

Con el objeto de confirmar la hipótesis anterior, se estudió la dependencia de esta corriente límite con la concentración de ácido AcOH en cada una de las soluciones tamponadas. Para ello, se evaluó la i_L a un potencial determinado $E = -0,9 V_{ENH}$ en todas las curvas catódicas trazadas en las soluciones tamponadas (Figs. 3 a 6). Estos valores de corriente límite se presentan en la Tabla III en función de la composición de las soluciones (previamente indicada en la Tabla II sección 2.2). Los dos valores de i_L informados para cada solución corresponden a los valores extraídos de las curvas catódicas potenciocinéticas iniciadas desde $-1,2 V_{ENH}$ e iniciadas desde el E_{corr} respectivamente.

Tabla III. Corriente límite determinada a $E = -0,9 V_{ENH}$ para cada una de las curvas catódicas presentadas en las Figs. 3 a 6.

MEDIO (% p/p)	AcONa (% p/p)	pH	AcOH (M) (mol 10 ⁻³ cm ⁻³)	I_L (A cm ⁻²)	
Na₂SO₄					
7,0	0,04	3	0,6	0,03574	0,06032
6,3	0,4	3	2,25	0,04243	0,04804
6,2	0,04	3,5	0,17	0,01413	0,02192
6,7	0,4	3,5	0,65	0,05036	0,04404
NaCl					
5	0,04	3	0,25	0,01014	0,02219
5	0,4	3	1,88	0,0810	0,0391
5	0,04	3,5	0,07	0,00787	0,00642
5	0,4	3,5	0,58	0,03477	0,03066

Los valores de I_L presentados en la Tabla III, se ajustaron de acuerdo a la siguiente ecuación [21]:

$$I_L = \frac{nFDC}{\delta} = (bC) \tag{2}$$

Siendo n el número de electrones intercambiados por mol de reacción; $F = 96500 \text{ coul mol}^{-1}$; D el coeficiente de difusión del ácido AcOH expresado en $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$, C la concentración de ácido AcOH en mol cm^{-3} y δ el espesor de la capa límite en cm. Como se observa en la ecuación (2) I_L resulta una función lineal de C con pendiente b .

En las Figs. 7 y 8 se han representado los valores de I_L informados en la Tabla III en función de la concentración de ácido AcOH expresada en Molaridad para las soluciones tamponadas conteniendo Na_2SO_4 y NaCl respectivamente.

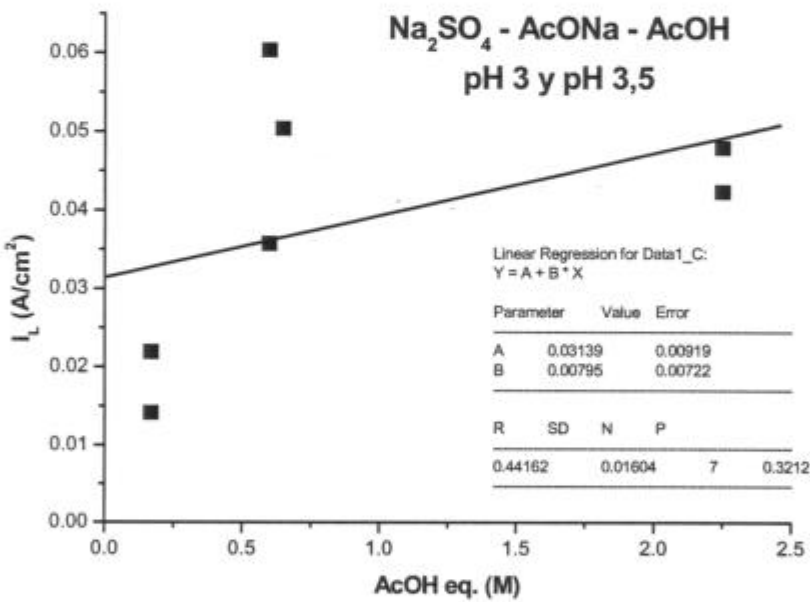


Fig. 7 Corriente límite determinada a $E = -0,9 \text{ V}_{\text{ENH}}$ en función de la concentración de ácido AcOH (expresada en Molaridad) presente en las mezclas tamponadas de $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{AcONa} - \text{AcOH}$ a pH 3 y pH 3,5. Ajuste a la ecuación (2).

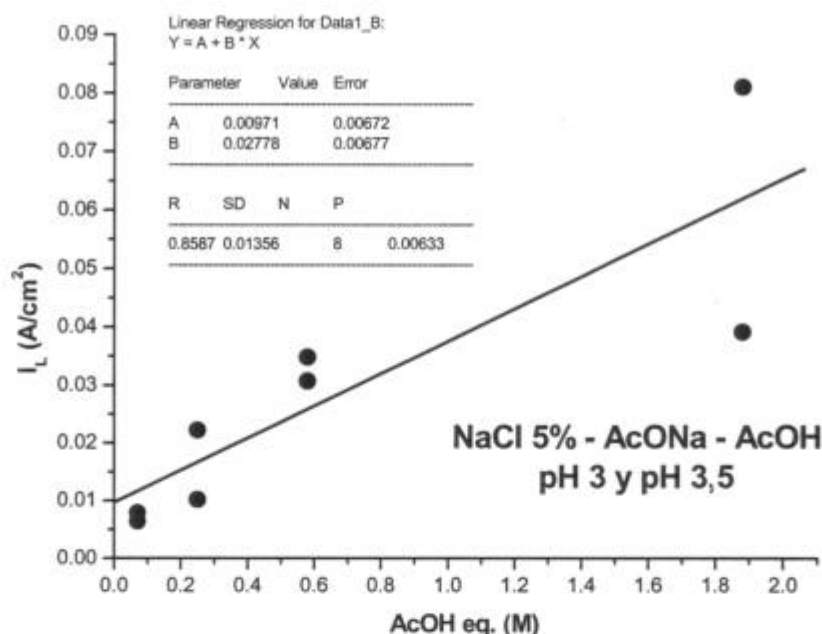


Fig. 8: Corriente límite determinada a $E = -0,9 V_{ENH}$ en función de la concentración de ácido AcOH (expresada en Molaridad) presente en las mezclas tamponadas de NaCl – AcONa – AcOH a pH 3 y pH 3,5, con su correspondiente ajuste a la ecuación (2).

Como se observa en la Fig. 7, para soluciones de Na_2SO_4 – AcONa – AcOH tamponadas a pH 3 y pH 3,5, el ajuste de la I_L con la concentración de AcOH presenta un factor de correlación bajo ($R = 0,44162$) siendo elevado el valor de la ordenada al origen ($A = 0,03139 \pm 0,00919 \text{ A cm}^{-2}$). Para mezclas de NaCl – AcONa – AcOH a pH 3 y pH 3,5 (Fig. 8), la correlación resulta muy superior ($R = 0.8587$) y el valor de la ordenada al origen es más pequeño y se encuentra prácticamente comprendido dentro del error del método de cálculo ($A = 0,00971 \pm 0,00672 \text{ A cm}^{-2}$).

El análisis de ambas regresiones indica que sólo para las curvas catódicas trazadas en las soluciones de NaCl – AcONa – AcOH a pH 3 y pH 3,5 (Fig. 8) se cumple la ecuación (2). A partir del valor de la pendiente B correspondiente a la recta de regresión de la Fig. 8, y siendo $b = B \cdot 1000 = 27,78 \text{ A.cm.mol}^{-1}$ es posible estimar un valor para el espesor de la capa límite de difusión (δ) presente en esta clase de ensayos sin agitación y con burbujeo de nitrógeno. Tomando el valor $D = 1,08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ determinado por Osteryoung y col. [22] para el coeficiente de difusión del ácido AcOH a 20°C , y siendo $n = 1$, hallamos un valor de $\delta = 0,0375 \text{ cm}$. Vetter [21] informa valores del orden de $0,01 \text{ cm}$ para el espesor de la capa de difusión en soluciones sin agitación. Por otra parte, aplicando la ecuación de Levich: $\delta = 1,75 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}$ obtenida de [21], se calcula un valor de $\delta = 0,0018 \text{ cm}$ para una solución acuosa de viscosidad cinemática $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ y agitada a 1000 rpm ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot 1000 \cdot 60^{-1} \text{ seg}^{-1}$). Este cálculo muestra que para una solución agitada, el espesor de la capa límite resulta un orden de magnitud menor. Galvele [1] menciona valores de $\delta = 0,05 \text{ cm}$ para un electrodo estanco y $\delta = 0,001 \text{ cm}$ para soluciones fuertemente agitadas.

En los ensayos realizados en el presente trabajo no se ha agitado la solución expresamente, siendo el único factor de agitación el burbujeo con gas nitrógeno, luego es esperable que el espesor de la capa límite hallado resulte cercano a los valores de δ característicos de soluciones no agitadas. Comparando con los datos de la literatura se observa que el valor de $\delta = 0,0375$ cm calculado a partir de la ecuación (2) es del mismo orden de magnitud que el espesor de la capa límite determinado en soluciones sin agitación ($\delta \sim 0,01$ a $0,05$ cm). Esta concordancia valida la hipótesis presentada anteriormente según la cual, la corriente límite observada en soluciones de NaCl – AcONa – AcOH a pH 3 y pH 3,5 es generada por la difusión del ácido AcOH hacia la superficie del electrodo. Bajo estas condiciones, la dependencia de I_L con la concentración de ácido AcOH está determinada por la ecuación (2).

Analizando los resultados de la regresión presentada en la Fig. 7, se puede decir que la corriente límite observada a elevados sobrepotenciales catódicos en soluciones de Na₂SO₄ – AcONa – AcOH tamponadas a pH 3 y pH 3,5 no es función exclusivamente de la concentración de ácido AcOH. En este caso, la difusión del anión HSO₄⁻ presente en estas mezclas estaría contribuyendo a aumentar el valor de la I_L .

La influencia de la difusión del anión HSO₄⁻ también se hace evidente en los valores de la corriente límite de hidrógeno determinados en las curvas catódicas trazadas en soluciones no tamponadas (Figs. 3 a 6). En soluciones de Na₂SO₄ 0,1M a pH 3 y pH 3,5, la difusión del anión HSO₄⁻ aumenta el valor de la I_L adjudicada a la reducción de hidrógeno en casi un orden de magnitud con respecto al valor de I_L de reducción de hidrógeno obtenido en soluciones de NaCl 5% para ambos valores de pH.

4.1.3 Comportamiento anódico a 70°C

4.1.3.1. Curvas de polarización en soluciones tamponadas de AcONa 0,4% - AcOH - pH 3

Las curvas de polarización potenciocinética de la Fig. 16, sección 3.1.3.1. que muestran el comportamiento anódico del acero 13Cr modificado en soluciones a 70°C de AcONa 0,4% a pH 3, con agregado de Na₂SO₄ o NaCl como electrolito soporte, se han representado conjuntamente en la Fig.9. A fin de facilitar el análisis del comportamiento del material en los medios con Na₂SO₄ o NaCl se ha elegido un intervalo de potencial restringido, comprendido entre $-0,42 V_{ENH}$ y $+0,3 V_{ENH}$.

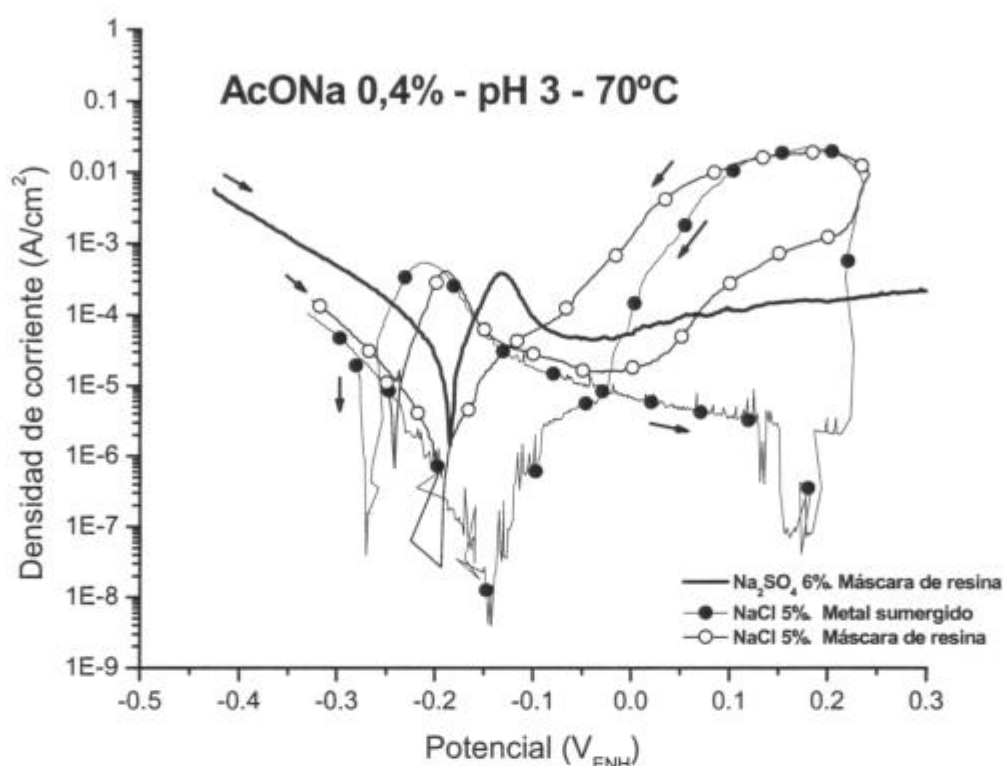


Fig.9: Curvas de polarización potenciocinética del acero 13Cr modificado en soluciones de AcONa 0,4% a pH 3 y 70°C, con agregado de Na_2SO_4 o NaCl como electrolito soporte. Intervalo de potencial restringido, comprendido entre $-0,42 V_{\text{ENH}}$ y $+0,3 V_{\text{ENH}}$.

Como se observa en la Fig. 9, el acero 13Cr modificado experimenta disolución activa en soluciones de AcONa 0,4% de pH 3 a 70°C independientemente de la presencia de Na_2SO_4 o NaCl. Para ambos medios, el pico de disolución activa alcanza valores del orden de $5 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ y ocurre a potenciales cercanos a $-0,2 V_{\text{ENH}}$. Este comportamiento difiere del observado en las mismas soluciones a 25°C, en las cuales el acero 13Cr modificado no experimenta disolución activa y permanece pasivo como se observa en las Figs. 5a y 7a (Sección 3.1.1.2). La aparición de disolución activa en medios con AcONa 0,4% a pH 3 y 70°C, indica un comportamiento semejante al observado en soluciones más ácidas a 25°C. Pues, como se mencionó en la sección 4.1.1, en H_2SO_4 0,5 M (pH 0,47) la corriente activa alcanza un valor de $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ a $-0,2 V_{\text{ENH}}$, mientras que en H_2SO_4 0,09 M (pH 1,24) la corriente de disolución activa se reduce a $2 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$. Estas observaciones muestran que tanto el aumento de la temperatura como la disminución del pH promueven la disolución activa del material, deteriorando la performance frente a la corrosión del acero 13Cr modificado.

Luego del pico de disolución activa, el acero 13Cr modificado disminuye su corriente. En soluciones de Na_2SO_4 + AcONa 0,4% la corriente desciende a valores del orden de $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$; observándose valores característicos de un comportamiento pasivo ($10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$) sólo en soluciones de AcONa 0,4% conteniendo NaCl y para el montaje Metal sumergido. Para este montaje, se determinaron valores de

$E_p = 0,224 V_{ENH}$, y $E_{rp} \sim -0,026 V_{ENH}$, siendo la diferencia que caracteriza al loop de histéresis: $(E_p - E_{rp}) = 0,25 V$. Comparando estos datos con los obtenidos a 25°C (Tabla II, sección 4.1.1.2) no se observan diferencias significativas. El valor del loop de histéresis indica que en soluciones de NaCl - AcONa 0,4% a pH 3 y 70°C el acero 13Cr modificado presenta susceptibilidad a la corrosión por rendijas. El comportamiento del material con montaje Máscara de resina confirma esta hipótesis. El aumento gradual de la corriente observado a $E \sim 0,016 V_{ENH}$, potencial que se encuentra comprendido dentro del loop de histéresis determinado para Metal sumergido sugiere que a este potencial comienza el ataque por rendijas en el material, tal como se muestra en la Fig. 18 (Sección 3.1.3.1). Para este montaje, el Potencial de Repasivación ($E_{rp} = -0,124 V_{ENH}$) al cual se repasivan las rendijas, resulta 0,1 V más bajo que el E_{rp} determinado para el montaje Metal sumergido, libre de rendijas.

Las observaciones experimentales precedentes indican que el comportamiento del acero 13Cr modificado no es satisfactorio en soluciones de pH 3 a 70°C, independientemente de la composición de las soluciones.

Una de las motivaciones del estudio del comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado en soluciones de NaCl 5% - AcONa 0,4% de pH 3 a 70°C, fue evaluar la susceptibilidad del material a la corrosión por rendijas durante el ensayo de permeación, ya sea en la superficie de entrada o salida de la membrana de permeación cuando ésta se encuentra sometida a un potencial anódico durante un tiempo prolongado. En efecto, el montaje de la membrana de permeación entre juntas de elastómero es potencialmente formador de rendijas. Por esta razón, a continuación se analizará el comportamiento que presenta el acero 13Cr modificado con montaje Máscara de resina cuando se mantiene durante un período de tiempo a un potencial típico elegido para realizar la carga catódica ($-0,677 V_{ENH}$) y al potencial de los ensayos de desgasado ($-0,028 V_{ENH}$) en una solución de AcONa 0,4% + NaCl 5% a pH 3 y 70°C.

Estos ensayos, informados en la sección 3.1.3.2, indican que la película pasiva del acero 13Cr modificado crecida durante 5000 seg. a $-0,028 V_{ENH}$ y 70°C no afecta la carga catódica de 1800 seg. a $-0,677 V_{ENH}$. Las corrientes de evolución de hidrógeno sobre el material previamente pasivado, alcanzan valores comprendidos entre $2,2 \times 10^{-2} A cm^{-2}$ y $4 \times 10^{-3} A cm^{-2}$, los cuales resultan semejantes a los detectados a $-0,677 V_{ENH}$ durante la polarización potenciocinética en AcONa 0,4% + NaCl 5% a pH 3 y 25°C, como se muestra en la Fig. 5 (Sección 4.1.2). El comportamiento observado durante el segundo tratamiento anódico a $-0,028 V_{ENH}$ indica que el material podría estar experimentando algún tipo de ataque, ya que al comenzar la polarización a $-0,028 V_{ENH}$ la densidad de corriente es de $4 \times 10^{-4} A cm^{-2}$. Este elevado valor inicial podría estar relacionado con la corriente anódica correspondiente a la oxidación del hidrógeno de acuerdo a la reacción: $H \longrightarrow H^+ + e^-$. En efecto durante el tratamiento catódico que precede al segundo ciclo anódico se genera hidrógeno y parte de éste es absorbido por el acero 13Cr modificado. Sin embargo, es esperable que luego de un lapso de tiempo, el desgasado de hidrógeno se detenga y la densidad de corriente alcance los valores iniciales de pasividad, del orden de $2 \times 10^{-6} A cm^{-2}$ detectados durante el primer ciclo anódico. Este fenómeno no ocurre y la corriente aumenta gradualmente hasta $1 \times 10^{-3} A cm^{-2}$, observándose luego de un lapso de tiempo considerable (8000 seg.) un abrupto descenso a valores de $2 \times 10^{-5} A cm^{-2}$ que sugieren que ha tenido lugar un

proceso de repasivación. Este comportamiento puede comprenderse analizando la Fig. 9. En ella se observa que el potencial elegido para efectuar el desgasado: $E = -0,028 V_{ENH}$, se encuentra dentro del loop de histéresis determinado para el montaje Máscara de resina, y fuera del loop de histéresis determinado para el montaje Metal sumergido. Estas observaciones indican que el metal recubierto con resina epoxi puede sufrir corrosión por rendijas. Posiblemente el tiempo durante el cual el metal permaneció sumergido a 70°C (durante los ciclos anódico-catódico) afectó la adherencia de la película de resina epoxi (la cual es bastante sensible a la temperatura) generando condiciones que faciliten la formación de rendijas. La observación de la superficie del acero 13Cr modificado luego de los ciclos anódico-catódico-anódico indicó que no hubo daño en la superficie libre de resina y que el ataque se localizó en forma de rendijas debajo del recubrimiento (Fig. 21 sección 3.1.3.2). La disminución de la densidad de corriente hasta valores de $2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ observada luego de 8000 segundos indica que a $-0,028 V_{ENH}$ las condiciones electroquímicas que permitieron la formación de rendijas no pueden mantenerse en el tiempo (ocurriría el fenómeno de apertura de la rendija) y que el estado estable del metal es el pasivo. Por otra parte no se puede descartar la presencia de productos de descomposición provenientes de la disolución de la resina epoxi a 70°C , los cuales al hidrolizarse podrían actuar como inhibidores impidiendo la disolución del metal dentro de la rendija.

El análisis de los ensayos a 70°C con referencia a los ensayos de permeación de hidrógeno muestra que es bastante difícil determinar el potencial anódico a aplicar sobre la superficie de entrada de la membrana de permeación durante el transitorio de decaimiento en soluciones de $\text{AcONa } 0,4\% + \text{NaCl } 5\%$ a pH 3 y 70°C . Este potencial debe ser lo suficientemente anódico para garantizar una concentración de hidrógeno prácticamente nula en esta superficie. Si bien $E = -0,028 V_{ENH}$ es el mejor valor para elegir, ya que se espera que el metal no experimente disolución activa y se encuentre pasivo, deben tomarse precauciones relacionadas con el montaje de la muestra, ya que si la adherencia del montaje empeora con la temperatura, el metal podría sufrir fenómenos de corrosión por rendijas.

4.2. Ensayos de permeación de hidrógeno

4.2.1 Ensayos de permeación con carga gaseosa

Como se dijo en la sección 3.3, los ensayos de permeación se realizaron usando dos métodos para introducir el hidrógeno en la superficie de entrada: el método de carga gaseosa y el método de carga catódica.

Los ensayos de permeación con carga en fase gaseosa se caracterizan por: 1. una baja actividad de hidrógeno en la superficie de entrada de la membrana de permeación ($a_H = 1$, por definición, ya que $p_{H_2} = 1$ bar), 2. una alta reproducibilidad.

El coeficiente de difusión aparente presentado en la Tabla VII sección 3.2.1, promediando los distintos métodos de determinación y tipo de transitorio, resulta ser de $\sim 4,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 35°C y $\sim 2,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 70°C . Esto indica una variación de casi un orden de magnitud en el coeficiente de difusión para el intervalo de temperatura estudiado.

Por otra parte, el coeficiente de difusión de hidrógeno en el Fe puro recocido es del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [23] y con muy poca variación en el intervalo de temperaturas estudiado. Es decir que el coeficiente de difusión aparente del acero 13Cr modificado es entre 3 y 4 órdenes de magnitud menor que el del hierro puro recocido, según la temperatura del experimento. Esta diferencia es atribuible a la presencia de trampas, ya sea las trampas relacionadas a la presencia de Cr y Ni como aleantes sustitucionales mayoritarios, como las trampas relacionadas con dislocaciones, carburos y otros detalles de la microestructura propios del estado metalúrgico del acero 13Cr modificado.

Los valores de D_{ap} obtenidos por el método de carga gaseosa, ver Tabla VII sección 3.2.1, difieren entre sí según el método de cálculo y el tipo de transitorio. En el transitorio de permeación, los valores obtenidos por el método "*time lag*" a partir de los transitorios de permeación son mayores que los obtenidos por el método del *tiempo tangente*. En los transitorios de desgasado se observa el comportamiento opuesto. Por otra parte, hay una buena coincidencia entre los coeficientes de difusión por el método "*time lag*" para los transitorios de permeación y decaimiento a una misma temperatura. Dicho de otra manera: el menor valor de D_{ap} se obtiene a partir del tiempo tangente en el transitorio de permeación, y el mayor valor a partir del tiempo tangente en el transitorio de decaimiento. Con el método del "*time lag*" se obtienen valores intermedios. Esta dependencia del coeficiente de difusión aparente con el método de cálculo indica que las trampas presentes en el material no cumplen totalmente con los postulados del modelo de Oriani [24]: 1. equilibrio localizado y 2. trampas con baja fracción ocupada. Estos postulados llevan a la conclusión de que el coeficiente de difusión observado (D_{ap}) es independiente del método de determinación.

Se analizan a continuación los presentes resultados en relación con las dos hipótesis de Oriani citadas más arriba. Respecto de la hipótesis del equilibrio localizado, la revisión de la bibliografía nos indica que ésta es generalmente aceptada. Además, y a favor de esta hipótesis, prácticamente no hay trabajos publicados que informen sobre

la determinación de constantes cinéticas de atrapamiento y de desatrapamiento, lo cual sugiere que estos procesos son suficientemente rápidos -en comparación con el propio proceso de difusión- para poder ser medidos. En consecuencia, no hay razones para rechazar la hipótesis del equilibrio localizado.

En cuanto a la segunda hipótesis ($\theta_x \ll 1$; baja fracción de trampas ocupadas), no necesariamente tiene que cumplirse en el acero 13Cr modificado ni tampoco en cualquier otro acero, puesto que la fracción de trampas ocupadas θ_x depende tanto de la actividad de hidrógeno como de la energía de las trampas, mediante la ecuación

$$\theta_x = \frac{K\theta_L}{1 + K\theta_L}$$

donde $K \equiv e^{\frac{E_x}{RT}}$ es la constante de equilibrio para el atrapamiento, siendo E_x la energía de unión trampa - hidrógeno. Estas ecuaciones muestran que la fracción de trampas ocupadas θ_x aumenta cuanto mayor es la fracción ocupada de sitios normales de la red θ_L (proporcional a la actividad de hidrógeno) y cuanto mayor es K , la cual a su vez aumenta cuando aumenta E_x . Si $K\theta_L \gg 1$, entonces $\theta_x \rightarrow 1$. Estas consideraciones muestran que no hay razones *a priori* para que se cumpla esta segunda hipótesis.

En efecto, la dependencia de D_{ap} con el método de cálculo indica probablemente la presencia de trampas de alta energía, reversibles pero con una alta fracción ocupada [25].

Cualitativamente, puede predecirse la dependencia del coeficiente de difusión aparente con el método de determinación, cuando la fracción de trampas ocupadas es alta, de esta manera: en el transitorio de crecimiento se necesita un tiempo inicial para llenar las trampas a su grado de ocupación de equilibrio; esto causa un retardo en el desarrollo del transitorio y una disminución del coeficiente de difusión medido por el método del tiempo tangente, que tiene en cuenta justamente la primera etapa del transitorio. En cambio, al comienzo del transitorio de desgasado una porción sustancial de las trampas está ocupada. Inicialmente la evolución es rápida ya que hay pocas trampas libres disponibles para retrasar el transitorio; de ahí que el coeficiente de difusión evaluado a partir del tiempo tangente del transitorio de desgasado sea alto.

Estas consideraciones se han estudiado cuantitativamente en un trabajo anterior [25]. Allí, mediante un método de diferencias finitas se simularon los transitorios de difusión contemplando θ_x no despreciable frente a 1 y se demostró -admitiendo la hipótesis del equilibrio localizado- que el coeficiente de difusión aparente aumenta a medida que aumenta la actividad de hidrógeno. A la vez, la divergencia entre los distintos métodos de cálculo (*time lag*, tiempo tangente, crecimiento o decaimiento) aumenta y la relación entre los distintos valores coincide con lo observado experimentalmente (D_{ap} máximo a partir del tiempo tangente del transitorio de decaimiento, D_{ap} mínimo a partir del tiempo tangente del transitorio de crecimiento, D_{ap} intermedio a partir del *time lag*). Sin embargo, superado cierto valor de la actividad de

hidrógeno el coeficiente de difusión aparente sigue aumentando y tiende al valor del coeficiente de difusión de la red sin trampas (D_L) y simultáneamente todos los métodos de determinación convergen a un valor único. En síntesis, el citado trabajo [25] muestra que la presencia de trampas de alta energía en equilibrio local y con alta fracción ocupada determina una dependencia de D_{ap} con el método de cálculo y con la actividad de hidrógeno.

Más adelante, al analizar los resultados de la permeación con carga catódica, se discutirá el efecto de la actividad de hidrógeno sobre el coeficiente de difusión aparente D_{ap} . Al final de la discusión se presentarán cálculos similares a los de la referencia [25], adaptados al presente trabajo.

En la Fig. 10 se ha representado el coeficiente de difusión aparente obtenido a partir de los ensayos de carga en fase gaseosa. La representación es en escala logarítmica, en función de la inversa de la temperatura absoluta. Se observa una relación lineal, del tipo Arrhenius. Por regresión lineal se obtuvieron expresiones para el coeficiente de difusión aparente en función de la temperatura, cuyos parámetros se informan en la Tabla IV.

Tabla IV. Parámetros para la dependencia del coeficiente de difusión aparente del acero 13Cr modificado en función de la temperatura, de acuerdo a la expresión $D_{ap} = D_0 \exp(-E/RT)$. Carga en fase gaseosa.

Transitorio	Método	D_0 cm ² /s	E kJ/mol
permeación	tiempo tangente	2,12	46,6
	"time lag"	0,67	48,0
decaimiento	tiempo tangente	1,04	50,4
	"time lag"	10,8	45,0

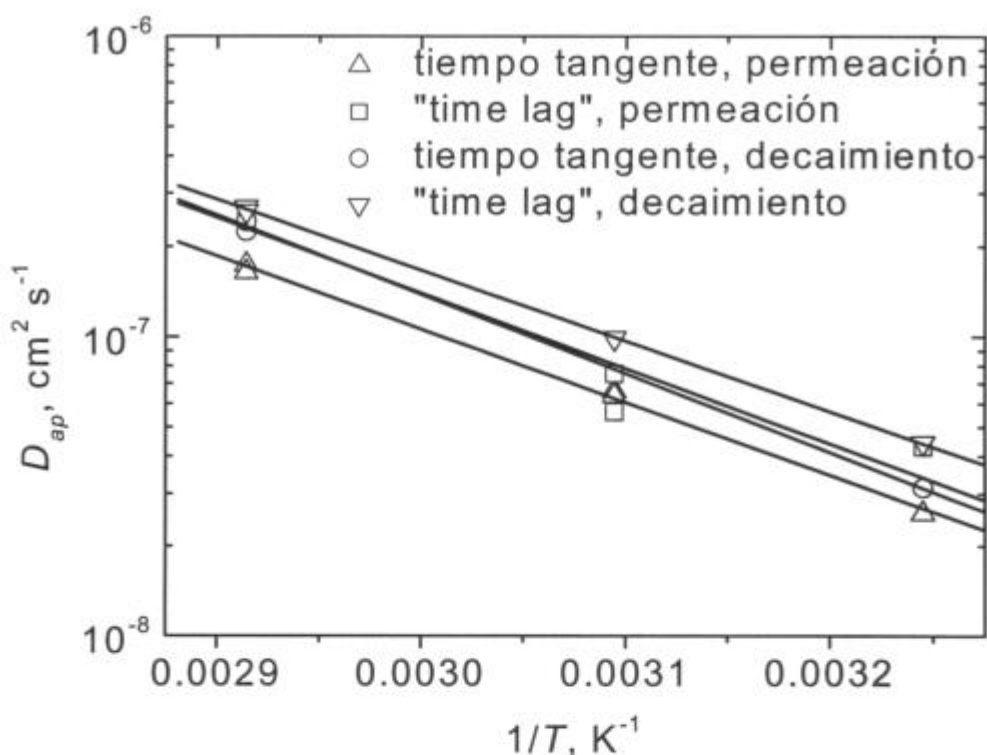


Fig. 10. Representación tipo Arrhenius del coeficiente de difusión aparente D_{ap} del acero 13Cr modificado. Carga en fase gaseosa. Valores de D_{ap} tomados de la Tabla VII, sección 3.2.1.

La energía de activación E involucrada en el proceso de difusión se obtuvo a partir de la pendiente de las rectas de regresión de la Fig. 10 y se informa en la Tabla IV. El valor de la energía de activación depende levemente del método utilizado para determinar el coeficiente de difusión, y se encuentra comprendido entre 45 y 50 kJ/mol. Además se muestran en la misma tabla los valores de D_0 , tomados de la ordenada al origen de dichas rectas. Asimismo este parámetro varía según el método utilizado para determinar el coeficiente de difusión. Más adelante estos valores serán comparados con los obtenidos a partir de la carga catódica y será analizada la dependencia del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno.

4.2.2 Ensayos de permeación con carga catódica

El estudio del comportamiento electroquímico del acero 13 Cr modificado en las soluciones A y B, descrito en las secciones 3.1.2, 3.2.2.1 y 4.1.2, sirvió para determinar los valores de potencial a aplicar en la superficie de entrada en los ensayos de permeación con carga catódica, tanto para los transitorios crecientes como para los decrecientes. El estudio electroquímico también fue útil para establecer condiciones apropiadas para los transitorios de desgasado, esto es fijar un potencial anódico dentro del intervalo de pasividad de manera tal que la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada sea prácticamente nula (secciones 3.1.1.2, 4.1.1.1 y 4.1.1.2).

Al describir anteriormente los transitorios de permeación y decaimiento con carga catódica (sección 3.2.2.2) se mostró que a medida que aumenta el potencial catódico el flujo de hidrógeno en el estado estacionario aumenta (i_H) y que el tiempo en que se desarrolla el transitorio disminuye. La disminución de este tiempo implica un

aumento del coeficiente de difusión aparente D_{ap} . En tanto, para la carga gaseosa se observan los menores valores de i_H y D_{ap} .

Asimismo, en la sección 3.2.2.3 se hizo hincapié en que algunos de los transitorios de permeación con carga catódica suelen presentar anomalías en el comportamiento de i_H (*plateaux* sucesivos, no establecimiento del estado estacionario, presencia de un máximo, ver Figs. 32 y 33, sección 3.2.2.3). Estas anomalías ocurren a los potenciales más catódicos y se atribuyen a que la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada no se mantiene constante mientras tiene lugar la carga catódica. Debe recordarse que la evolución electroquímica de hidrógeno es un proceso complejo de transferencia de carga y recombinación de hidrógeno sobre una superficie cambiante, y no necesariamente un estado estacionario, que garantice una actividad de hidrógeno constante en la superficie de entrada.

A partir del valor del flujo de permeación en estado estacionario se evaluó la actividad de hidrógeno a_H en la superficie de entrada referida a $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$, teniendo en cuenta la relación $a_H = (i_{H,ee})_{cc} / (i_{H,ee})_{1bar}$, donde $(i_{H,ee})_{cc}$ e $(i_{H,ee})_{1bar}$ [A cm^{-2}] son los respectivos flujos de hidrógeno de estado estacionario (equivalente faradaico) para carga catódica y carga gaseosa (ver Fig. 23, sección 3.2.1) respectivamente. De esta manera pudieron obtenerse valores de la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada en función del potencial aplicado en los distintos transitorios de permeación con carga catódica.

En la Fig. 11 se muestra la dependencia de la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada de la membrana de permeación con el potencial electroquímico aplicado. La actividad de hidrógeno varía entre 2 y 80 para las soluciones ensayadas y el intervalo de potencial estudiado. A valores más catódicos se observa una mayor actividad de hidrógeno. La dispersión en los valores obtenidos a 35°C es menor que a 70°C. No se observan diferencias por la presencia en la solución de Na_2SO_4 o NaCl .

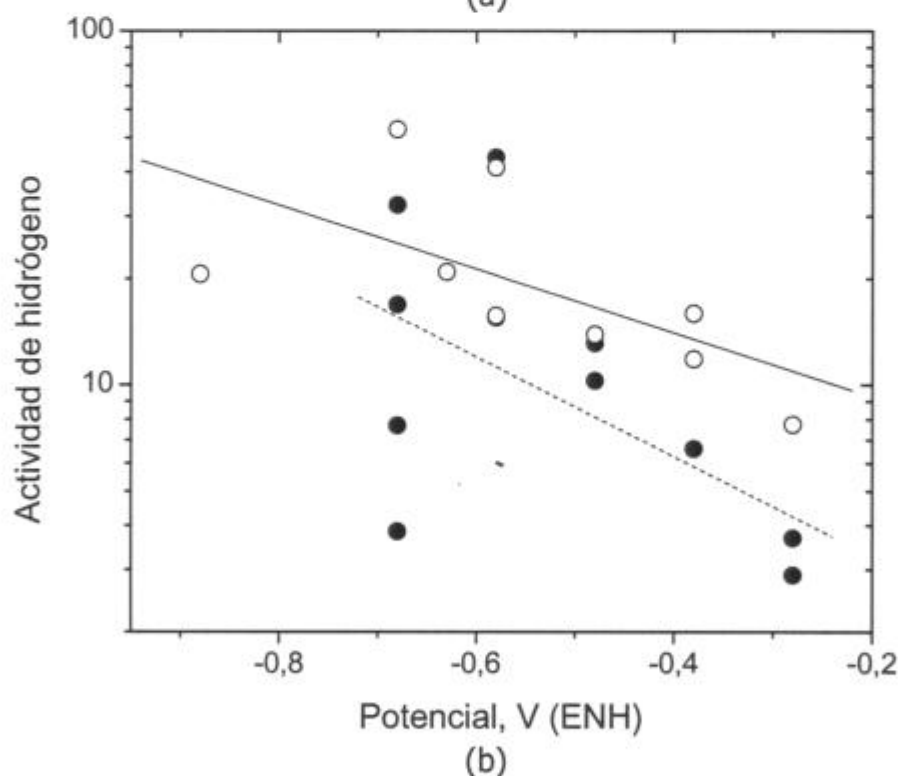
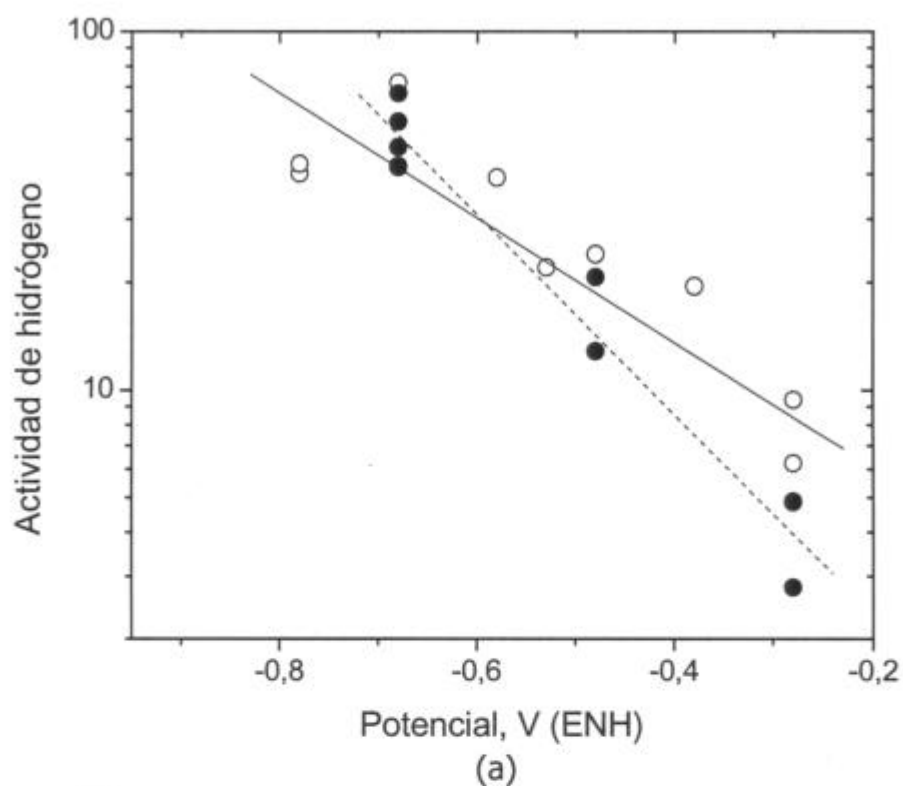


Fig. 11: Variación de la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada de la membrana de permeación en solución buffer AcOH/AcONa 0,4% con agregado de ion cloruro o sulfato (-●-) NaCl 5%, (-○-) Na₂SO₄ 6%, a 35°C (a) y 70°C (b). Ajuste actividad de NaCl (—), ajuste actividad Na₂SO₄ (- -).

En las figuras 12 a 15 se representan los valores del coeficiente de difusión aparente en función de la actividad de hidrógeno, para las dos temperaturas, los dos tipos de transitorio registrados y los dos métodos de cálculo empleados. En los ocho gráficos se ha trazado manualmente una línea de tendencia, la cual pasa aproximadamente por el centro de la nube de puntos, excluyendo sin embargo a los más alejados. Estos últimos puntos, descartados al trazar la línea de tendencia, generalmente corresponden a los transitorios anómalos mencionados en la sección 3.2.2.3. A continuación se describen individualmente las figuras 12 a 15.

En la Fig. 12 se ha representado el coeficiente de difusión de hidrógeno aparente D_{ap} en función de la actividad de hidrógeno a_H en la superficie de entrada, para los transitorios de permeación obtenidos a 35°C tanto por carga gaseosa ($a_H = 1$) como por carga catódica. En general Los valores de D_{ap} resultan mayores por el método de "time lag" respecto de los calculados por el método del tiempo tangente, coincidentemente con lo observado para la carga gaseosa. Para ambos métodos se observa una tendencia creciente de D_{ap} con a_H . La presencia en la solución de NaCl o de Na₂SO₄ no parece influir sobre esta dependencia. Para valores de a_H mayores a 20, la dispersión en los valores de D_{ap} es notable para el método de "time lag", y se advierte una reversión en la tendencia al crecimiento de D_{ap} . Para D_{ap} determinado a partir del tiempo tangente se observa la misma reversión de la tendencia para $a_H \geq 20$, y una menor dispersión de los valores. Tanto la mayor dispersión como el cambio de la tendencia D_{ap} vs. a_H son atribuidos los cambios de a_H sobre la superficie de entrada de la membrana de permeación, cuyas posibles causas fueron enumeradas en la sección 3.2.2.3, y que explican los transitorios anómalos. La menor dispersión observada con el método del tiempo tangente es comprensible puesto que dicho método no es mayormente afectado por la aparición de *plateaux* sucesivos en los transitorios anómalos.

La Fig. 13 muestra la influencia de la actividad de hidrógeno sobre los coeficientes calculados a partir de los transitorios de decaimiento obtenidos por carga gaseosa y por carga catódica a 35°C. La dispersión en los valores obtenidos es menor respecto de los transitorios de crecimiento. En este caso con el método del *tiempo tangente* presenta una menor dispersión que el método del "time lag". La tendencia observada es la misma que para el crecimiento: al aumentar la actividad, aumenta D_{ap} . A diferencia de lo observado en los transitorios de permeación a 35°C, para a_H mayores a 20 se observa una continuidad de la tendencia del crecimiento.

Una observación a tener en cuenta es que tanto en la figura 12(b) como en la 13 (a) y (b) los valores extremos de la banda de dispersión corresponden a las muestras a8 y a9 (símbolos cuadrados). Estas muestras fueron las primeras que se ensayaron. En cambio las segundas muestras (a10 y a16, símbolos redondos) presentan una menor dispersión.

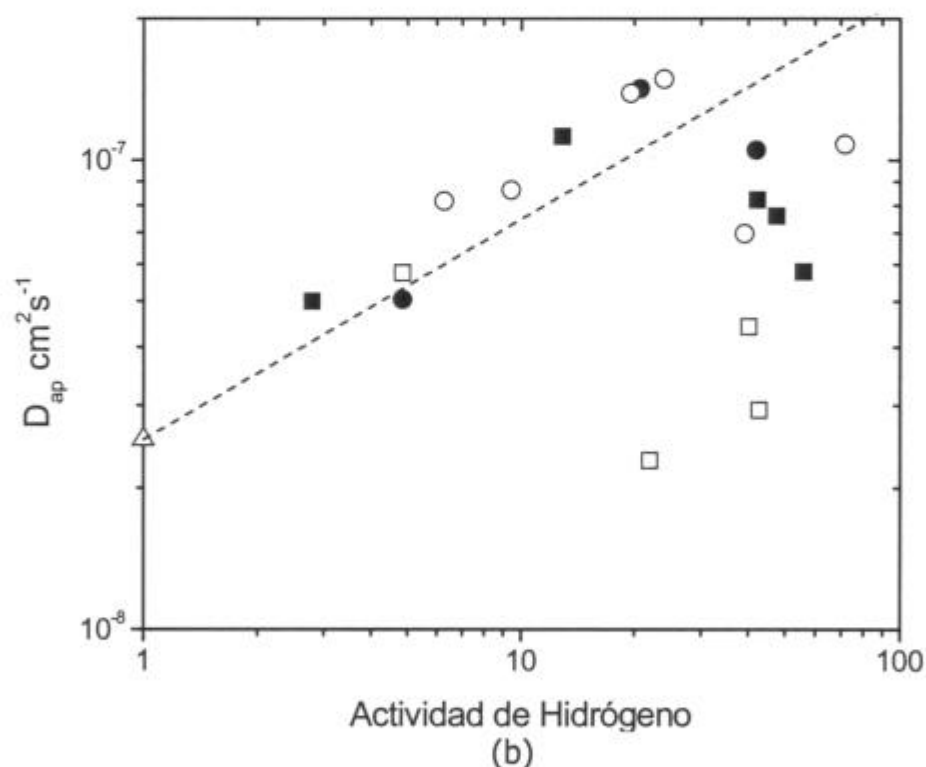
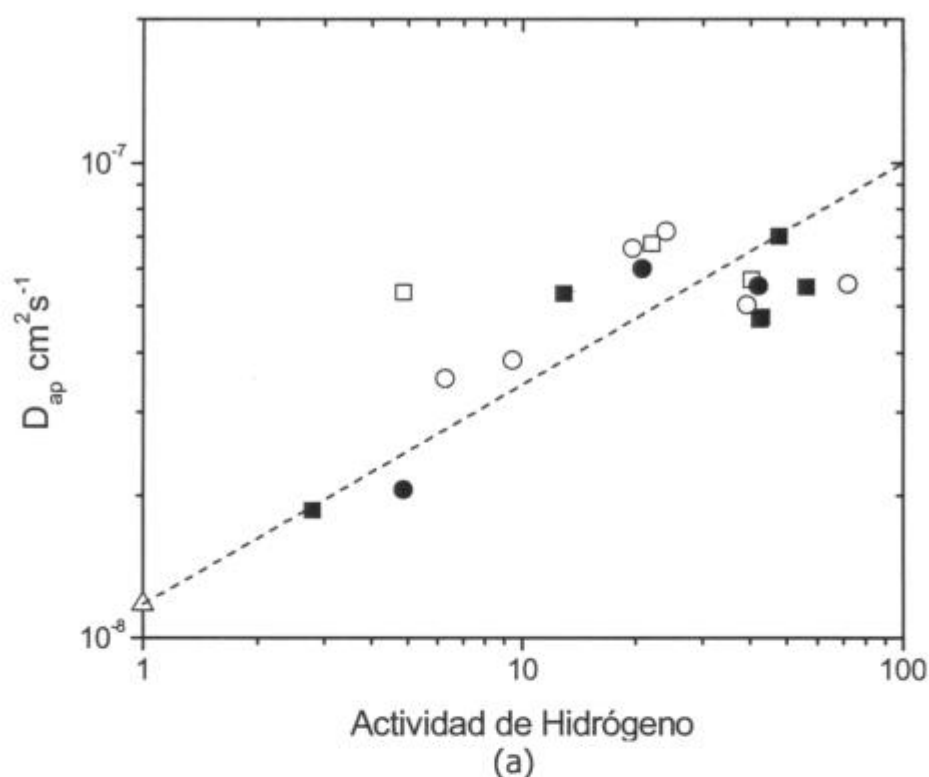


Fig. 12: Variación del coeficiente de difusión D_{ap} en función de la actividad de hidrógeno a 35°C para los transitorios de permeación. (a) Coeficientes obtenidos por el método del tiempo *tiempo tangente*. (b) Coeficientes obtenidos por el método del "time lag". Símbolos llenos: buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH:3; primera muestra, a9 (■) y segunda muestra, a10 (●). Símbolos vacíos: buffer AcOH/AcONa 0,4%, Na₂SO₄ 6%, pH:3; primera muestra, a8 (□) y segunda muestra, a16 (○). Carga gaseosa (△).

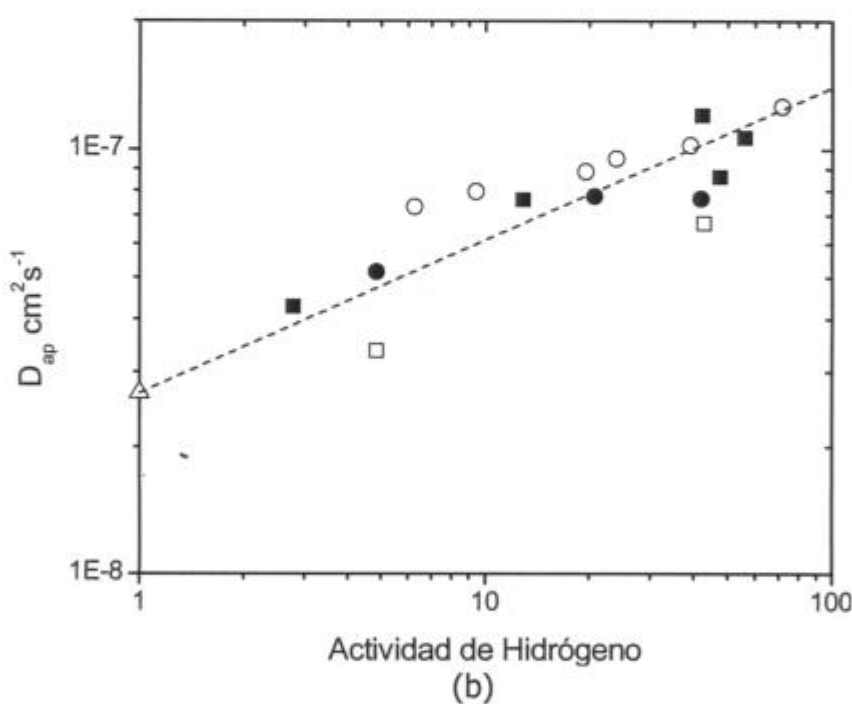
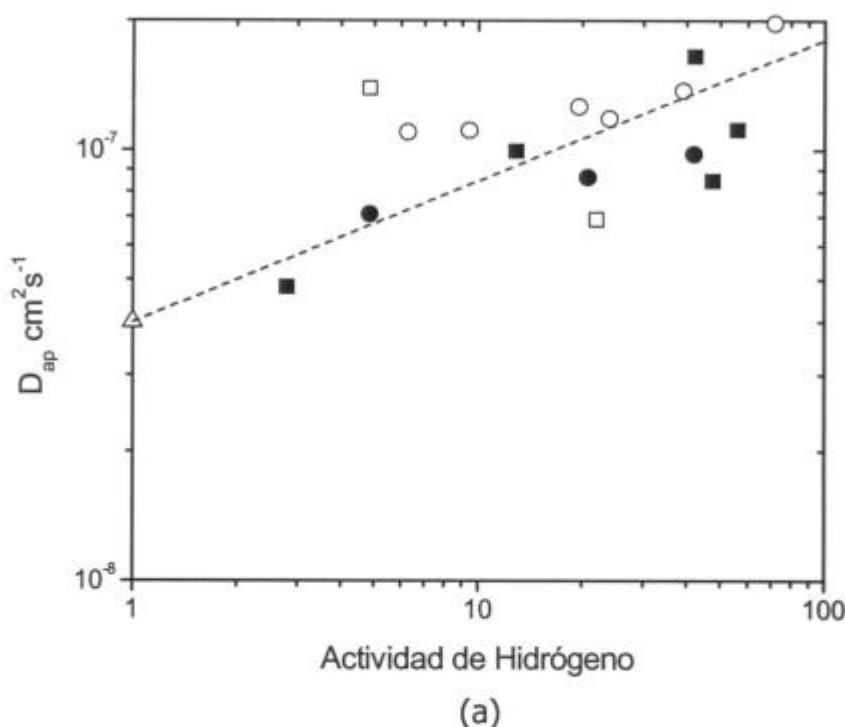


Fig. 13: Variación del coeficiente de difusión D_{ap} en función de la actividad de hidrógeno a 35°C para los transitorios de desgasado. (a) Coeficientes obtenidos por el método *tiempo tangente*. (b) Coeficientes obtenidos por el método del "time lag". Símbolos llenos: buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH:3; primera muestra, a9(■) y segunda muestra, a10 (●). Símbolos vacíos: buffer AcOH/AcONa 0,4%, Na₂SO₄ 6%, pH:3; primera muestra, a8 (□) y segunda muestra, a16 (○). Carga gaseosa (△).

En la Fig. 14 se muestra la influencia de la actividad de hidrógeno sobre el D_{ap} en los transitorios de crecimiento obtenidos a 70°C. La dispersión para los valores obtenidos tanto por el método del tiempo tangente como por el método del "time lag" es similar a la observada a 35°C. A esta temperatura sin embargo no se observan, los puntos correspondientes a transitorios de permeación anómalos para actividad de hidrógeno $a_H \geq 20$. A pesar de la dispersión, también a esta temperatura se advierte claramente la tendencia al crecimiento del coeficiente de difusión aparente en función de la actividad de hidrógeno. Sin embargo, esta dispersión no impide observar la tendencia del crecimiento se mantiene. Al comparar los valores de D_{ap} a las dos temperaturas ensayadas, los valores correspondientes a 70°C resultan un orden de magnitud mayores que los de 35°C.

En la Fig. 15 se muestran los resultados obtenidos para los transitorios de decaimiento. Se observa una mayor dispersión para los coeficientes obtenidos por el método del *tiempo tangente*. Igual que en los casos anteriores, el D_{ap} aumenta con la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada de la membrana de permeación, independientemente del método de cálculo y de la presencia en la solución de NaCl o Na₂SO₄. En general, D_{ap} obtenido a partir del *tiempo tangente* a 70°C presenta un mayor valor cuando se evalúa el transitorio de decaimiento y un menor valor cuando se evalúa el transitorio de crecimiento. En cambio, el valor D_{ap} obtenido por el método "time lag" a 70°C es prácticamente el mismo independientemente del transitorio (crecimiento o decaimiento) utilizado. Esta dependencia de D_{ap} con el método de determinación es la misma que la observada a 35°C.

En el caso de los transitorios de decaimiento a 70°C (Fig. 15), la tendencia al crecimiento de D_{ap} con a_H es moderada: sólo un factor ~3 en D_{ap} para dos órdenes de magnitud en a_H .

En los experimentos a 70°C se vuelve a observar que la dispersión de los valores del coeficiente de difusión aparente es mayor en el caso de las primeras muestras (a8 y a9) en comparación con las segundas muestras ensayadas (a10 y a16).

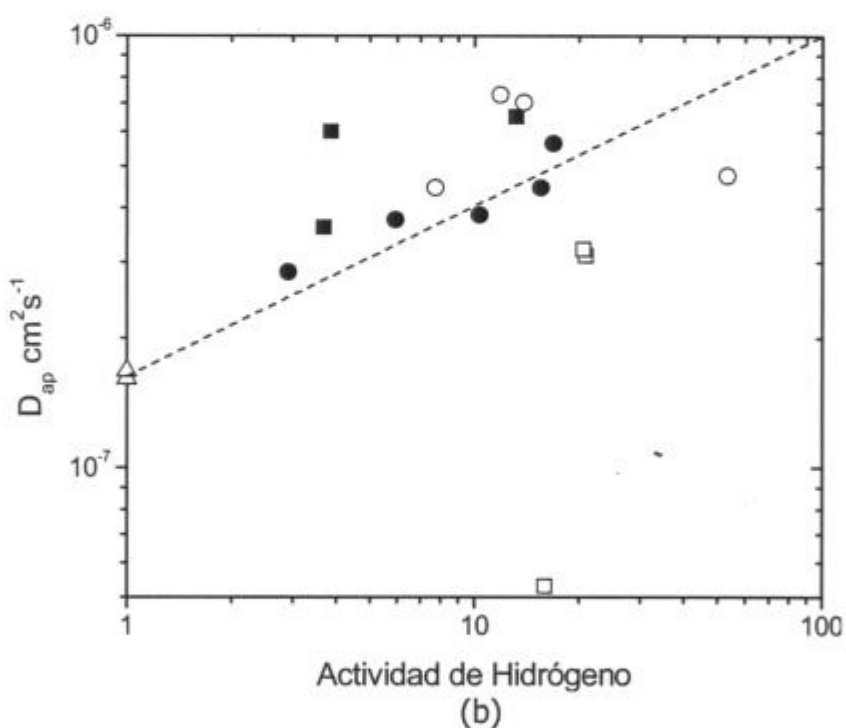
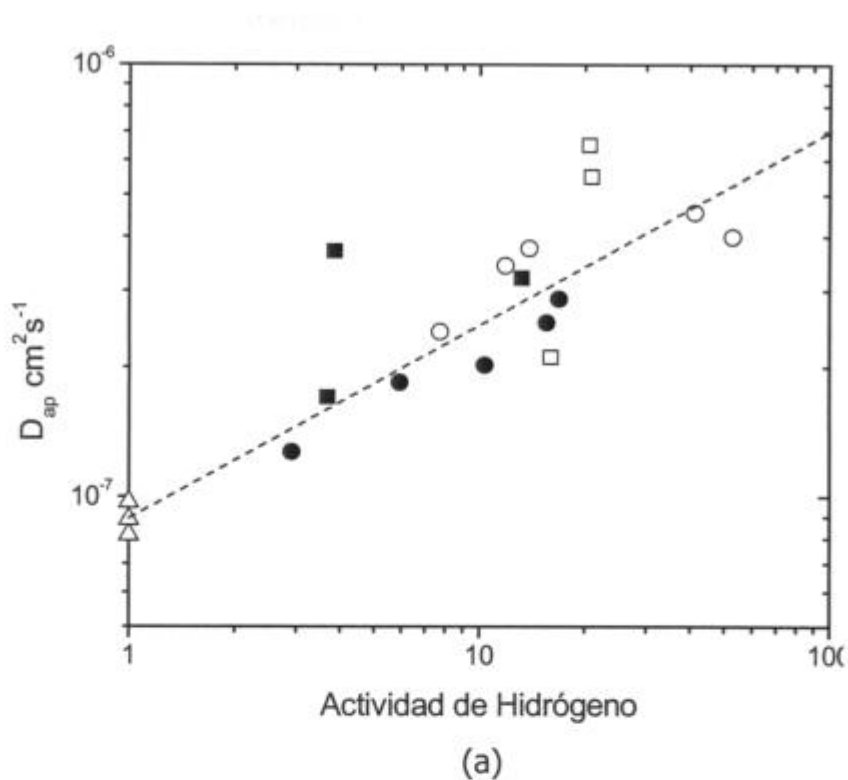


Fig. 14: Variación del coeficiente de difusión D_{ap} en función de la actividad de hidrógeno a 70°C para los transitorios de permeación. (a) Coeficientes obtenidos por el método del *tiempo tangente*. (b) Coeficientes obtenidos por el *"time lag"*. Símbolos llenos: buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH:3; primera muestra, a9 (■) y segunda muestra, a10 (●). Símbolos vacíos: buffer AcOH/AcONa 0,4%, Na_2SO_4 6%, pH:3; primera muestra, a8 (□) y segunda muestra, a16 (○). Carga gaseosa (Δ).

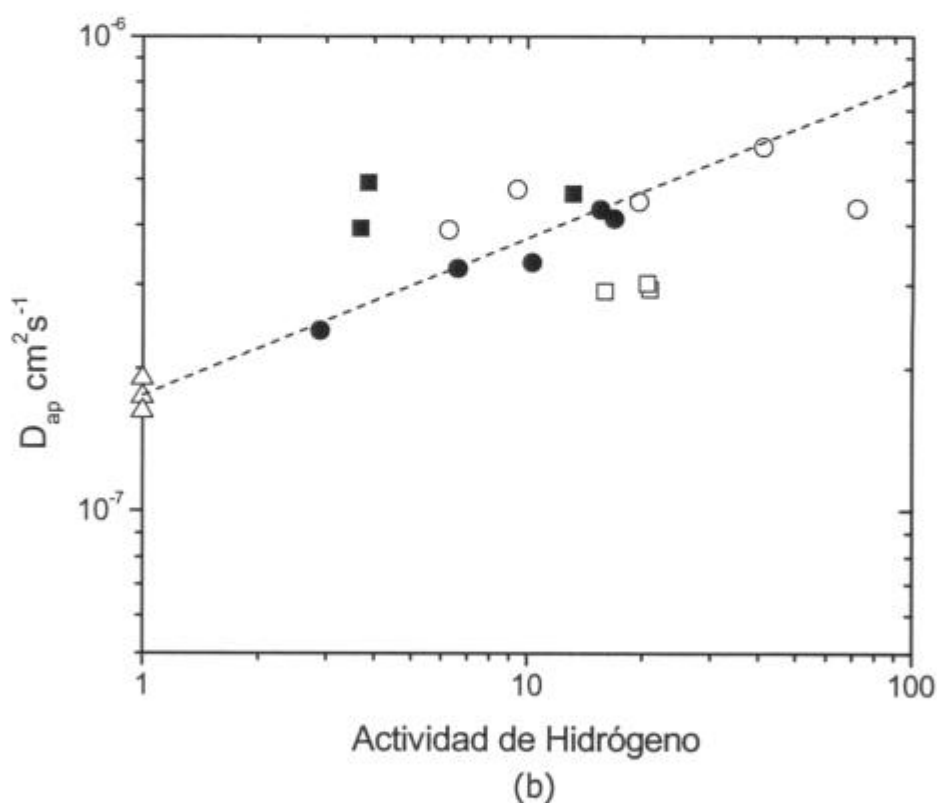
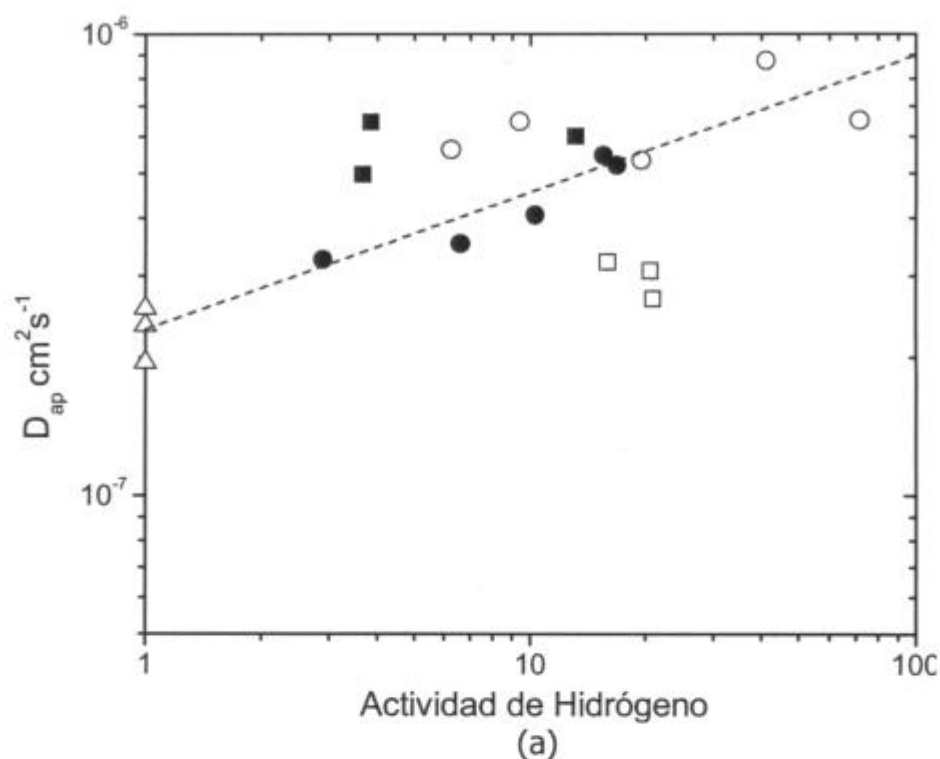


Fig. 15: Variación del coeficiente de difusión D_{ap} en función de la actividad de hidrógeno a 70°C para los transitorios de desgasado. (a) Coeficientes obtenidos por el *tiempo tangente*. (b) Coeficientes obtenidos por el método del "time lag". Símbolos llenos: buffer AcOH/AcONa 0,4%, NaCl 5%, pH:3; primera muestra, a9($\blacksquare$) y segunda muestra, a10 ($\bullet$). Símbolos vacíos: buffer AcOH/AcONa 0,4%, Na_2SO_4 6%, pH:3; primera muestra, a8 ($\square$) y segunda muestra, a16 ($\circ$). Carga gaseosa (Δ).

Resumiendo la información presentada en los párrafos anteriores, se pudo concluir que D_{ap} crece continuamente a medida que aumenta la actividad de hidrógeno. En los transitorios de permeación, las anomalías mencionadas anteriormente (atribuidas a variaciones de la actividad de hidrógeno durante el desarrollo del transitorio) hacen que esta tendencia se revierta para $a_H > 20$. En cambio las curvas de desgasado no presentan anomalías en todo el intervalo de actividad de hidrógeno inicial estudiado, debido a que la condición de la actividad de hidrógeno nula en la superficie de entrada es satisfecha siempre mediante las condiciones anódicas impuestas. Entonces, los transitorios de desgasado presentan una tendencia más uniforme en función de la actividad de hidrógeno.

Por estas razones, consideramos que dentro de la gama de valores de D_{ap} calculados, los obtenidos a partir de los transitorios de desgasado (decaimiento) son los más confiables. En particular, los valores de D_{ap} calculados a partir del "time lag" de las curvas de desgasado se consideran como los más representativos del comportamiento del material en el presente trabajo.

La tendencia creciente de la actividad de hidrógeno a potenciales más catódicos es entonces un hecho comprobado. Sin embargo, la elevada dispersión de los valores no permite hacer mayores consideraciones acerca de este comportamiento.

Incluyendo los ensayos de carga en fase gaseosa (actividad de hidrógeno = 1 por definición), se alcanza en los presentes resultados un intervalo de variación de la actividad de hidrógeno entre 1 y 100. Para este intervalo de variación (factor 100) se observan moderados factores de incrementos del coeficiente de difusión aparente. Estos factores de incremento (f_{Dap}) fueron obtenidos trazando manualmente líneas de tendencia representativas de la nube de datos experimentales, pero excluyendo los puntos anómalos correspondientes a $a_H > 20$ para los transitorios de crecimiento. Posteriormente se observaron los valores de dichas rectas para $a_H = 1$ y $a_H = 100$. Del cociente entre ambos valores se obtuvo el factor f_{Dap} . Dichos factores de incremento de D_{ap} se presentan en la Tabla V. Dada la dispersión de los resultados, los f_{Dap} informados en la Tabla V presentan un considerable error. Sin embargo parece insinuarse el siguiente comportamiento; 1. f_{Dap} disminuye cuando aumenta la temperatura; 2. f_{Dap} es menor en los transitorios de decaimiento que en los transitorios de crecimiento. Sobre este punto se volverá más adelante al realizar la simulación de los transitorios.

Tabla V. Factores de incremento de D_{ap} (f_{Dap}) cuando la actividad de hidrógeno se incrementa desde 1 hasta 100, para las distintas temperaturas, tipos de transitorio y métodos de determinación de D_{ap} .

Temperatura	Transitorio	f_{Dap} (time lag)	f_{Dap} (tiempo tangente)
35°C	creciente	8,6	8,5
35°C	decreciente	5,2	4,5
70°C	creciente	5,9	7,8
70°C	decreciente	4,4	3,7

Finalmente se debe reiterar que no se han podido establecer diferencias de comportamiento, respecto de la permeación de hidrógeno, entre los dos medios de carga empleados: solución A (cloruro) o solución B (sulfato).

Cabe asimismo insistir en la idea de que el aumento del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno observado en los experimentos, está de acuerdo con la teoría de atrapamiento, que considera trampas saturables y equilibrio localizado. En efecto, a medida que aumenta la actividad de hidrógeno, la cantidad de hidrógeno disponible es suficiente para saturar las trampas más rápidamente; si la saturación fuera completa se observaría que D_{ap} coincide con el coeficiente de difusión propio de la red libre de trampas (D_L). Cabe destacar que en el caso de hierro puro o aceros de baja aleación, D_L es conocido y resulta del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en el intervalo de 35°C a 70°C. En el acero 13Cr modificado el valor de D_L es incierto, ya que no se conoce en qué medida la presencia de aleantes sustitucionales mayoritarios (Cr y Ni) afecta al mecanismo de difusión entre intersticios vecinos de la red metálica.

Retomando la discusión sobre el grado de saturación de las trampas: si en cambio las trampas no están saturadas (baja actividad de hidrógeno), éstas son capaces de retener hidrógeno, provocando un retardo y observándose $D_{ap} < D_L$.

Los presentes resultados comprenden un intervalo de actividad de hidrógeno de sólo dos décadas y no se observa en los extremos del intervalo que el coeficiente de difusión aparente tienda a estabilizarse. Por otra parte, el cálculo teórico [25] predice que la pendiente en el gráfico doble logarítmico de D_{ap} vs. a_H (Fig. 16) tomaría un valor máximo que permanece prácticamente constante en las dos décadas centrales del

intervalo. Esta pendiente es proporcional al logaritmo del parámetro $\alpha = \frac{KN_x}{N_L}$, siendo

K = constante de equilibrio para el atrapamiento, N_x = densidad de trampas y N_L = densidad de sitios normales para el hidrógeno = densidad de sitios tetraédricos de la red bcc de una aleación base hierro = $0,86 \text{ mol cm}^{-3}$. El parámetro α es el que determina la diferencia entre las cotas superior e inferior de la representación teórica de D_{ap} vs. a_H . Tomando como hipótesis que el intervalo estudiado experimentalmente (actividad de hidrógeno entre 1 y 100) coincide con las dos décadas centrales del transitorio teórico, entonces de la inspección cualitativa de los gráficos del trabajo [25]

surge que el valor del parámetro de atrapamiento α sería del orden de 10 y se reduciría levemente al aumentar la temperatura. Más adelante en este trabajo (sección 4.2.3) se volverá sobre este tema a partir de los cálculos de transitorios de crecimiento y decaimiento teóricos realizados en este trabajo.

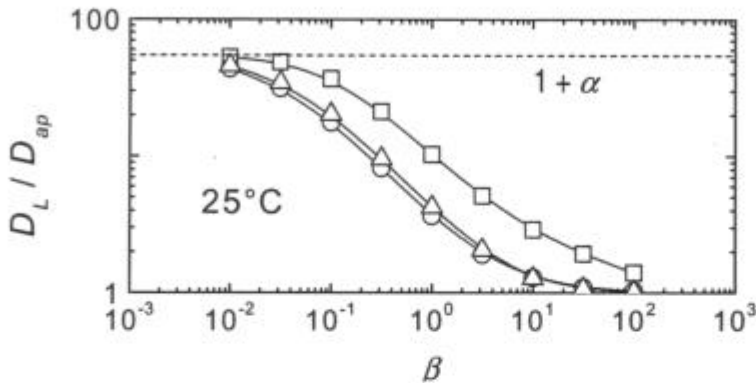


Fig. 16. Representación de la variación del coeficiente de difusión aparente calculado por distintos métodos a partir de transitorios de difusión crecientes simulados, para un material con trampas en equilibrio localizado con fracción ocupada variando desde un valor muy pequeño ($\beta = 0,001$) hasta un valor próximo a 1 ($\beta = 1000$). β es un parámetro proporcional a la actividad de hidrógeno. Métodos: *tiempo tangente* (-□-); *time lag* (-○-) y $t_{1/2}$ (tiempo en que el flujo alcanza la mitad del valor de estado estacionario, -△-). Tomado de la ref. [25].

En la Fig. 17 se volcaron valores seleccionados de los coeficientes de difusión aparente obtenidos a 35°C y 70°C, calculados por los dos métodos ya mencionados, para facilitar la visualización de los conceptos expresados. Estos valores fueron presentados en los gráficos anteriores (figuras 12 a 15), para mostrar con mayor detalle la dependencia de D_{ap} con a_H en las distintas condiciones experimentales. En el caso de la figura 17, se han descartado los puntos correspondientes a las muestras a8 y a9, que fueron las primeras que se ensayaron y presentan una mayor dispersión; por otra parte se han descartado los resultados correspondientes a los transitorios de crecimiento, por los problemas experimentales observados para actividades de hidrógeno mayor que 20. Por lo tanto en la figura 17 se encuentran representados los coeficientes de difusión aparentes correspondientes a los transitorios de decaimiento de las muestras a10 y a16, sin distinción del medio en el compartimiento de carga.

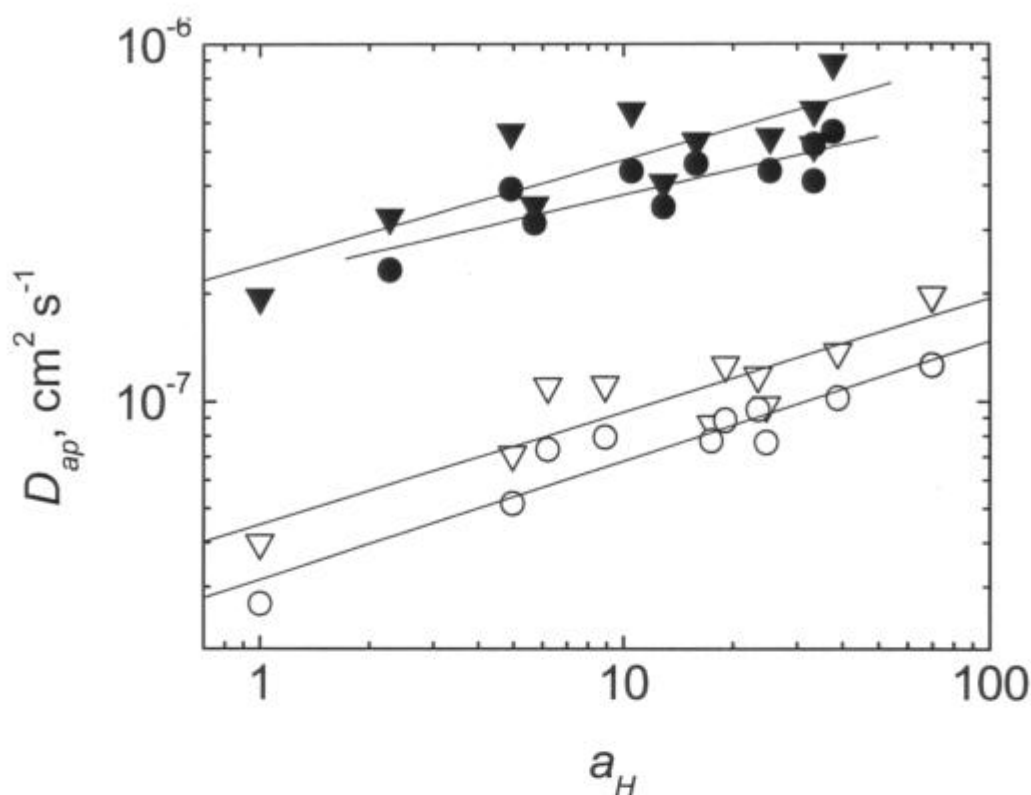


Fig. 17: Dependencia del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno. Determinado por los métodos t_{tan} ($\nabla, \blacktriangledown$) y t_{lag} ($\circ, \bullet$) a partir de los transitorios de desgasado. Temperatura: 35°C ($\nabla, \circ$) y 70°C ($\blacktriangledown, \bullet$).

A partir de los datos seleccionados y mostrados en la figura 17 se realizaron regresiones lineales para obtener la pendiente de la representación de $\log(D_{ap})$ vs. $\log(a_H)$. Las rectas de regresión se han incluido en dicha figura y las pendientes obtenidas se informan en la Tabla VI. El cálculo teórico del trabajo [25] prevé una curva de aspecto sigmoide que se desarrolla entre un valor $D_{ap} = \frac{D_L}{1+\alpha}$ para baja actividad y un valor $D_{ap} = D_L$ para alta actividad, siendo D_L el coeficiente de difusión de la aleación base hierro de estructura bcc libre de trampas. Sin embargo, en los presentes resultados experimentales no se advierte esta curvatura, ya sea debido a la alta dispersión de los datos o tal vez a otro factor no tenido en cuenta en el modelo teórico del trabajo [25]. En vista de ello, se ha usado el método de regresión lineal para el tratamiento de los resultados. Las pendientes informadas en la Tabla VI deben entenderse como valores promedio para el intervalo $1 \leq \text{actividad de hidrógeno} \leq 100$. En la Tabla VI también se informa el factor de incremento del coeficiente de difusión aparente (f_{Dap}) calculado a partir de las pendientes mencionadas para un intervalo de dos décadas (variación entre 1 y 100) de la actividad de hidrógeno. Estos valores de f_{Dap} tomados de la Fig. 17 pueden compararse con los obtenidos a partir de las líneas de tendencia trazadas manualmente en las Figuras 12-15 (Tabla V). Los de la Tabla VI resultan levemente inferiores.

Tabla VI. Pendiente del gráfico $\log (D_{ap})$ vs. $\log (a_H)$

Transitorio	T (°C)	Método	Pendiente	f_{Dap}
decreciente	35	t_{tan}	$0,32 \pm 0,05$	3,5 - 5,5
decreciente	35	t_{lag}	$0,34 \pm 0,04$	4,0 - 5,8
decreciente	70	t_{tan}	$0,29 \pm 0,06$	2,9 - 5,0
decreciente	70	t_{lag}	$0,23 \pm 0,05$	2,3 - 3,6

Si bien el intervalo de actividad de hidrógeno es limitado y la dispersión de los valores experimentales es muy alta como para extraer conclusiones firmes, hay dos observaciones significativas:

1. No se detecta una tendencia asintótica de D_{ap} hacia un valor constante en ninguno de los extremos del intervalo de a_H estudiado. Esto lleva a suponer que este intervalo corresponde a actividades medias (ni muy altas ni muy bajas) en el contexto del trabajo [25], o bien que hay un factor interviniente no contemplado en el modelo usado en dicho trabajo, como se dijo anteriormente.
2. La pendiente de la representación de $\log (D_{ap})$ vs $\log (a_H)$ disminuye levemente con la temperatura, aunque en rigor las cotas de error se solapan. Esta última observación resulta contradictoria en el siguiente sentido: el hecho de que el coeficiente de difusión aparente depende de la actividad de hidrógeno está siendo explicado en el presente trabajo por la presencia de trampas con alta fracción ocupada, es decir con una energía de unión significativa; por otra parte, el hecho de que la pendiente de la representación de $\log (D_{ap})$ vs $\log (a_H)$ no varía significativamente con la temperatura hace inferir un comportamiento similar para el parámetro α y para la constante de equilibrio $K = e^{\frac{E_x}{RT}}$, sugiriendo entonces una baja energía de unión E_x .

Una posible explicación para este comportamiento es la existencia, no ya de un único tipo de trampas, sino de trampas de diferentes energías de unión. Estas trampas, consideradas en conjunto, podrían influir sobre el valor de D_{ap} en un intervalo de actividades más extendido que si hubiera una única energía de unión hidrógeno-trampa, de la siguiente manera: al aumentar la temperatura las trampas de baja energía se volverían poco significativas respecto del parámetro α , por ser su constante de equilibrio muy baja. Por otra parte las trampas de alta energía, que a baja temperatura permanecen esencialmente saturadas durante el transitorio de desgasado, a mayor temperatura comenzarían a vaciarse y por lo tanto serían efectivas para influir sobre D_{ap} .

La regresión lineal discutida más arriba permite obtener expresiones del tipo $D_{ap} = B a_H^k$ para el acero REMANIT 4313[®] en esta condición metalúrgica y a las dos temperaturas estudiadas. Para esta regresión se han utilizado los valores de D_{ap} obtenidos por el método "time lag" del transitorio decreciente. Los parámetros B y k a

las distintas temperaturas se muestran en la Tabla VII. De esta manera se puede obtener una expresión para predecir valores del coeficiente de difusión aparente variando la actividad de hidrógeno, a las temperaturas que se realizaron los experimentos (35°C y 70°C).

Tabla XII. Pendiente del gráfico $\log (D_{ap})$ vs $\log (a_H)$

T (°C)	Método	B	k
35	t_{lag}	$3,1 \times 10^{-8}$	0,34
70	t_{lag}	$2,2 \times 10^{-7}$	0,23

A partir de los valores de D_{ap} obtenidos de las ecuaciones anteriores tomando un valor intermedio de actividad dentro del intervalo experimental (actividad de hidrógeno = 10) se ha calculado una energía de activación $E_{D_{ap}}$ para la difusión, resultando: $E_{D_{ap}} = 42,8$ kJ/mol. Este valor está dentro del intervalo de energías calculado a partir de la carga gaseosa, lo cual muestra concordancia entre los valores calculados a través de los dos caminos que ofrece la técnica de permeación. En tanto, para el coeficiente de difusión del hidrógeno en una red libre de trampas (D_L) de un material comparable se puede tomar el valor de Riecke, $E_{DL} = 17,0$ kJ/mol [26]. De la diferencia entre ambos valores resulta entonces un valor de $E_T \approx 25,8$ kJ/mol para la energía de unión promedio de las trampas en el intervalo de actividades considerado. Este valor es muy similar la energía de unión Hidrógeno-Trampa atribuida a las dislocaciones en aceros de baja aleación [27].

4.2.3 Transitorios de difusión simulados

En una última etapa de este trabajo, se realizaron cálculos teóricos de los transitorios de permeación, tanto de crecimiento como decaimiento. El objetivo de estos cálculos es dar un sustento teórico para la variación de D_{ap} con la actividad de hidrógeno, ampliando los resultados del trabajo [25], y de esta manera corroborar la validez de las explicaciones cualitativas enunciadas más arriba, en las que se propone que la mayor disponibilidad de hidrógeno lleva a un llenado más rápido de las trampas y por lo tanto a un mayor coeficiente de difusión aparente.

Los cálculos teóricos se basan en un modelo de equilibrio local, en el que el hidrógeno se distribuye (localmente) entre trampas y red. De esta manera hay una relación que vincula la concentración de hidrógeno en la red con la concentración de hidrógeno en las trampas. Para los presentes cálculos se supuso la existencia de un único tipo de trampas, con una energía de unión hidrógeno-trampa definida. El desarrollo del modelo de equilibrio local acoplado a la ley de Fick y su implementación para el cálculo por el método diferencias finitas se ha realizado en el laboratorio de Daño por Hidrógeno [25], antes de la realización de esta tesis. Sucintamente, la problemática a resolver es la siguiente. Al realizar el balance de materia en un elemento de volumen que intercambia hidrógeno con su entorno por difusión, se

obtiene la habitualmente llamada segunda ley de Fick. Si hay trampas presentes, hay que agregar un término adicional a esta ecuación diferencial, que corresponde al hidrógeno retenido en las trampas. Si la fracción de trampas ocupadas es baja (despreciable frente a la unidad), este término es proporcional a la concentración de hidrógeno en la red (intersticial) y puede tomarse esta última como factor común, el cual multiplica a una constante $1 + K \frac{N_x}{N_L} = 1 + \alpha$. Esta constante $1 + \alpha$ es llamada en este

trabajo "parámetro de intensidad de atrapamiento". En este caso la ecuación puede resolverse analíticamente y dicha constante es la que aparece en el denominador de la expresión de Oriani para el coeficiente de difusión aparente. Si en cambio la fracción de trampas ocupadas no es despreciable frente a 1, entonces la ecuación diferencial no tiene solución analítica y debe resolverse por un método numérico.

El método numérico usado en el trabajo citado (y adoptado también en el presente) es el de las diferencias finitas: se divide a la membrana de permeación en un cierto número de capas contiguas, dispuestas en forma perpendicular al flujo del hidrógeno. Seguidamente se fija la concentración de hidrógeno inicial en cada capa, que será nula si se calcula un transitorio de crecimiento y correspondiente a un perfil lineal de concentraciones si se desea calcular a un transitorio de decaimiento.

A continuación se evalúa, para cada capa, los términos de intercambio de hidrógeno entre capas vecinas por difusión, empleando la ley de Fick y usando cocientes incrementales para estimar el gradiente de concentración. Finalmente, a partir de la cantidad de hidrógeno incorporada por difusión a cada capa en un intervalo de tiempo muy breve, se realiza un cálculo para determinar cómo se redistribuye el hidrógeno entre las trampas y la red, de manera de satisfacer a la vez el balance de materia y la relación de equilibrio.

De esta manera se completa un ciclo, que se repite las veces necesarias hasta alcanzar un perfil de concentración estable. Al cabo de cada ciclo se calcula el flujo de hidrógeno en la superficie de salida a partir del gradiente de concentración en dicha superficie y el coeficiente de difusión. De esta forma puede calcularse un transitorio de permeación (o de desgasado) teórico.

Para el cálculo de los transitorios de permeación y desgasado simulados, se utilizaron parámetros realistas para un acero 13 Cr típico. No se intentó ajustar los parámetros a los presentes resultados, sino que sólo se realizó un cálculo ilustrativo para comprobar la dependencia del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno. En estos cálculos el parámetro β , proporcional a la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada, es el que está asociado a la actividad de hidrógeno y por lo tanto se lo hizo variar en un amplio intervalo. Los parámetros elegidos se muestran en la Tabla VIII.

Entre los parámetros a fijar para el cálculo teórico está el coeficiente de difusión de la red libre de trampas, D_L . Para decidir el valor de D_L es necesario tener en cuenta las características de la aleación usada. Una posibilidad es tomar D_L igual al coeficiente de difusión del hierro puro recocido de estructura bcc. En efecto, este parámetro ha sido medido experimentalmente y puede afirmarse que corresponde a un material

prácticamente libre de trampas ya que coincide con las extrapolaciones de datos de alta temperatura. Sin embargo, de esta manera se estarían considerando como trampas a todas interacciones metal-hidrógeno introducidos por los aleantes (solutos sustitucionales) presentes en el acero: el cromo, el níquel y el molibdeno. Estos efectos pueden considerarse como "trampas estructurales" propios de la aleación y aparecerían siempre, independientemente de la presencia de las trampas consideradas "tradicionales" para el hidrógeno: los carburos y las dislocaciones. Otro enfoque para fijar el valor de D_L es considerar el coeficiente de difusión de una aleación con la misma composición en Ni, Cr y Mo que el material estudiado en este trabajo, pero sin trampas. Al tomar esta referencia, las trampas "tradicionales", es decir las que surgen como consecuencia de los cambios de la microestructura de la aleación por tratamientos térmicos o mecánicos, serían las únicas que determinan la reducción del coeficiente de difusión aparente D_{ap} respecto de D_L .

Sin embargo, al adoptar este último enfoque se tropieza con la dificultad de que no se cuenta con valores experimentales para el coeficiente de difusión de la presente aleación libre de trampas. La información más aproximada que se encuentra en la bibliografía es la del trabajo de Riecke y col [26] realizado con una aleación Fe - 10,4% Cr. En ese trabajo se informa una expresión para el coeficiente de difusión

$D = D_0 e^{\frac{-E_D}{RT}}$, con $D_0 = 1,11 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $E_D = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$. Con esta ecuación resultan $D = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 35°C y $D = 2,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 70°C . Para el presente trabajo, en vista de la presencia de otros aleantes y del mayor contenido de Cr, se han propuesto arbitrariamente los valores $D_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $E_D = 13 \text{ kJ mol}^{-1}$, que llevan a valores de D sustancialmente menores.

La densidad de trampas del material N_x se eligió de manera tal que el valor de α (parámetro de intensidad de atrapamiento) resultara aproximadamente igual a 30 a 35°C . Con este valor de α , como se verá más adelante, resultan efectos de dependencia del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno cualitativamente similares a los observados experimentalmente en el acero 13Cr modificado.

Tabla VIII: parámetros usados para el cálculo de los transitorios de difusión

Símbolo	Descripción	Unidades	Valor
L	Espesor de la membrana	cm	
N_L	Densidad de sitios intersticiales (sitios de la red)	mol cm ⁻³	0,85
D_L	Coeficiente de difusión intersticial o de la red	cm ² s ⁻¹	$10^{-5} \cdot e^{\frac{-13 \text{ kJ/mol}}{RT}}$
E_x	Energía de unión trampas-hidrógeno, referida a la energía del hidrógeno en la red	kJ mol ⁻¹	38
N_x	Densidad de trampas	mol cm ⁻³	$9,23 \times 10^{-6}$
$\beta = c_0 / N_x$	Parámetro proporcional a la actividad de hidrógeno. c_0 = concentración de H intersticial, adyacente a la superficie de entrada	-	0,001 a 500

En las figuras 18 a 21 se muestran los transitorios de crecimiento y decaimiento simulados, calculados a las temperaturas de 35°C y 70°C. Puesto que el flujo estacionario varía en varios órdenes de magnitud (de acuerdo al valor de β) no resulta práctico hacer la representación tradicional de flujo (o densidad de corriente) de hidrógeno en función del tiempo. Para poder comparar mejor el tiempo en que se desarrollan los transitorios, se ha representado en ordenadas un flujo adimensional, resultante de dividir el flujo instantáneo de hidrógeno J por el flujo estacionario de hidrógeno J_{ee} correspondiente a dicha actividad de hidrógeno. En abscisas se ha representado el tiempo adimensional, dividido en este caso con la constante de tiempo para la difusión en el material sin trampas (L^2/D_L), donde L es el espesor de la membrana y D_L es el coeficiente de difusión del material sin trampas. La escala de abscisas en este caso es logarítmica. La elección de la escala logarítmica tiene particular importancia: primero, porque permite comparar transitorios cuya velocidad de evolución varíe en más de un orden de magnitud; segundo, porque si dos transitorios difieren únicamente en un factor de escala para el tiempo, ambos tienen exactamente la misma forma y sólo están desplazados en una distancia horizontal igual al logaritmo de dicho factor de escala.

En la Fig. 18 (correspondiente a los transitorios crecientes calculados a 35°C) puede verse cómo los transitorios calculados se desarrollan entre dos casos límites, los llamados "transitorios extremos": el más lento, correspondiente a baja actividad de hidrógeno ($a_H \rightarrow 0$ o bien $\beta \rightarrow 0$; $D_{ap} \rightarrow \frac{D_L}{1+\alpha}$) y el más rápido, correspondiente a alta actividad de hidrógeno valor ($a_H \rightarrow \infty$ y $\beta \rightarrow \infty$; $D_{ap} \rightarrow D_L$). Si la escala fuera lineal, estos transitorios extremos diferirían en un factor de escala para el tiempo igual a $(1+\alpha)$. Los transitorios intermedios representados en la Fig. 18 corresponden a valores intermedios de la actividad de hidrógeno o del parámetro β : $0,01 \leq \beta \leq 100$.

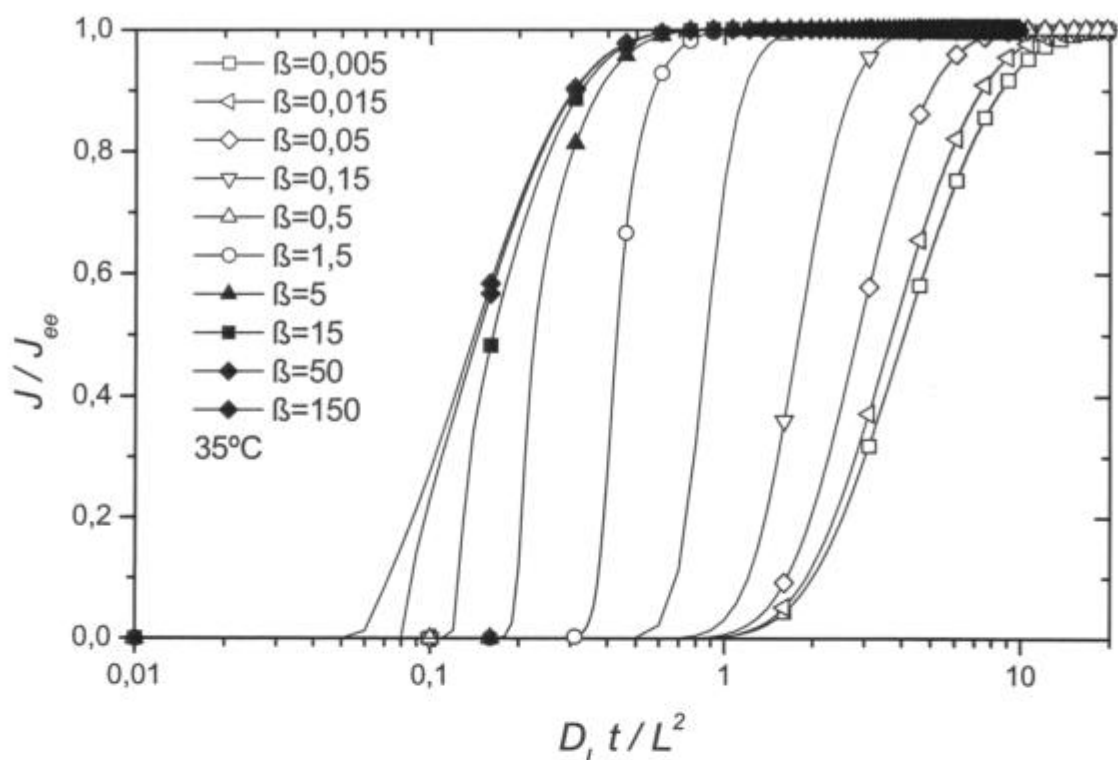


Fig. 18: Transitorios teóricos de crecimiento, calculados a 35°C para $0,005 < \beta < 150$ y $\alpha = 30$

El parámetro β (el cociente entre la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada y la densidad de trampas) es directamente proporcional a la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada. Por lo tanto, un aumento de β implica un aumento de la actividad de hidrógeno y por ende, como se estableció anteriormente, con un mayor flujo estacionario de hidrógeno. En este sentido, el incremento del parámetro β tiene el mismo efecto que el incremento del potencial catódico en los experimentos de carga catódica. Como es de esperar, los valores de flujo estacionario calculados aumentan linealmente con la actividad de hidrógeno (parámetro β), en un intervalo que va $2,8 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ a $4,2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ a 35°C.

A mayor disponibilidad de hidrógeno (mayor β), las trampas se llenan más rápidamente. En consecuencia, al aumentar la actividad, la velocidad con que se desarrolla el transitorio aumenta. Esto lleva, en definitiva, a un aumento de D_{ap} a medida que aumenta la actividad de hidrógeno. Se confirma entonces, por el cálculo teórico, el resultado que se había previsto cualitativamente más arriba (sección 4.2.2).

Se advierte además en la Fig. 18 una distorsión del transitorio para valores intermedios de la actividad de hidrógeno β . En efecto, los transitorios calculados no están simplemente desplazados en el eje de tiempo pero conservando la forma, como se esperaría en una representación logarítmica de una curva afectada solamente por un factor variable en la escala de tiempo. Por el contrario, para valores intermedios de β se nota una demora en el inicio del crecimiento y después un crecimiento súbito. Esto explica por qué, en el transitorio de permeación, el método del *tiempo tangente* da valores de coeficiente de difusión menores que los obtenidos por el método del "time lag". Sobre este punto se vuelve más abajo.

En la Fig. 19 se muestran los transitorios de decaimiento calculados a una temperatura de 35°C. Igual que en los transitorios de crecimiento, también en este caso se observa que a mayor valor de la actividad de hidrógeno, mayor es la velocidad con la que se desarrolla el transitorio, llevando a un aumento en el coeficiente de difusión aparente D_{ap} .

En el caso de los transitorios de desgasado, se observa también una distorsión de los transitorios calculados con actividad de hidrógeno intermedia, en comparación con los transitorios extremos. En este caso, al contrario de lo observado en los transitorios de permeación, la pendiente en la parte central de los transitorios intermedios es menor que en los transitorios extremos. Esto lleva a una caída "precoz" del flujo en el comienzo del transitorio y un mayor coeficiente de difusión calculado a partir del *tiempo tangente* en comparación con el coeficiente de difusión calculado a partir del "time lag".

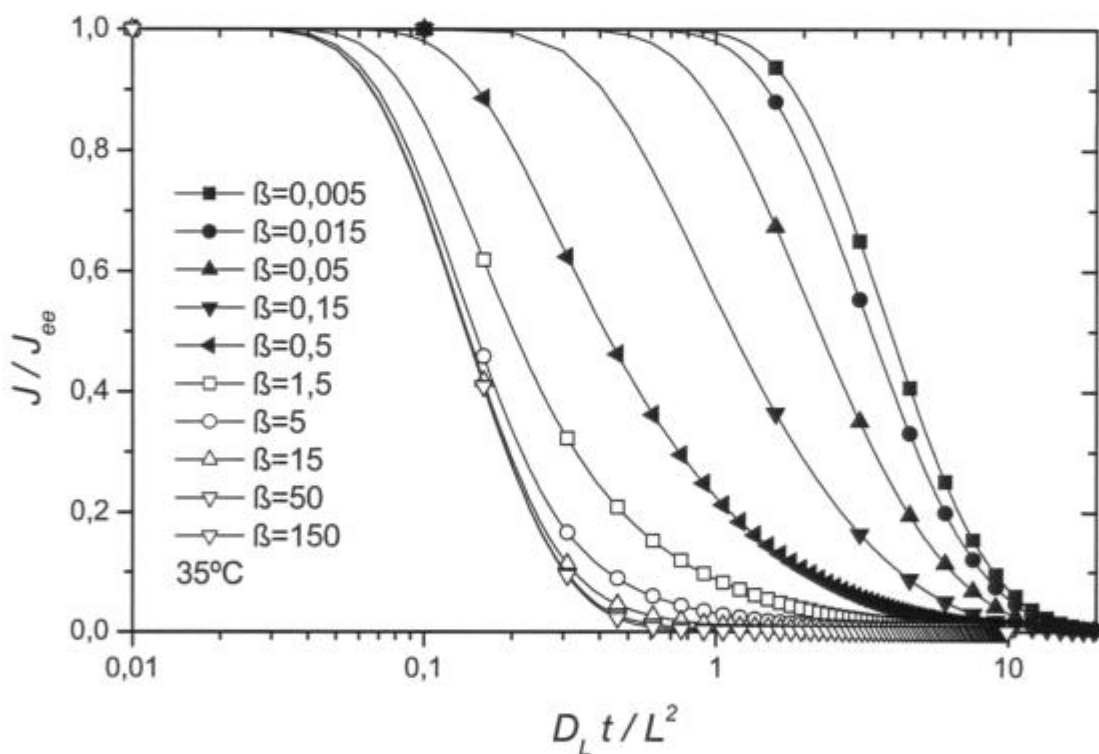


Fig. 19: Transitorios teóricos de desgasado, calculados a 35°C para $0,005 < \beta < 150$. y $\alpha = 30$

En las Figuras 20 y 21 se han representado los transitorios de difusión calculados a la temperatura de 70°C. Nuevamente el flujo de hidrógeno se ha normalizado con el flujo estacionario para esta temperatura y para la actividad de hidrógeno correspondiente a cada transitorio. El tiempo adimensional en la escala de abscisas se ha obtenido por un método análogo al de las figuras 18 y 19, pero tomando ahora el valor de D_L correspondiente a 70°C, de acuerdo a la ecuación de la Tabla VIII.

En la Fig. 20 se muestran los transitorios de crecimiento calculados teóricamente a 70°C. Si bien la velocidad con que se desarrollan los transitorios es mayor a 70°C que a 35°C, esta diferencia no se observa en los gráficos porque el tiempo fue normalizado usando el coeficiente de difusión de la red a la temperatura correspondiente. Sí en cambio se observa a 70°C una menor distancia (medida en el eje del tiempo) entre los transitorios extremos ($\beta \rightarrow 0$ y $\beta \rightarrow \infty$) Esto se debe al menor valor del parámetro de intensidad de atrapamiento ($1+\alpha$) a 70°C.

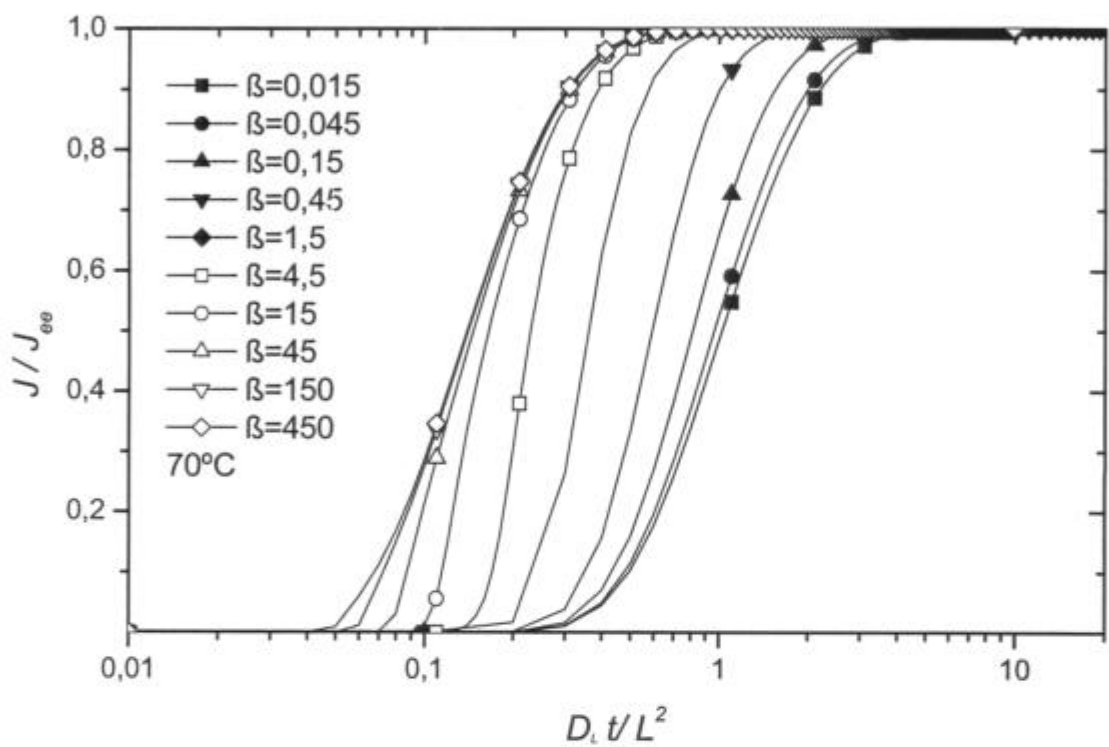


Fig. 20: Transitorios teóricos de crecimiento, calculados a 70°C para $0,015<\beta<500$ y $\alpha = 6,6$.

En la figura 21 se han representado los transitorios de difusión decrecientes calculados para una temperatura de 70°C. También para los transitorios decrecientes, se observa a 70°C una menor distancia, medida sobre el eje de tiempo, entre los transitorios extremos. Por lo demás, la distorsión de los transitorios a 70°C es menos acentuada que a 35°C debido al menor valor de ($1+\alpha$). Las características de la distorsión son similares que a 35°C: para actividades de hidrógeno intermedias, el transitorio creciente aparece con mayor demora y es más empinado que los transitorios extremos; mientras que el transitorio decreciente intermedio aparece precozmente y es menos empinado que los transitorios decrecientes extremos.

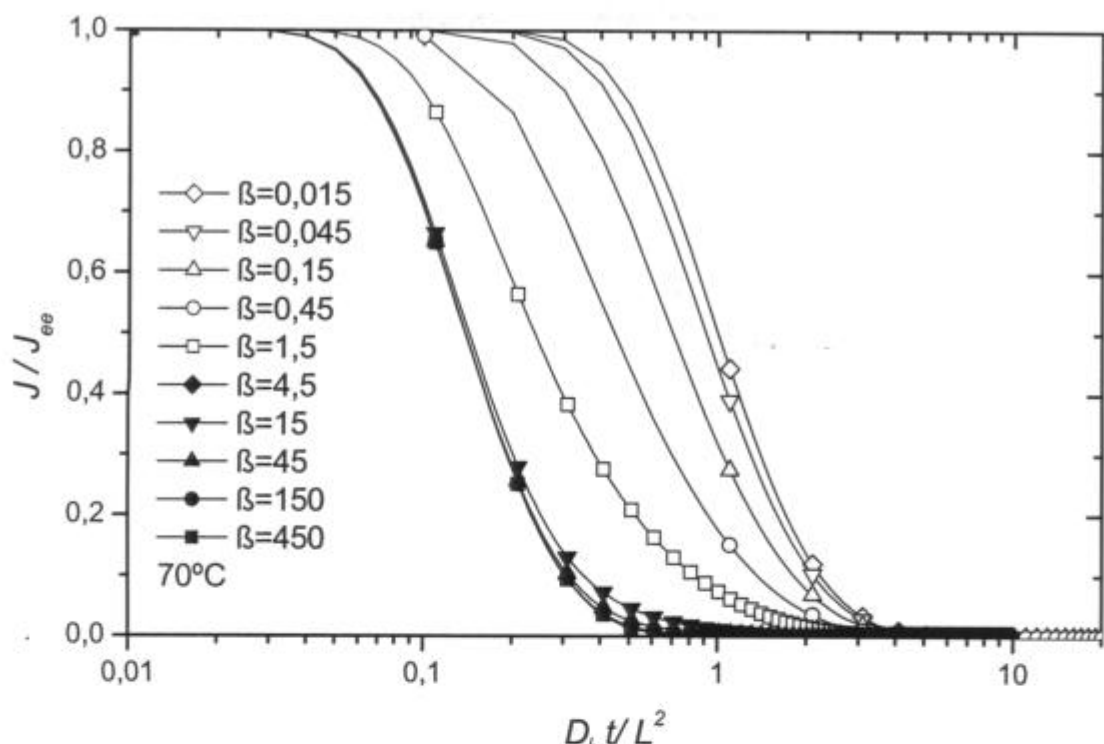


Fig. 21: Transitorios teóricos de decaimiento, calculados a 70°C para $0,015 < \beta < 500$ y $\alpha = 6,6$

Al aumentar la actividad de hidrógeno, la velocidad de desarrollo del transitorio aumenta. Como ya ha sido mencionado en apartados anteriores, la mayor disponibilidad de hidrógeno lleva a que las trampas se llenen más rápidamente. Esto se traduce en un aumento del coeficiente de D_{ap} .

En la Tabla IX se muestran los valores, obtenidos a partir de los transitorios simulados mostrados en las figuras 18-21, de la actividad de hidrógeno a_H y de los coeficientes de difusión aparente D_{ap} teóricos. Estos últimos fueron calculados a partir de los transitorios, tanto de crecimiento como decaimiento, por los métodos del *tiempo tangente* y del "time lag", utilizados anteriormente para evaluar los datos experimentales del presente trabajo. Para el cálculo de la actividad, se recurrió a la misma metodología que se empleó para evaluar este valor en la superficie de la membrana de permeación en los ensayos de carga catódica, esto es, teniendo en cuenta la relación $a_H = (i_{H,ee})_{tt} / (i_{H,ee})_{1bar}$, donde $(i_{H,ee})_{tt}$ e $(i_{H,ee})_{1bar}$ [$A\ cm^{-2}$] son los respectivos flujos de hidrógeno de estado estacionario (equivalente faradaico) para los transitorios teóricos y carga gaseosa respectivamente.

En la Tabla IX se observa que D_{ap} aumenta con la temperatura usada en el cálculo de los transitorios de difusión. Esto coincide con lo observado experimentalmente y además es lo esperado teniendo en cuenta que: a) el coeficiente de difusión de la red (D_L) propuesto aumenta con la temperatura y b) el parámetro de atrapamiento $1+\alpha$ usado en el cálculo teórico se reduce desde un valor de 31 (35°C) hasta un valor de 7,6 (70°C), causando entonces una menor reducción de D_L a 70°C.

Una segunda observación, correspondiente a los transitorios de crecimiento, es que los valores de D_{ap} obtenidos con el método del *tiempo tangente* resultan menores que los obtenidos a partir del "*time lag*", tanto a 35°C como a 70°C. Esto también ocurre en las mediciones experimentales. Por el contrario, en los transitorios decrecientes el método del *tiempo tangente* arroja mayores valores de D_{ap} , también en coincidencia con los resultados experimentales.

Finalmente, en la Tabla IX se observa que –para un dado valor de la temperatura y de la actividad de hidrógeno– los valores del coeficiente de difusión aparente obtenidos por el método del "*time lag*" son prácticamente coincidentes ya sea que se evalúen a partir del transitorio creciente o del transitorio decreciente. Esta es también una característica observada en los resultados experimentales

Puede decirse entonces que, al menos cualitativamente, la hipótesis planteada en las simulaciones teóricas (equilibrio localizado con trampas cuya fracción ocupada no es despreciable frente a la unidad) explica satisfactoriamente las siguientes observaciones experimentales:

1. la dependencia del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno
2. la comparación entre los valores del coeficiente de difusión aparente obtenidos por los distintos métodos y en los distintos tipos de transitorio.

En cambio, no se explica satisfactoriamente el hecho de que los valores experimentales de f_{Dap} (factor de incremento del coeficiente de difusión aparente para una variación de 1 a 100 de la actividad de hidrógeno) prácticamente no dependen de la temperatura, mientras que el cálculo teórico predice una considerable reducción de f_{Dap} al aumentar la temperatura. Esto podría ser explicado, como se discutió anteriormente, por la presencia de trampas de más de un tipo, con energías de unión diferentes. Esta posibilidad podría investigarse en trabajos futuros mediante simulaciones teóricas contemplando más de un tipo de trampa.

Tabla IX: valores de actividad de hidrógeno (a_H) y de coeficiente de difusión aparente (D_{ap} expresado en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) obtenidos a partir de los transitorios teóricos de crecimiento y decaimiento, a 35°C ($0,005 < \beta < 150$) y 70°C ($0,015 < \beta < 500$).

Temperatura	β	a_H	D_{ap} Crecimiento		D_{ap} Decaimiento	
			T. tang.	"t. lag"	T. tang.	"t. lag"
35°C	0,005	0,101	$2,04 \times 10^{-9}$	$2,16 \times 10^{-9}$	$2,31 \times 10^{-9}$	$2,21 \times 10^{-9}$
	0,015	0,304	$2,08 \times 10^{-9}$	$2,44 \times 10^{-9}$	$2,90 \times 10^{-9}$	$2,50 \times 10^{-9}$
	0,05	1,015	$2,25 \times 10^{-9}$	$3,33 \times 10^{-9}$	$5,12 \times 10^{-9}$	$3,44 \times 10^{-9}$
	0,15	3,044	$2,82 \times 10^{-9}$	$5,52 \times 10^{-9}$	$1,21 \times 10^{-8}$	$5,83 \times 10^{-9}$
	0,5	10,15	$4,81 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-8}$	$3,59 \times 10^{-8}$	$1,19 \times 10^{-8}$
	1,5	30,44	$8,69 \times 10^{-9}$	$2,29 \times 10^{-8}$	$5,12 \times 10^{-8}$	$2,36 \times 10^{-8}$
	5	101,47	$1,65 \times 10^{-8}$	$3,99 \times 10^{-8}$	$6,09 \times 10^{-8}$	$4,18 \times 10^{-8}$
	15	304,4	$2,68 \times 10^{-8}$	$5,24 \times 10^{-8}$	$6,28 \times 10^{-8}$	$6,27 \times 10^{-8}$
	50	1015	$4,08 \times 10^{-8}$	$5,91 \times 10^{-8}$	$6,30 \times 10^{-8}$	$6,27 \times 10^{-8}$
	150	3044	$5,40 \times 10^{-8}$	$6,14 \times 10^{-8}$	$6,31 \times 10^{-8}$	$6,52 \times 10^{-8}$
70°C	0,015	0,101	$1,40 \times 10^{-8}$	$1,44 \times 10^{-8}$	$1,50 \times 10^{-8}$	$1,45 \times 10^{-8}$
	0,045	0,304	$1,42 \times 10^{-8}$	$1,55 \times 10^{-8}$	$1,72 \times 10^{-8}$	$1,56 \times 10^{-8}$
	0,15	1,015	$1,49 \times 10^{-8}$	$1,90 \times 10^{-8}$	$2,49 \times 10^{-8}$	$1,92 \times 10^{-8}$
	0,45	3,044	$1,70 \times 10^{-8}$	$2,70 \times 10^{-8}$	$4,34 \times 10^{-8}$	$2,74 \times 10^{-8}$
	1,5	10,15	$2,49 \times 10^{-8}$	$4,48 \times 10^{-8}$	$7,63 \times 10^{-8}$	$4,60 \times 10^{-8}$
	4,5	30,44	$3,35 \times 10^{-8}$	$6,76 \times 10^{-8}$	$9,70 \times 10^{-8}$	$7,03 \times 10^{-8}$
	15	101,47	$5,07 \times 10^{-8}$	$8,85 \times 10^{-8}$	$1,04 \times 10^{-7}$	$9,33 \times 10^{-8}$
	45	304,4	$6,97 \times 10^{-8}$	$9,86 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$
	150	1015	$9,19 \times 10^{-8}$	$1,03 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-7}$
	450	3044	$1,03 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-7}$

4.2.3.1. Dependencia del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno en los transitorios simulados.

En esta sección se completa la discusión sobre los transitorios de permeación simulados: Se presentan y analizan gráficos del coeficiente de difusión aparente en función de la actividad de hidrógeno obtenidos a partir de dichos transitorios. Los datos representados se han extraído de la Tabla IX.

Para poder cubrir adecuadamente el amplio intervalo de actividad de hidrógeno utilizado en los cálculos, y a la vez para permitir la comparación con los datos experimentales representados en las Figuras 12 a 16, en la representación del coeficiente de difusión aparente (obtenido a partir de los transitorios simulados) en función de la actividad de hidrógeno, se ha adoptado para ambos ejes la escala logarítmica.

En la Fig. 22 se representan los resultados para 35°C. Al aumentar la actividad de hidrógeno, los valores de D_{ap} obtenidos por ambos métodos (*tiempo tangente* y *"time lag"*) convergen hacia un mismo valor, del orden de $6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. De acuerdo a lo esperado, este valor coincide con el coeficiente de difusión del material sin trampas, D_L . Este comportamiento se observa tanto para los transitorios de crecimiento como para los de desgasado. El valor de D_L adoptado en este caso es, como se mencionó más arriba, el calculado a partir de la ecuación arbitraria propuesta para D_L del acero 13Cr modificado, evaluada a 35°C: $6,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

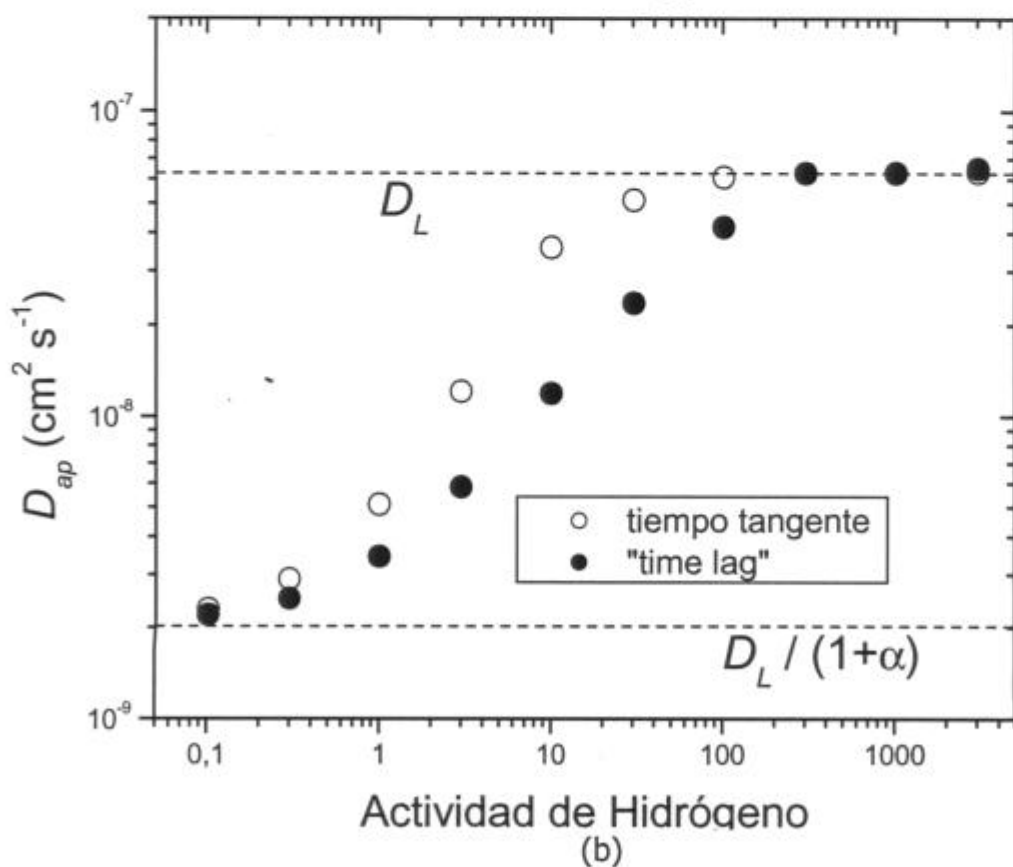
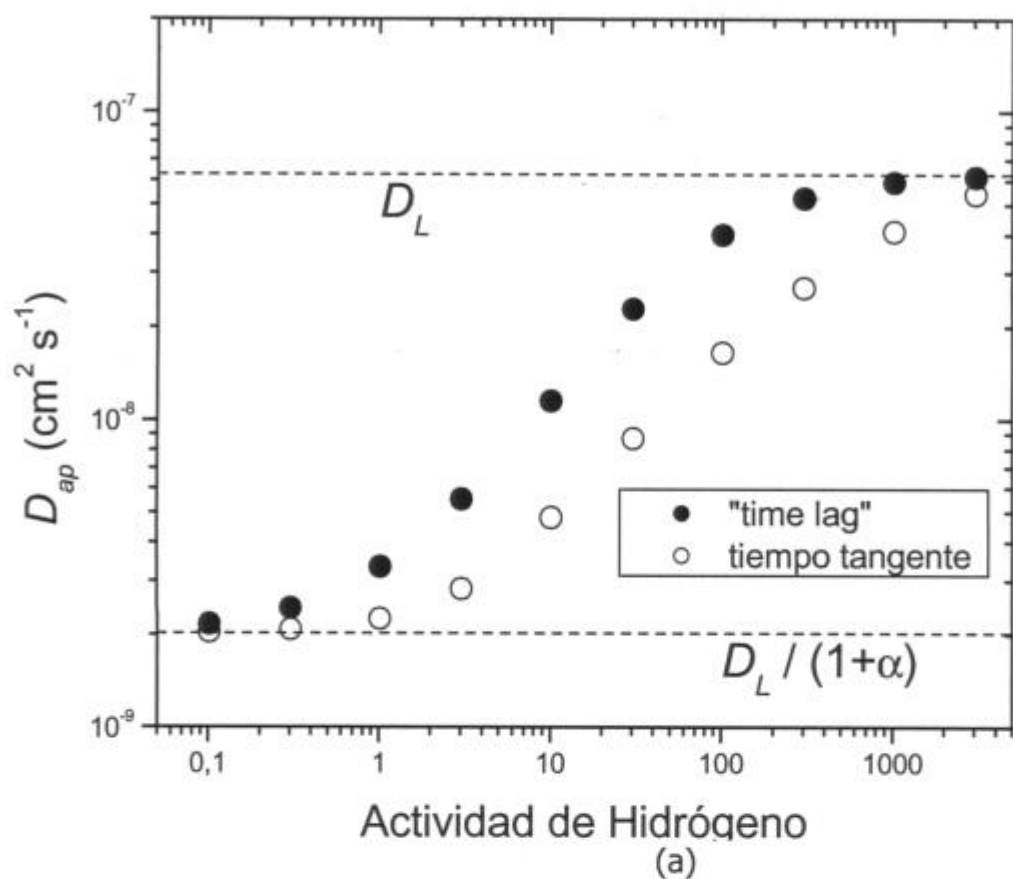
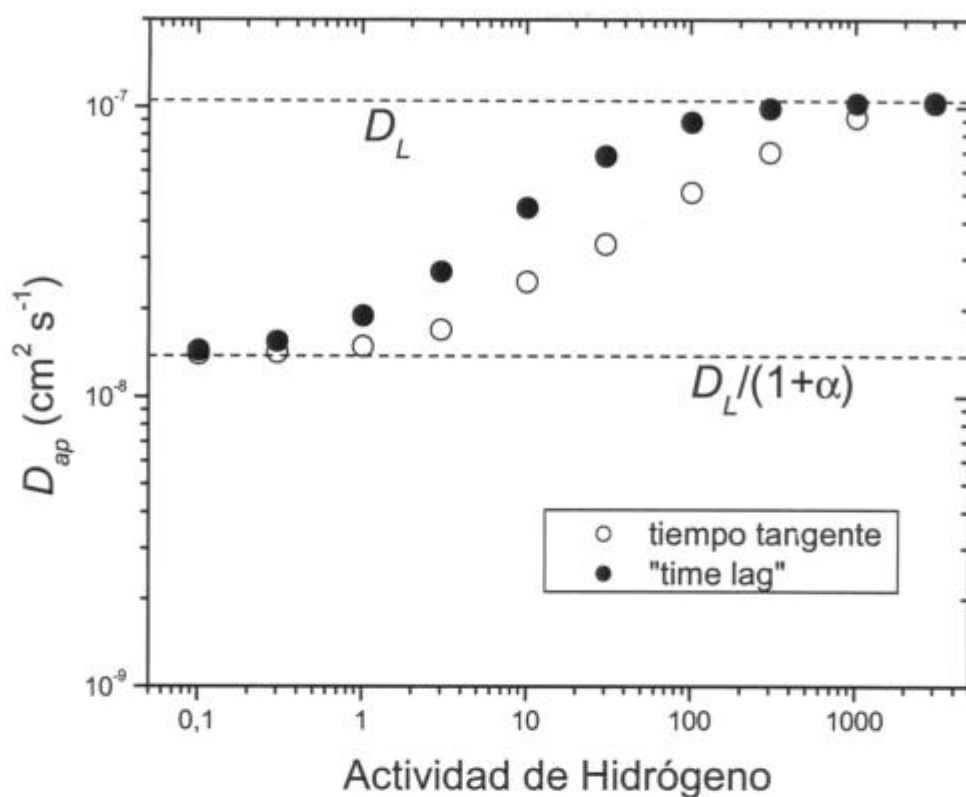


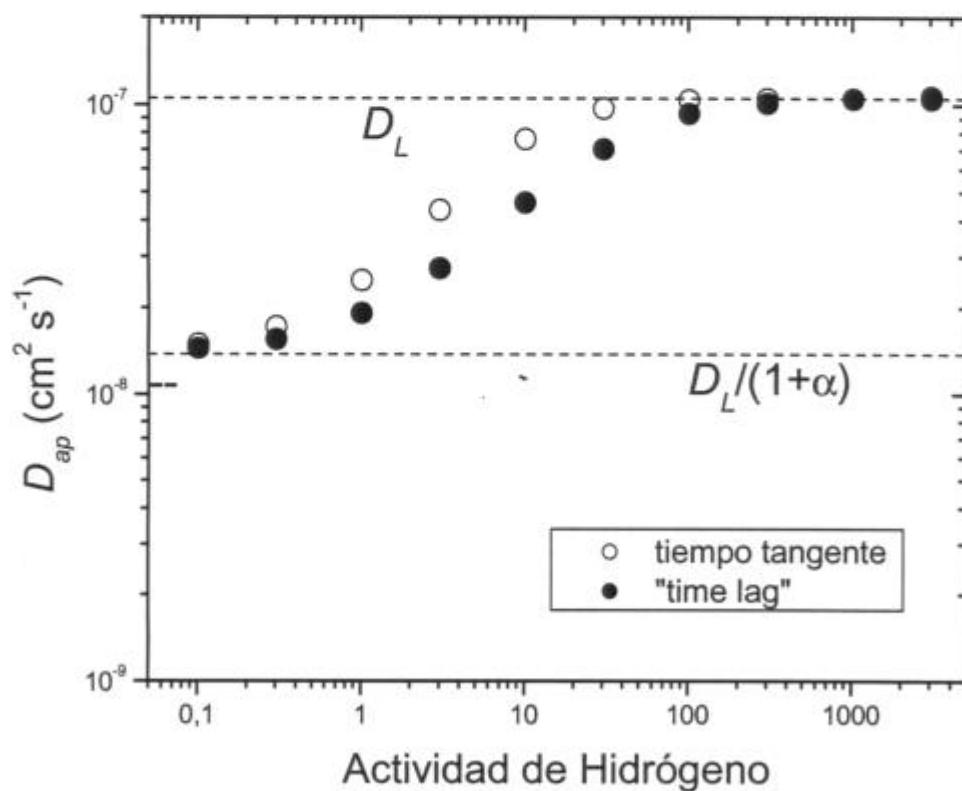
Fig. 22: Variación de D_{ap} con la actividad de hidrógeno a 35°C. (a) Transitorios de crecimiento, (b) transitorios de decaimiento.

Para los transitorios de permeación y decaimiento calculados a 70°C (Fig. 23), las diferencias entre los dos métodos de cálculo del coeficiente de difusión aparente es considerablemente menor que la observada a menor temperatura. Esto está relacionado con el valor del parámetro de atrapamiento α . Es decir que la menor divergencia entre ambos métodos debe atribuirse a la menor influencia de las trampas a esta temperatura. Al aumentar la actividad de hidrógeno los valores de D_{ap} convergen al valor fijado para $D_L = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, esto es el predicho por la expresión de Riecke a 70°C: $1,05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, de igual manera que para 35°C. Este comportamiento, observado también a menor temperatura, se debe a que al aumentar la actividad en la superficie de entrada, la disponibilidad de hidrógeno es mayor, por lo que las trampas se llenan más rápidamente. De esta manera, el coeficiente de difusión aparente coincide con el coeficiente de difusión de la red.

Nuevamente se observa para las dos temperaturas que, a bajos valores de actividad o bien bajos valores de β (del orden de 0,001), ambos métodos de cálculo (*tiempo tangente* y *"time lag"*) convergen hacia el valor $\frac{D_L}{1+\alpha}$ predicho por Oriani para trampas en equilibrio localizado con fracción ocupada despreciable frente a 1. En cambio, para altos valores de actividad de hidrógeno o bien altos valores de β (del orden de 500) ambos métodos también convergen pero en este caso se aproximan al coeficiente de difusión de la red "sin trampas", D_L .



(a)



(b)

Fig. 23: Variación de D_{ap} con la actividad de hidrógeno a 70°C. (a) Transitorios de crecimiento, (b) transitorios de decaimiento.

REFERENCIAS:

- [1] J.R. Galvele y G.S. Duffó, "Degradación de materiales - I. Corrosión". Monografía tecnológica N°3, Eds. Instituto Sabato, UNSAM, CNEA, Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires (2006), 41-86.
- [2] R.L. Cowan and C.S. Tedmon Jr., "Intergranular corrosion of iron-nikel-chromium alloys", in Advances in corrosion science and technology, Eds. M.G. Fontana, and R.W. Staehle, Plenum Press, New York (1973), Vol.3, 293-400.
- [3] J.R. Galvele y G.S. Duffó, "Degradación de materiales - I. Corrosión". Monografía tecnológica N°3, Eds. Instituto Sabato, UNSAM, CNEA, Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires (2006), p.102.
- [4] W.D. France Jr. and N.D. Greene, Corrosion, 24 N°2, (1968), 403-406.
- [5] C.D. Kim and B.E. Wilde, NACE Conference, Paper N° 80, March 2-6, Philadelphia, 1970.
- [6] M. B. Rockel, Corrosion, 27 N°3, (1971), 95-103.
- [7] P. Suery and T. Geiger, Werkstoffe und Korrosion, 20, N° 8, (1969), p. 665.
- [8] K. Vetter, "Electrochemical kinetics", Academic Press, New York, (1967), 748-789.
- [9] H. Amaya and M. Ueda, Corrosion 99, Paper N° 585, NACE Int., Houston, 1999.
- [10] A. Turnbull and A.J. Griffiths, Supermartensitics 2002, Paper N° 010.
- [11] P.D. Bilmes, C.L. Llorente, L. Saire Huamán, L.M. Gassa, C.A. Gervasi, Corrosion Science, 48 (2006), 3261-3270.
- [12] B.R. Linter, G.T. Burstein, Corros. Sci., 41 (1999), 117-139
- [13] M. Kimura, Y. Miyata, Y. Yamane, T. Toyooka, Y. Nakano, Corrosion 97, Paper N° 22, NACE, Houston, 1997.
- [14] H. Amaya, K. Kondo, H. Hirata, Corrosion 98, Paper N° 113, NACE, Houston, 1998.
- [15] G.S. Frankel, J. Electrochem. Soc. 145, (1998), 2186-2198.
- [16] B.E. Wilde and E. Williams, Electrochimica Acta 16, (1971), 1971-1985.
- [17] J.R. Galvele, Corrosion Science 47, (2005), 3053-3067.
- [18] J.R. Galvele, "Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation", in Passivity of Metals, Eds. R.P. Frankenthal and J. Kruger, The Electrochemical Society Inc., Princeton, New Jersey (1978), 285-327.

- [19] N. Sridhar and G.A. Cragolino, *Corrosion* 49 N°11, (1993), 885-894.
- [20] D. Sidorin, D. Pletcher, B. Hedges, *Electrochim. Acta*, 50 (2005), 4109-4116.
- [21] K. Vetter, "Electrochemical kinetics", Academic Press, New York, (1967), 157-198.
- [22] M. Ciszewska, Z. Stojek, S. Morris, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* (1992), 64, 2372-2377.
- [23] E. Riecke and K. Bohnenkamp, *Z. Metallkde.* 75, (1984), 76-81.
- [24] R.A. Oriani, *Acta Metall.*, 18, (1970), 147-157.
- [25] P. Bruzzoni, "Microestructura, actividad de hidrógeno y difusión de hidrógeno en aceros inoxidables ¹³Cr modificados". Primer Congreso Nacional de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (Hyfusen 2005). San Carlos de Bariloche, Argentina. 8 al 10 de Junio de 2005. Trabajo 1.7. ISBN: 987-21933-2-0 (Versión en CD)
- [26] E. Riecke, B. Johnen and H.J. Grabke, *Werkstoffe und Korrosion* 36, (1985), 435-441.
- [27] H. Hagi and Y. Hayashi, *Trans. Japan Inst. Metals*, 28, 5, (1987), 368-374.

Conclusiones

A partir de los resultados de este trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones sobre el comportamiento del acero 13Cr modificado estudiado:

- En soluciones no tamponadas de ácido sulfúrico (pH 0,47 y pH 1,24) se observa corrosión generalizada. Al potencial de reposo, el cálculo de la velocidad de corrosión (expresada como su equivalente faradaico) resultó en valores del orden de 8 y 0,8 mA cm⁻² respectivamente.
- En medios tamponados y no tamponados libres de cloruro a pH 3 y 3,5 el material presenta una buena resistencia a la corrosión generalizada y localizada a 25°C. En soluciones de AcONa 0,4% - AcOH a 70°C y pH 3 conteniendo Na₂SO₄ 6-7% p/p o NaCl 5% p/p el material sufre disolución activa a potenciales cercanos a -0,2 V_{ENH}. Este fenómeno indica que el comportamiento frente a la corrosión del acero 13Cr modificado no es satisfactorio en soluciones tamponadas de pH 3 a 70°C.
- En todas las soluciones tamponadas y no tamponadas que contienen NaCl 5% p/p se observa picado tanto a 25°C como a 70°C. El potencial de picado varía entre 0,16 y 0,4 V_{ENH} y no resulta afectado por la temperatura, ni por el pH, ni por la presencia del tampón AcONa/AcOH en distintas concentraciones. En estas soluciones el comportamiento del material a circuito abierto resulta aceptable en medios no aireados a 25°C. Sin embargo no es recomendable el uso de este material cuando estos medios están aireados.
- En soluciones tamponadas conteniendo NaCl 5% p/p a 25°C y 70°C se observa un loop de histéresis (ruptura de la pasividad-repasivación) del orden de 0,2 V de magnitud para un montaje de probeta sin posibilidad de formación de rendijas. La magnitud de la histéresis resulta mayor en condiciones que favorecen la formación de rendijas. Estas observaciones indican que el material es susceptible a esta forma particular de degradación.
- No se observan diferencias en el comportamiento frente a la corrosión de este material en función de la concentración de acetato. En particular no se observó pérdida de la pasividad en soluciones a 25°C para ensayos según norma con concentraciones de ion acetato de 0,4 y 0,04 % en peso, en ausencia de H₂S.
- Mediante el método simple de trazado de curvas potenciocinéticas, se observó a elevados sobrepotenciales catódicos una corriente límite de desprendimiento de hidrógeno que está relacionada con la concentración de ácido acético (AcOH). Esta hipótesis se pudo confirmar en soluciones tamponadas conteniendo NaCl. En soluciones conteniendo Na₂SO₄, la difusión del anión HSO₄⁻ aporta una nueva contribución a la corriente límite que se suma a la contribución del AcOH.
- El coeficiente de difusión del hidrógeno en el acero 13Cr modificado es 3 a 4 órdenes de magnitud menor que el del hierro puro recocido y existe una alta densidad de trampas, es decir sitios donde se retiene el hidrógeno.
- Para experimentos con carga gaseosa (actividad de hidrógeno unitaria) el coeficiente de difusión de hidrógeno en el acero REMANIT 4313® solubilizado a

950°C 1h y templado en aire puede obtenerse con la expresión:

$$D_{ap} = 6,9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} e^{\frac{-49100 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}} \text{ en el intervalo } 308 \text{ K} \leq T \leq 343 \text{ K}.$$

- Es probable que existan trampas con distintas energías de unión, siendo su valor promedio de 25,6 kJ mol⁻¹.
- En los ensayos de permeación de hidrógeno en el acero 13 Cr modificado, la presencia de un anión agresivo en los electrolitos de carga catódica usados en el presente trabajo no tiene influencia sobre el comportamiento de la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada de la membrana de permeación en función del potencial.
- El coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en el acero REMANIT 4313® solubilizado a 950°C 1h y templado en aire aumenta en función de la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada y puede calcularse con las siguientes expresiones en el intervalo de actividad de hidrógeno entre 1 y 100, y a las temperaturas ensayadas:

$$D_{ap} = 3,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot a_H^{0,31} \text{ a } 35^\circ\text{C}$$

$$D_{ap} = 2,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot a_H^{0,27} \text{ a } 70^\circ\text{C}$$

- La dependencia del coeficiente de difusión aparente en función la actividad de hidrógeno puede ser explicada con un modelo simple de trampas en equilibrio localizado y fracción ocupada no despreciable frente a 1. Los transitorios de permeación simulados utilizando ese modelo reproducen cualitativamente el comportamiento experimental, esto es el aumento del coeficiente de difusión al aumentar la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada.

Trabajos a futuro:

- En el presente trabajo se estudió la corrosión y el comportamiento frente al hidrógeno del acero 13 Cr modificado REMANIT 4313 ® en el estado solubilizado y templado. Un nuevo paso sería estudiar microestructuras más complejas pero de mayor aplicabilidad para el servicio de este acero. Estas microestructuras surgen al aplicar tratamientos de revenido, dando lugar a la precipitación de carburos y la aparición de la fase austenita, fases que podrían modificar marcadamente el comportamiento frente a la corrosión y frente al hidrógeno. Por lo tanto la propuesta es evaluar el comportamiento electroquímico y la dependencia del coeficiente de difusión aparente en función de la actividad de hidrógeno para distintas condiciones metalúrgicas, producto de tratamientos térmicos de revenido a distintas temperaturas a partir de la condición solubilizado y templado.
- Incorporar en los ensayos de permeación de hidrógeno con carga catódica en medios tamponados el burbujeo de sulfuro de hidrógeno, para la condición de solubilizado y templado, y para la condición solubilizado + templado + revenido a distintas temperaturas. De esta manera se estudiarían medios propuestos en las normas NACE y EFC para evaluar materiales a emplear en la industria petrolera.
- Implementar nuevas técnicas para mejorar la reproducibilidad y la estabilidad de la actividad de hidrógeno en ensayos de permeación con carga catódica. Una primera mejora involucra la recirculación del electrolito y el impacto de un jet de líquido sobre la superficie en donde se desprende el hidrógeno.
- Si bien los resultados del presente trabajo no indican una eventual pérdida de pasividad del material en presencia de altas concentraciones de ion acetato, faltaría estudiar el comportamiento frente a la corrosión del acero 13 Cr modificado en estas mismas soluciones tamponadas pero en presencia de H_2S . Por lo tanto se propone evaluar la resistencia a la corrosión en soluciones tamponadas con burbujeo de sulfuro de hidrógeno, a 25 y 70°C, en presencia de aniones agresivos y no agresivos.
- En el presente trabajo se demostró que la dependencia del coeficiente de difusión del hidrógeno con la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada puede ser explicada con un modelo simple de equilibrio localizado y fracción de trampas ocupadas no despreciable frente a la unidad. En trabajos futuros se debería profundizar este estudio mediante el ajuste de los parámetros de los transitorios simulados a los transitorios experimentales. También se podría enriquecer el modelo incorporando poblaciones de trampas con diferentes energías de unión.

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la resistencia a la corrosión y la difusión del hidrógeno en un acero REMANIT 4313[®], del tipo soft martensítico (también denominado acero 13Cr modificado), utilizado en la industria petrolera. Estos aceros poseen un ajustado balance químico, lo que otorga una adecuada soldabilidad, junto con una aceptable resistencia a la corrosión generalizada y localizada. La condición metalúrgica del material para los diversos ensayos realizados fue solubilizado y templado.

El comportamiento electroquímico del acero 13Cr modificado se estudió mediante el trazado de curvas de polarización potenciocinética en diferentes medios y en las soluciones propuestas por las normas NACE y EFC. A temperatura ambiente, se observó que el acero 13Cr modificado sufre disolución activa en soluciones de ácido sulfúrico a pH 0,47 y pH 1,24 mientras que en soluciones de sulfato de sodio a pH 3 y pH 3,5 el material permanece pasivo. En soluciones de NaCl a pH 3 y pH 3,5 el acero pasivo experimenta ataque localizado en forma de picado.

En las soluciones propuestas por las normas NACE Y EFC se observó que la presencia y concentración de AcONa/AcOH no afecta la pasividad del acero 13Cr modificado a pH 3 y pH 3,5 a 25°C. A 70°C y pH 3 el material sufre disolución activa en soluciones concentradas de AcONa conteniendo sulfato de sodio o cloruro de sodio indistintamente.

En todas las soluciones tamponadas y no tamponadas conteniendo NaCl se observó picado tanto a 25°C como a 70°C. El potencial de picado no resultó afectado por la temperatura, ni por el pH, ni por la presencia del tampón AcONa/AcOH en distintas concentraciones. Se determinó además que el acero 13Cr modificado es susceptible al fenómeno de corrosión por rendijas. El tipo de ataque localizado se caracterizó mediante microscopía electrónica.

Con el objetivo de estudiar la difusión del hidrógeno en el acero 13Cr modificado se realizaron ensayos de permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa y detección electroquímica a 35°C, 50°C y 70°C. Seguidamente se empleó la técnica de carga catódica, reemplazando el hidrógeno gaseoso por un electrolito adecuado. Los medios empleados para la carga catódica fueron seleccionados a partir de los ensayos de corrosión realizados previamente con las soluciones tamponadas exclusivamente. Los ensayos se realizaron a 35°C y 70°C. De esta manera se cubrió un amplio intervalo de actividad de hidrógeno.

Los resultados de los ensayos de permeación de hidrógeno permitieron caracterizar la dependencia del coeficiente de difusión aparente con la actividad de hidrógeno y la temperatura, como así también obtener información sobre la energía y densidad de trampas para el hidrógeno presentes en el material para la condición metalúrgica estudiada. Por último, los resultados experimentales fueron comparados con un modelo teórico de equilibrio localizado hidrógeno-trampas con alta fracción de trampas ocupadas, implementado mediante el método de diferencias finitas.

