

04.85.23

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

ACIDOS POLITIONICOS: EFECTOS SOBRE LOS ACEROS AL CARBONO

Gustavo Sergio ✓

G.S. Duffó y R.N. Garavaglia

Ricardo

1985

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

DEPARTAMENTO QUIMICA

DIVISION FISICOQUIMICA

ACIDOS POLITIONICOS: EFECTOS SOBRE LOS ACEROS AL CARBONO

G.S. Duffó y R.N. Garavaglia

1985

RESUMEN

Se analizó la influencia que ejercen los ácidos politiónicos sobre uno de los aceros al carbono empleados en la construcción de la Planta Experimental de Agua Pesada.

Se observó que producen altas velocidades de corrosión y niveles de permeación de hidrógeno, pero la eficiencia de esta última es muy baja.

I N D I C E

1.- INTRODUCCION	1
2.- PARTE EXPERIMENTAL	2
2.1. Materiales	2
2.2. Equipos	2
2.3. Soluciones	5
2.4. Técnica empleada	5
3.- RESULTADOS	6
4.- CONCLUSIONES	12
5.- BIBLIOGRAFIA	13

1.- INTRODUCCION

El método GS que ha sido adoptado para la Planta Experimental de Agua Pesada (P.E.A.P.), consiste en un intercambio isotópico entre agua y sulfuro de hidrógeno a 2 MPa de presión y a dos temperaturas definidas (33 y 130 °C).

Previo a la puesta en marcha de la planta, se lleva a cabo un proceso denominado pasivación, en el que se produce una capa de sulfuros de hierro que recubren internamente recipientes y cañerías de acero al carbono y que evitan una corrosión excesiva de las mismas durante su funcionamiento¹.

Durante las paradas y aperturas de estas plantas, la acción del oxígeno atmosférico y la humedad sobre estas capas de sulfuro de hierro, producen la formación de ácidos politiónicos², de fórmula $H_2S_xO_6$ donde x varía desde 2 hasta 6.

El efecto que ejercen los ácidos politiónicos sobre los materiales sensibilizados - aceros inoxidable e Inconeles - es producir corrosión bajo tensión de carácter intergranular. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado y existe gran cantidad de bibliografía sobre el tema a partir del trabajo inicial de Dravnieks y Samans que data de 1957³, quienes detallan accidentes acaecidos en la industria del petróleo debido a la presencia de ácidos politiónicos.

Sin embargo se ha prestado poca atención al efecto que producen los ácidos politiónicos sobre materiales que no presentan el fenómeno de sensibilización, tales como los aceros al carbono.

En este trabajo se analizó la influencia que ejercen estos ácidos politiónicos sobre la permeación de hidrógeno y la velocidad de disolución de uno de los aceros al carbono empleado en la construcción de las columnas de intercambio isotópico de la P.E.A.P.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El material empleado en este trabajo es un acero al carbono ASTM A 516 Grado 60, utilizado en la construcción de las columnas de intercambio isotópico de la P.E.A.P.

La composición química de este acero es:

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

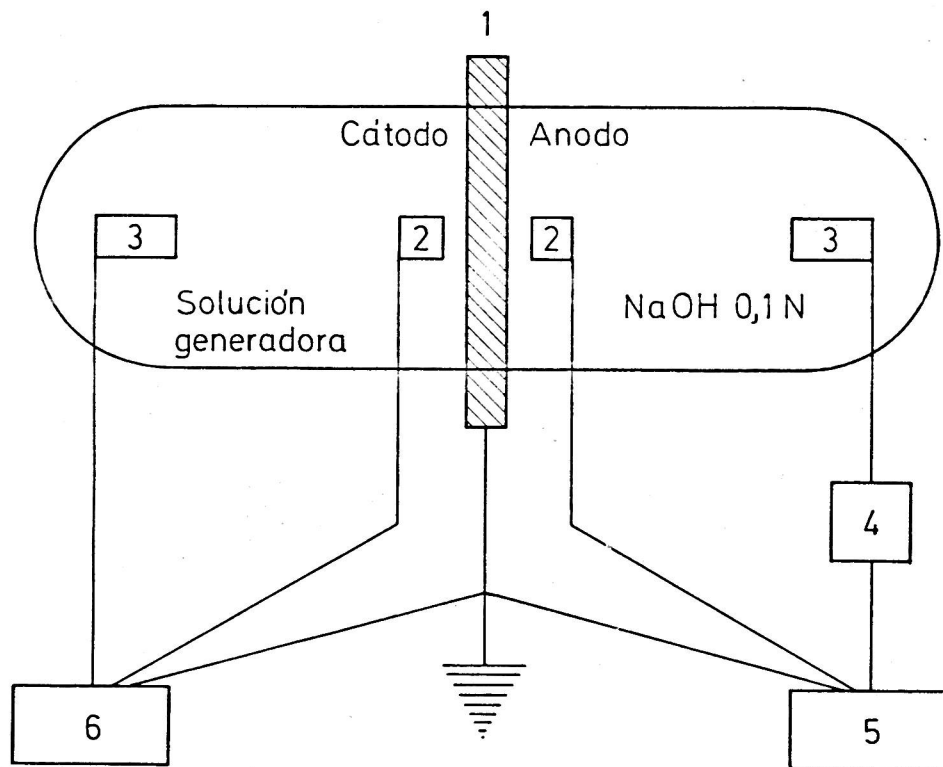
El acero es de estructura ferrítica, calmado al aluminio y presenta inclusiones complejas de MnS, $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, MnO y Al_2O_3 en proporciones variables. El tamaño de estas inclusiones oscila entre $0,05 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$ de largo y están alineadas entre bandas de perlita.

El material fue laminado hasta un espesor de 0,05 cm y luego fue sometido a un tratamiento térmico a 580°C durante 1 hora al vacío (1×10^{-5} mm Hg). Posteriormente, el material fue enfriado en el mismo horno.

Se cortaron probetas de 2,5 cm x 2,5 cm las que previo a las experiencias se las pulió con papel esmeril hasta malla 600, y desengrasó con tricloroetileno a reflujo durante 3 horas.

2.2. Equipos

Se llevaron a cabo simultáneamente experiencias de permeación de hidrógeno y curvas de polarización, en la celda doble de Devanathan y Stachursky⁴, que consiste en dos hemiceldas de vidrio separadas por una lámina del material en estudio (Figura 1).



- 1. PROBETA
- 2. ELECTRODO DE REFERENCIA
- 3. CONTRAELECTRODO

- 4. REGISTRADOR GRÁFICO
- 5. POTENCIOSTATO - GALVANOSTATO
- 6. POTENCIOSTATO - GALVANOSTATO

FIGURA 1
Celda de permeación

La hemicelda en la cual la probeta actúa como cátodo, se llena con una solución acuosa de un electrolito, el cual, genera átomos de hidrógeno sobre la superficie del metal ya sea por medio

de un proceso corrosivo o por su electrólisis a corriente y/o potencial controlado, ejercido por medio de un galvanostato-potenciostato.

De los átomos de hidrógeno generados, parte de ellos penetra en la probeta y difunde a través de la misma hasta llegar a la otra hemicelda, cargada con NaOH 0,1 N, en la cual la probeta se encuentra a un potencial anódico (+ 200 mV vs. Electrodo de Calomel Saturado) aplicado por un potenciostato. Este potencial produce la inmediata oxidación de los átomos de hidrógeno que emergen del metal.

La corriente generada por esta oxidación (J) que es proporcional a la cantidad de hidrógeno permeado, es graficada en función del tiempo (Figura 2), y el valor alcanzado por la corriente al llegar al estado estacionario (J_{∞}), es la corriente de permeación.

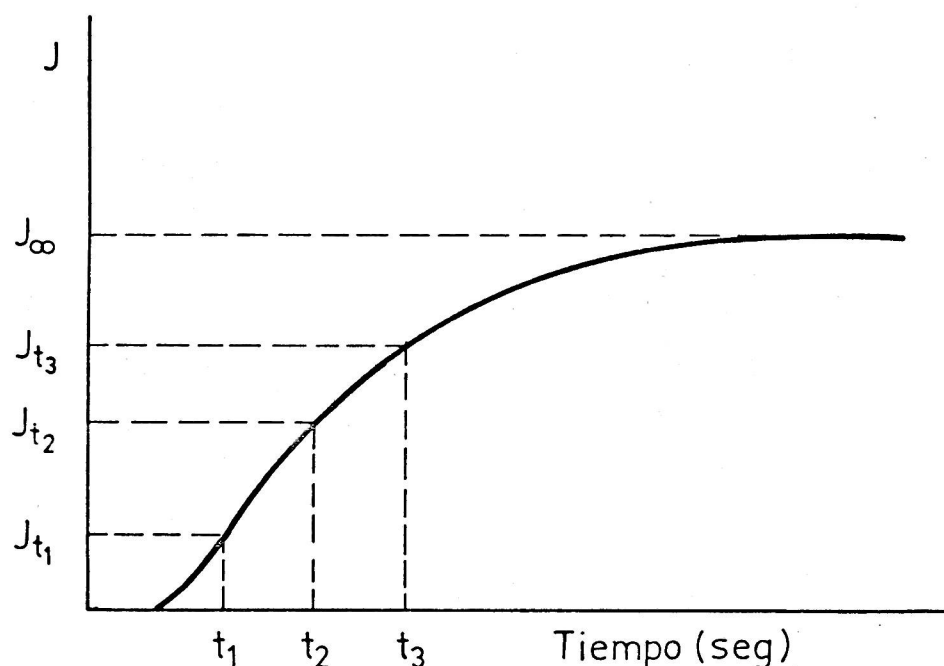


FIGURA 2

Hidrógeno permeado en función del tiempo

El potencióstato-galvanostato conectado a la hemicelda catódica, permite la medida simultánea de la corriente y el potencial, de modo que al mismo tiempo que se llevan a cabo las experiencias de permeación se obtienen las curvas de polarización.

2.3. Soluciones:

El electrolito que se utiliza como soporte, es una solución de cloruro de sodio 5% y ácido acético 0,5%, que es la solución de la NACE (National Association of Corrosion Engineers) sin saturar con sulfuro de hidrógeno.

A este electrolito soporte se le agrega las sustancias a analizar. Estas son: tetraciónato de sodio y tiosulfato de sodio.

El tetraciónato de sodio se disuelve y por hidrólisis produce ácido tetratiónico, el más frecuente de los ácidos politiónicos. Fue sintetizado en el laboratorio⁵ y su pureza fue >99%.

El tiosulfato de sodio se emplea, pese a no ser un ácido politiónico, debido a que es un compuesto íntimamente relacionado con estos, y posiblemente sea el causante de la corrosión bajo tensión por ácidos politiónicos a reducirse éstos a tiosulfato en el potencial de corrosión. La droga empleada era de pureza analítica.

En todos los casos, la concentración de las sustancias a analizar era 0,05 M.

2.4. Técnica empleada:

Las experiencias consistían en fijar un potencial catódico del lado de generación y se determinaba que intensidades de corriente catódica y de permeación le correspondía. Esto permitía obtener

simultaneamente las relaciones corriente catódica-potencial y corriente de generación-potencial. En todos los casos se trabajó a $30 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

3.- RESULTADOS

Los resultados obtenidos en las experiencias de permeación de hidrógeno (Figura 3) muestran que tanto el tiosulfato como el tetratationato hacen aumentar la cantidad de hidrógeno que permea a través del material respecto al electrolito soporte, e incluso se supera el valor de $4 \mu\text{Amp. cm}^{-2}$, por encima del cual en estas probetas ocurre el fenómeno de ampollado.

Las curvas de polarización (Figura 3) revelan que a potenciales iguales, la presencia de tetratationato hace circular por el material, más corriente que la que circula en presencia de tiosulfato o del electrolito soporte.

Los valores obtenidos en las experiencias de permeación y polarización permite obtener los porcentajes de hidrógeno permeado respecto al generado, valor que denominaremos "eficiencia de la permeación" (Figura 4).

Se observa que para el caso del tetratationato, la eficiencia es muy baja ($< 2\%$) y disminuye apreciablemente con la disminución del potencial aplicado, mientras que con tiosulfato la eficiencia de la permeación es muy alta (30%) y difiere relativamente poco con la disminución del potencial.

Esto permite deducir que el tetratationato actúa inhibiendo la permeación de hidrógeno, mientras que el tiosulfato la aumenta actuando del mismo modo como lo hace el ion sulfuro, inhibiendo la recombinación de átomos de hidrógeno permitiendo que estos se adsorban en gran cantidad sobre la superficie del metal y por ende permeen en mayor proporción.

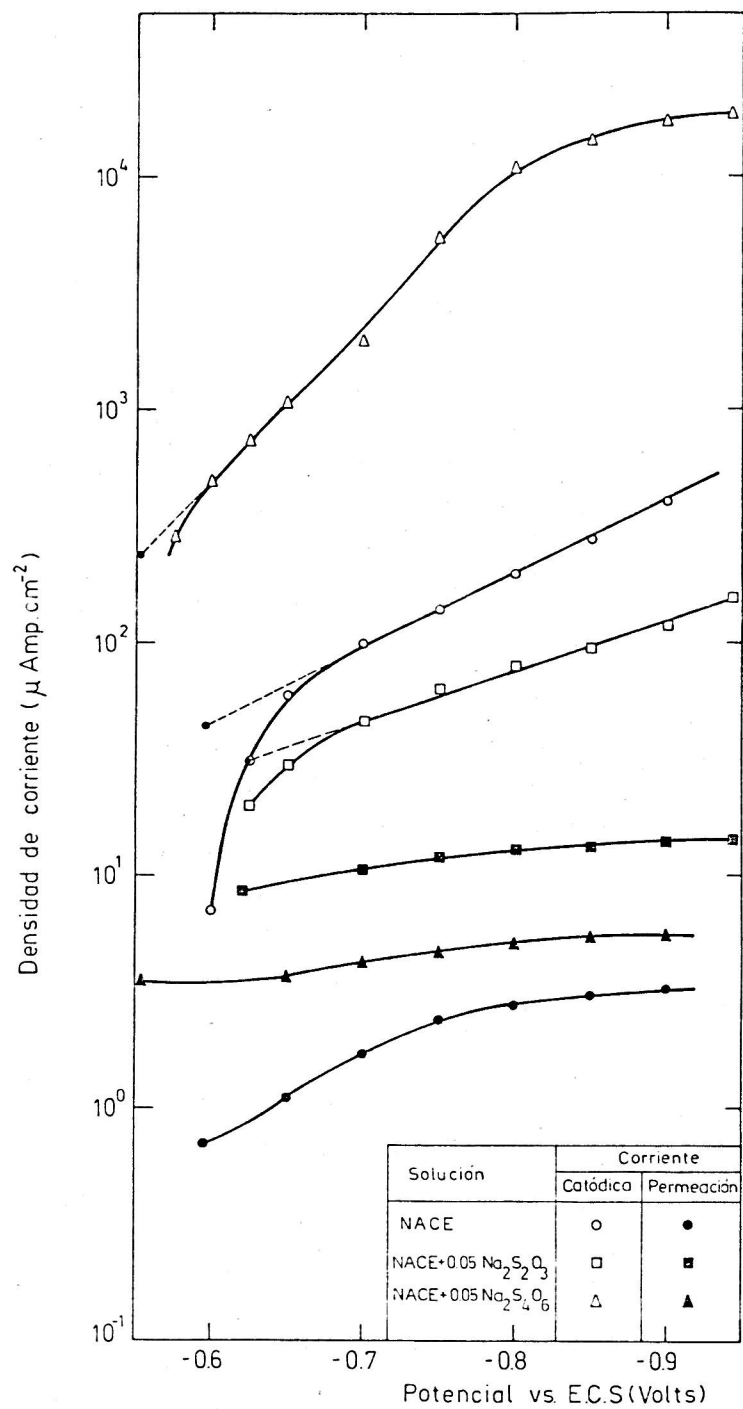


FIGURA 3

Corrientes catódicas y de permeación de hidrógeno en función del potencial

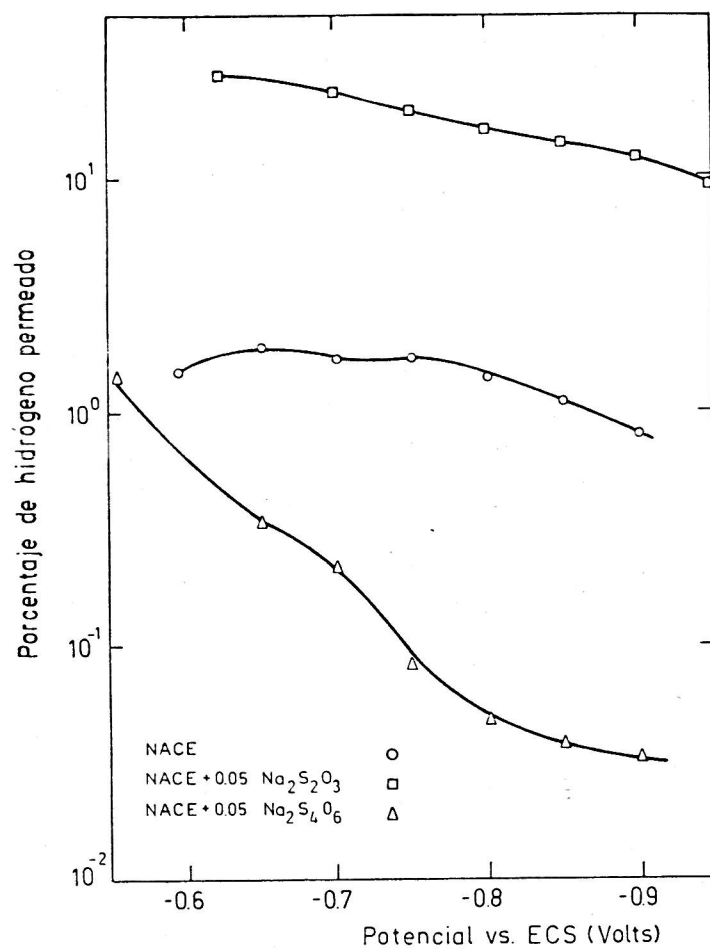


FIGURA 4

Eficiencia de la permeación de hidrógeno en
función del potencial

Los valores de las corrientes de corrosión para los distintos medios ensayados, obtenidas extrapolando las pendientes de Tafel hasta el potencial de corrosión son:

	$\mu\text{Amp. cm}^{-2}$	$\text{g. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
Solución base	44	$4,51 \times 10^{-5}$
Solución base + 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	31	$3,18 \times 10^{-5}$
Solución base + 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$	230	$2,36 \times 10^{-4}$

A partir de estos resultados se observa que el tetrathionato de sodio aumenta la velocidad de disolución del acero al carbono en un orden de magnitud respecto al electrolito soporte, mientras que el tiosulfato produce velocidades de corrosión bajas.

Luego de las experiencias, las probetas empleadas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido. Las probetas que fueron cargadas en presencia de tiosulfato y tetrathionato presentan del lado anódico gran cantidad de ampollas (Figuras 5 y 6). Del lado de generación, las probetas cargadas con tiosulfato presentan, además de ampollas, cristales, que analizados por medio de la energía de dispersión de rayos X (EDAX) da como componentes, hierro y azufre (Figuras 7 y 8), que indicaría que el tiosulfato se reduce a sulfuros en los potenciales aplicados.

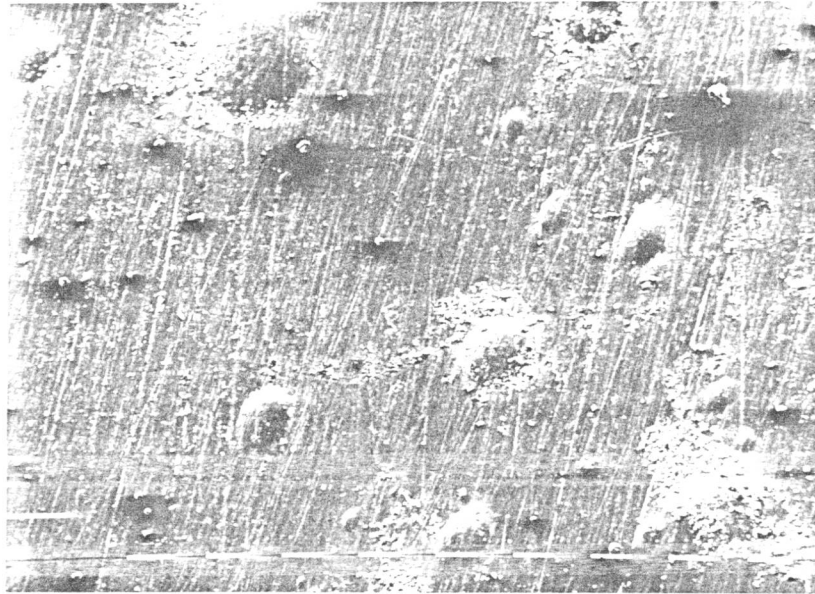


FIGURA 5

Probeta lado anódico (1 división = $100\mu\text{m}$)



FIGURA 6

Probeta lado anódico (1 división = $10\mu\text{m}$)

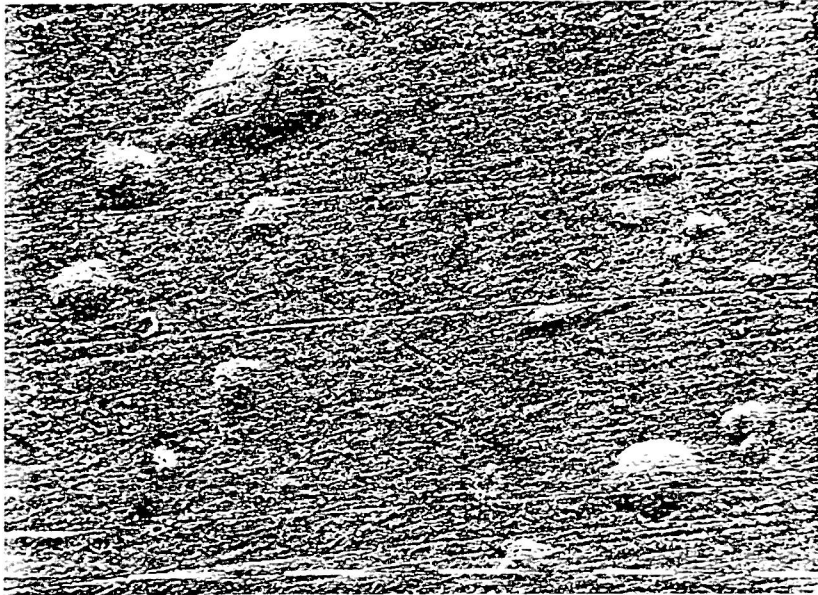


FIGURA 7

Probeta lado catódico (1 división = 100 μ m)

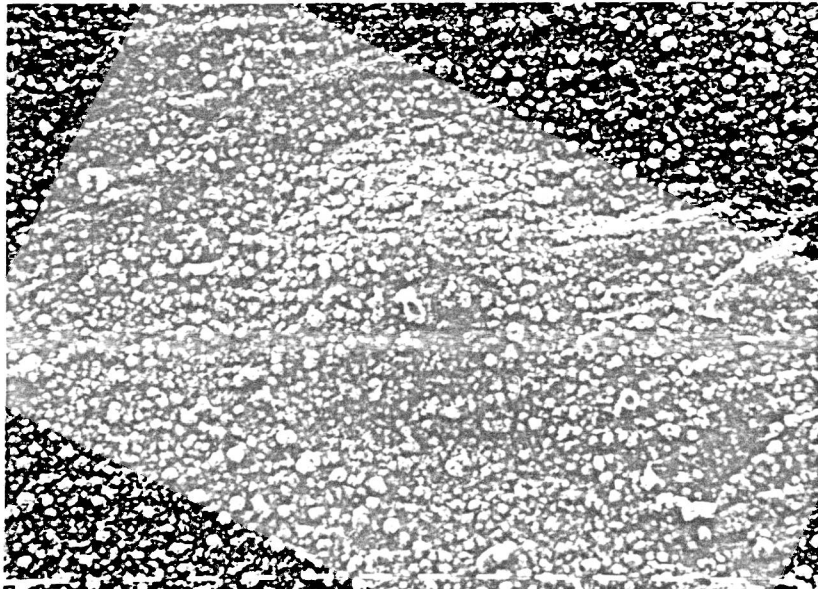


FIGURA 8

Probeta lado catódico (1 división = 10 μ m)

4.- CONCLUSIONES

El ácido tetratiónico produce una alta velocidad de disolución del acero al carbono cuando este no se encuentra pasivado, y altos niveles de permeación de hidrógeno, llegando a producir ampollados, pero la eficiencia de la permeación es muy baja.

El tiosulfato de sodio da velocidades de corrosión bajas, pero favorece la permeación de hidrógeno, llegando su eficiencia al 30%. El análisis de los productos obtenidos da como resultado la presencia de sulfuro, siendo éste el anión causante de los altos valores de eficiencia.

5.- BIBLIOGRAFIA

1. R. TAPPING, P. LAVOIE, R. DAVIDSON, Mat. Performance, 22, (9) 43, (1983).
2. R. GARAVAGLIA, G. DUFFO, D-Q-FQ-82 (1985)
3. A. DRAVNIEKS, C. SAMANS, Proc, A.P.I., 37, (III), 100, (1957)
4. M. DEVANATHAN, Z. STACHURSKY, Proc. Royal Soc., A270, 90 (1962)
5. G. BRAUER, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol. 1, 2nd. Edition, pag. 399, Academic Press, New York (1963)