

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear.



TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA POLARIZACIÓN
ANÓDICA Y CATÓDICA SOBRE EL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE NÍQUEL, CROMO Y ACEROS
INOXIDABLES EN LiBr**

Virginia Guiñón Pina

Dirigido por:

Dr. D José García Antón

Dra. D^a Anna Igual Muñoz

Valencia, Diciembre 2011

*A mi familia, muy en
especial a Jorge y a Nicolás.*

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis Dr. D. José García Antón y Dra D^a. Anna Igual Muñoz del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear por haberme dado la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral, por el tiempo que me han dedicado y los conocimientos que me han transmitido.

Al Ministerio de Educación y Ciencia a través del financiamiento en el proyecto CTQ 2006-07820 y de la Beca Predoctoral de Formación de Personal Universitario AP2006-00384.

A todos los miembros del Grupo de Investigación I.E.C. por su acogida tanto en el aspecto profesional como en el personal. A Emma por su ayuda desinteresada. Y en especial a mis compañeros de barracón, a Carlos y a Isaac, y a Lupita, por todos los momentos que hemos pasado juntos. Por último, mi más sincero agradecimiento a Anna por su apoyo y confianza y por todo lo que me ha enseñado, tanto profesional como personalmente. Muchas gracias por estos años.

A mi familia y amigos que con sus distintas formas de apoyo han hecho que esta etapa de mi vida haya sido más plena y feliz. A mi hermano por sus buenos consejos. A mi padre por todo su apoyo y conocimiento durante estos años. A mi madre por ser el mejor ejemplo y estar siempre ahí. A Jorge por compartir mi vida y disfrutar juntos de la experiencia de ser padres. Y a mi hijo Nicolás por hacerme sonreír cada día.

ÍNDICE

1. OBJETIVO	1
2. INTRODUCCIÓN	5
2.1. Sistemas de refrigeración por absorción	5
2.1.1. Principios de funcionamiento de las máquinas de absorción	7
2.2. Definición de corrosión	9
2.2.1. Corrosión en las Máquinas de Absorción	11
2.3. La reacción de evolución de hidrógeno (REH).	13
2.3.1. Definición y mecanismos.	13
2.3.2. Generación de hidrógeno en las máquinas de absorción.	18
2.4. Bibliografía	20
3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y CONDICIONES DE TRABAJO	27
3.1. Materiales de trabajo	27
3.1.1. Diseño y preparación superficial de los electrodos de trabajo.	30
3.2. Disolución de trabajo	32
3.3. Dispositivos experimentales.	32
3.3.1. Celda electroquímica horizontal de tres electrodos y dispositivo de captación de imágenes, Patentes P-200002526 y P-200002525.	33
3.3.2. Celda electroquímica de generación de gases para el análisis de procesos electroquímicos. Patente P-200803389.	35
3.4. Medidas electroquímicas.	38
3.4.1. Potencial a circuito abierto (OCP).	38
3.4.2. Ensayos potencioestáticos.	38

3.4.3. Ensayos potenciodinámicos.	38
3.4.4. Ensayos galvanostáticos.	45
3.4.5. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	46
3.5. Bibliografía	52
4. ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN LIBR MEDIANTE TÉCNICAS DE POLARIZACIÓN	57
4.1. Objetivo	57
4.2. Metodología	58
4.3. Resultados y discusión	59
4.3.1. Potencial a circuito abierto.	59
4.3.1.1 Influencia de la temperatura.	62
4.3.1.2 Influencia del material	63
4.3.2. Curvas potenciodinámicas cíclicas	65
4.3.2.1 Influencia de la temperatura en la resistencia a la corrosión de distintos metales.	66
4.3.2.1.1 Níquel	66
4.3.2.1.2 Alloy 31	70
4.3.2.1.3 Alloy 900	74
4.3.2.1.4 Cromo	78
4.3.2.2 Influencia del material en la resistencia a la corrosión a diferentes temperaturas.	81
4.3.2.2.1 Parámetros característicos de la corrosión	84
4.4. Conclusiones	98
4.5. Bibliografía	99

5. ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DEL HIDRÓGENO (REH) EN LIBR MEDIANTE TÉCNICAS DE POLARIZACIÓN	107
5.1. Objetivo	107
5.2. Metodología	108
5.3. Resultados y discusión	109
5.3.1. Potencial experimental de descarga	109
5.3.2. Curvas de polarización catódica	119
5.3.2.1 Influencia de la temperatura en la REH en distintos metales en LiBr.	120
5.3.2.1.1 Níquel	120
5.3.2.1.2 Alloy 31	126
5.3.2.1.3 Alloy 900	128
5.3.2.1.4 Cromo	131
5.3.2.2 Influencia del material	134
5.3.2.2.1 Parámetros característicos de la reacción de evolución del hidrógeno.	137
5.3.3. Rendimiento y energía requeridos para la REH	146
5.3.3.1 Influencia de la temperatura	151
5.3.3.2 Influencia del material	153
5.3.3.3 Influencia de la intensidad	155
5.3.4. Diferencias de potencial a circuito abierto antes y después de la generación de hidrógeno	156
5.4. Conclusiones	164
5.5. Bibliografía	166

6. INFLUENCIA DE LA DESCARGA DE HIDRÓGENO Y LA TEMPERATURA SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS MATERIALES EN LIBR	171
6.1. Objetivo	171
6.2. Metodología	172
6.3. Resultados y discusión	174
6.3.1. Comportamiento electroquímico inicial de los materiales de trabajo.	174
6.3.1.1 Medidas de potencial a circuito abierto	174
6.3.1.1.1 Influencia de la temperatura	176
6.3.1.1.2 Influencia del material	177
6.3.1.2 Medidas de impedancia electroquímica	181
6.3.1.2.1 Influencia de la temperatura	185
6.3.1.2.2 Influencia del material	188
6.3.2. Comportamiento electroquímico de los materiales de trabajo después de la descarga de hidrógeno	188
6.3.2.1 Medidas de potencial a circuito abierto	189
6.3.2.1.1 Influencia de la temperatura	191
6.3.2.1.2 Influencia del material	192
6.3.2.2 Medida de impedancia electroquímica	194
6.3.2.2.1 Influencia de la temperatura	197
6.3.2.2.2 Influencia del material	198
6.3.3. Influencia de la descarga de hidrógeno en el comportamiento electroquímico de los materiales de trabajo en LiBr	200
6.3.3.1 Variación de OCP con la descarga de hidrógeno.	201
6.3.3.2 Variación de la respuesta electroquímica a través de la medida de impedancia electroquímica	205
6.3.3.3 Influencia de la descarga de hidrógeno en la resistencia de polarización	211
6.4. Conclusiones	215

6.5. Bibliografía	216
7. CONCLUSIONES	221
RESÚMENES	225

CAPÍTULO 1

Objetivo

El objetivo principal del trabajo de investigación para la presente Tesis Doctoral es el estudio del comportamiento electroquímico de diferentes metales y aleaciones que constituyen una máquina de absorción de bromuro de litio en condiciones de alta temperatura y elevada concentración de LiBr. Además se pretende analizar la influencia de la generación de hidrógeno producida como consecuencia de las reacciones catódicas que tienen lugar asociadas al fenómeno de corrosión en dicho comportamiento electroquímico de las aleaciones consideradas. Para ello se emplearán diferentes técnicas electroquímicas (ensayos potenciodinámicos, ensayos potencioestáticos y galvanostáticos, medidas de potencial a circuito abierto y espectroscopía de impedancia electroquímica) y análisis digital de imagen.

El trabajo se ha dividido en siete capítulos atendiendo a los diferentes aspectos electroquímicos estudiados. En la Figura 1.1 se observa de forma esquemática la estructura de la Tesis Doctoral indicándose los materiales y la metodología empleados, los capítulos y los parámetros obtenidos en cada uno de ellos.

En el capítulo 2, *Introducción*, se presentan algunos conceptos básicos de los sistemas de refrigeración por absorción y la reacción de evolución de hidrógeno (REH). También se presenta la problemática que estos sistemas presentan frente a la corrosión de los materiales y a la generación de hidrógeno.

En el capítulo 3, *Técnicas electroquímicas y condiciones de trabajo*, se presentan tanto los materiales y condiciones de trabajo como los dispositivos y técnicas electroquímicas empleados en la Tesis Doctoral.

En el capítulo 4, *Estudio de la corrosión en LiBr mediante técnicas de polarización*, se estudia el comportamiento frente a la corrosión general y localizada de los materiales en las condiciones de trabajo de las máquinas de absorción.

En el capítulo 5, *Estudio de la REH en LiBr mediante técnicas de polarización*, se estudia la reacción de evolución del hidrógeno (REH) sobre las aleaciones metálicas en función de la temperatura de la disolución de LiBr.

En el capítulo 6, *Influencia de la descarga de hidrógeno y la temperatura sobre el comportamiento electroquímico en LiBr*, se analiza la influencia de la descarga de hidrógeno sobre el comportamiento electroquímico de los materiales empleados en los dos capítulos anteriores.

Con todo ello, se seleccionará el material de trabajo más idóneo para conseguir la minimización de la producción de hidrógeno cuando se emplea una disolución de bromuro de litio (LiBr) de 992 g/l y que a su vez presente un buen comportamiento frente a la corrosión.

Por último, en el capítulo 7, *Conclusiones*, se resume el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral mediante las aportaciones originales que ha generado el estudio.

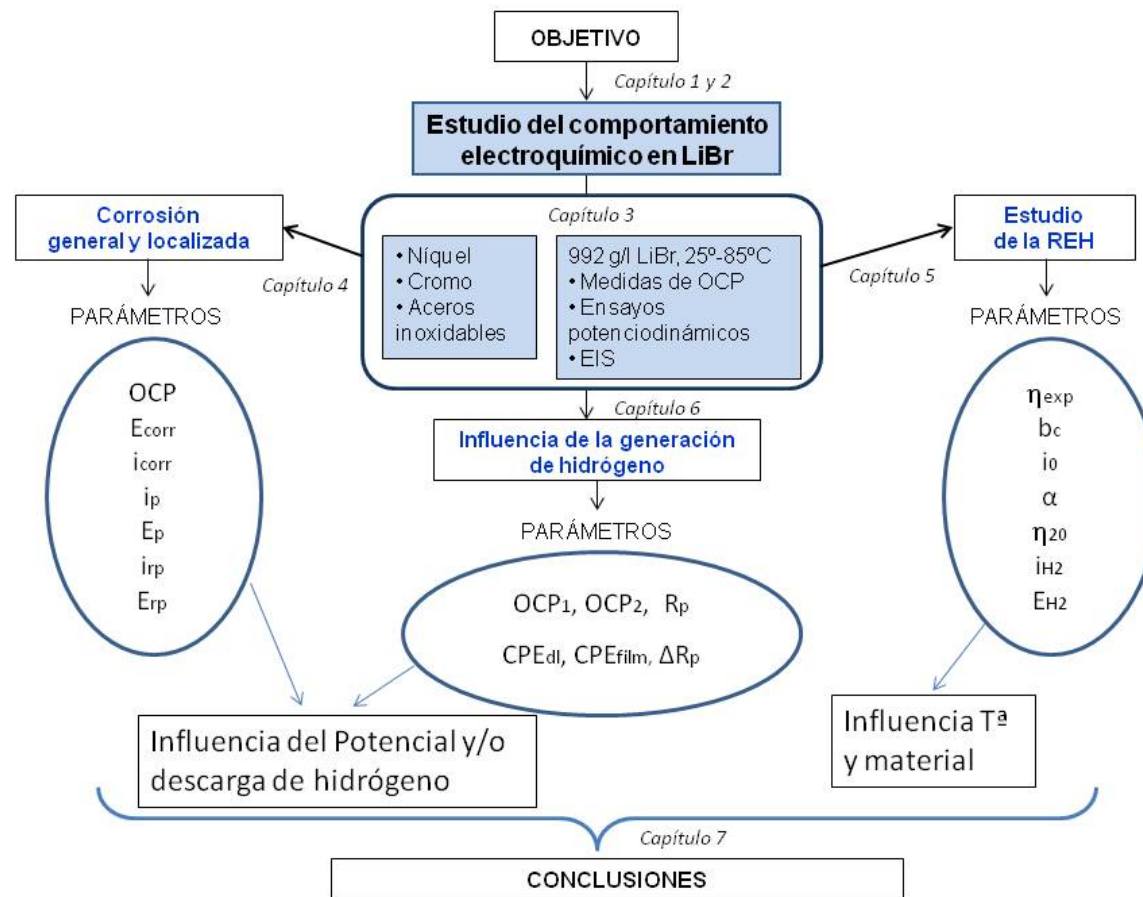


Figura 1.1. Diagrama de la estructura de la Tesis Doctoral.

CAPÍTULO 2

Introducción

2.1. SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN

El sistema de refrigeración por absorción es un medio de producir frío que, al igual que en el sistema de refrigeración por compresión, aprovecha que ciertas sustancias absorben calor al cambiar de estado líquido a gaseoso. Así como en el sistema de compresión el ciclo se lleva a cabo mediante un compresor, en el caso de la absorción, el ciclo se basa físicamente en la capacidad que tienen algunas sustancias, como el bromuro de litio, de absorber otra sustancia, tal como el agua, en fase de vapor.

Los refrigerantes utilizados tradicionalmente en los sistemas por compresión pertenecían al grupo de los clorofluorocarbonados (CFCs), responsables de la destrucción de la capa de ozono y del efecto invernadero. A partir de las decisiones adoptadas por los países firmantes del Protocolo de Montreal (1987) [1] y, diez años después del Protocolo de Kyoto (1997) [2], se dispuso el fin de la producción de clorofluorocarburos totalmente halogenados y de sus sustitutos. Por ello se considera como alternativa a los sistemas de refrigeración por compresión mecánica una tecnología de refrigeración distinta: las máquinas de absorción.

El rendimiento de la refrigeración por absorción, medido por el COP (coefficient of performance, en la normativa española, por el CoDeRE, Coeficiente De Rendimiento Energético), es menor que en el método por compresión (entre 0,8 y 1,2 frente a 3 y 5,5 respectivamente) si bien es cierto que el COP obtenido mediante compresión tiene en cuenta la energía eléctrica invertida en el compresor, que no es energía primaria en sí [3]. En cambio en un sistema de absorción la energía utilizada para el cálculo del COP es el calor aportado al generador, que sí es una energía primaria evaluable. Por tanto no se pueden comparar el COP de compresión y de absorción (es mejor y más útil compararlos a través del segundo principio de la termodinámica, para valorizar la calidad de la energía utilizada). Las máquinas de absorción están pensadas como sistemas que permiten la conversión de energía en forma de calor entre diferentes niveles térmicos y por esta razón ayudan a aumentar la eficiencia energética y el aprovechamiento de energías residuales, renovables o simplemente más limpias.

Las parejas de fluidos refrigerante/absorbente utilizados en las máquinas de absorción actuales son de dos tipos: agua/bromuro de litio ($H_2O/LiBr$) en solución acuosa y amoníaco/agua (NH_3/H_2O). En las máquinas $H_2O/LiBr$, el agua puede utilizarse como fluido refrigerante porque se mantiene a muy baja presión (absoluta), de apenas algunos kPa (1 kPa = 10 mbares absolutos). El agua es un excelente fluido refrigerante debido a sus características físicas. Así, para una misma potencia de frío, hay diez veces menos fluido refrigerante en circulación en

una máquina que utiliza el agua como fluido refrigerante que una máquina que utiliza del R22 (HCFC).

Normalmente se utiliza el sistema H₂O/LiBr en aplicaciones de aire acondicionado y para temperaturas superiores a 0°C. Sin embargo, para aplicaciones que requieren alcanzar temperaturas inferiores a 0 °C no puede utilizarse este par, ya que el sistema no puede enfriar a temperaturas menores del punto de congelación del agua. En estos casos se utiliza el par NH₃/ H₂O, actuando el amoníaco como refrigerante, ya que con éste se consiguen temperaturas de hasta -60°C [4].

En cuanto al sistema H₂O/LiBr hay que decir que el LiBr es una sal higroscópica con una gran tendencia a absorber agua (reacción exotérmica) y cuya solubilidad y presión de vapor permiten un enfriamiento del agua para el rango de temperaturas comúnmente requerido de 4 °C – 10 °C. Además el LiBr no es volátil, ni venenoso ni inflamable, y es muy fácil de separar del agua. Por otro lado, el agua es un refrigerante óptimo por su alta energía de evaporación (2500 kJ/kg).

2.1.1. Principios de funcionamiento de las máquinas de absorción

Los principios básicos de la refrigeración por absorción son dos. Por una parte está el hecho de que cuando las disoluciones de una sal higroscópica (con fuerte tendencia a absorber agua, como es el LiBr) se ponen en contacto con agua en un recipiente cerrado absorberán vapor de agua, creando así un vacío. Por otro lado cuando el agua se expone a un vacío una parte se vaporiza, enfriándose el líquido restante [5].

En la Figura 2.1 se muestra un esquema simplificado en el que aparecen los componentes principales de una máquina de absorción de simple efecto: el generador, el condensador, el evaporador, el absorbedor, el intercambiador de calor y la bomba de la disolución. La función de cada una de estas unidades se explica con detalle a continuación:

En la parte del *evaporador* del recipiente refrigerador cerrado, el agua líquida es pulverizada por encima de un conjunto de tubos en presencia de vacío inducido por el *absorbedor*. Una parte del agua se evapora enfriando el líquido restante. Una corriente de agua secundaria, circulando por el interior de los tubos, es también enfriada; la corriente resultante es el producto primario de la unidad, agua enfriada.

Una disolución de bromuro de litio concentrada se pulveriza en la parte del *absorbedor* del recipiente. Aquí, el vapor de agua es absorbido por la disolución de sal, de este modo, reduciendo la presión en el recipiente refrigerador y formándose mayor cantidad de vapor de agua en el evaporador. El calor liberado por la reacción de absorción ligeramente exotérmica se recoge por un dispositivo de enfriamiento secundario (aunque el agua de refrigeración secundaria procede normalmente de una torre de refrigeración, puede originarse desde muchas fuentes).

El bromuro de litio diluido se bombea desde la parte inferior del *absorbedor* al *intercambiador de calor*, donde la disolución es calentada mediante una disolución de bromuro de litio caliente (concentrada) que sale del generador. La operación de este intercambiador de calor aumenta la eficacia energética de los refrigeradores por absorción.

En el *generador*, el bromuro de litio diluido que sale del intercambiador de calor se destila mediante la aplicación de una fuente de calor externa (por ejemplo, solar, vapor o gas natural). El agua se evapora y el vapor resultante se dirige sobrecalentado al condensador. La disolución de bromuro de litio reconcentrada sale por la parte inferior del generador y fluye por el intercambiador de calor de vuelta al *absorbedor*.

El vapor de agua procedente del generador es condensado y enfriado en el *condensador*. Este agua fluye por gravedad de vuelta al evaporador y el agua de refrigeración secundaria que ha salido del *absorbedor* se utiliza para enfriar el condensador.

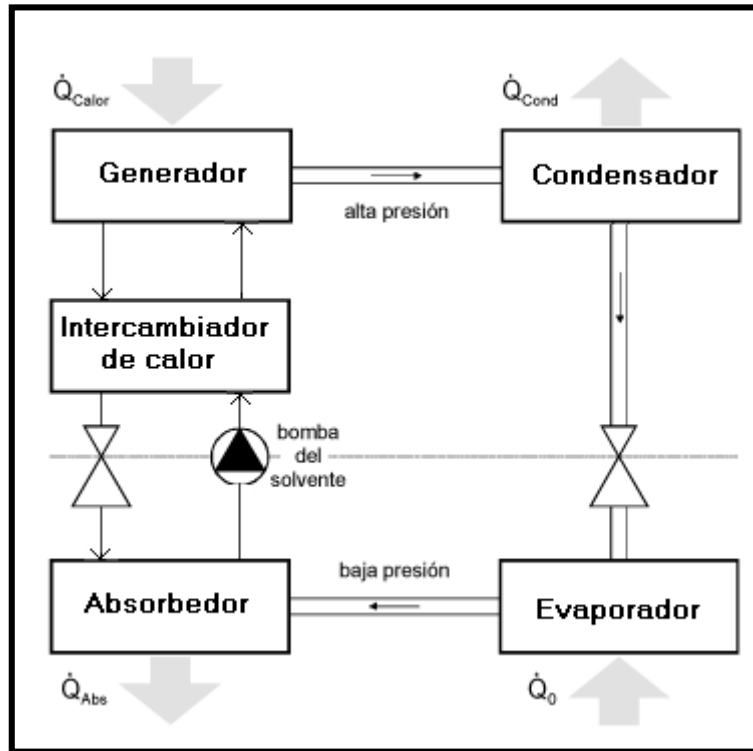


Figura 2.1. Máquina de absorción de simple efecto.

2.2. DEFINICIÓN DE CORROSIÓN

La corrosión se define como el deterioro de un material como consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica (oxidación), la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. La American Society for Testing and Materials en su norma ASTM G15-04 [6], define la corrosión como la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su medio, que produce un deterioro del material y de sus

propiedades. Los daños causados por medios físicos no se denominan usualmente corrosión, sino erosión, abrasión o desgaste.

El estudio de la corrosión en la presente Tesis Doctoral trata de la corrosión electroquímica, ya que se produce cuando un material metálico se halla en contacto con medios que presentan conductividad electrolítica, de ahí que la presencia de moléculas de agua sobre la superficie sea la condición necesaria para que ocurra corrosión electroquímica.

La importancia de los estudios de corrosión se pone en relevancia desde un punto de vista económico, como la posibilidad de reducción de las pérdidas de material que se producen por el desgaste progresivo o rotura repentina de tuberías, recipientes, componentes metálicos de máquinas, cascos de buques, estructuras marinas, etc, y desde un punto de vista de conservación de los recursos naturales, en el caso de los metales cuya reserva mundial es limitada, en que supone reducir pérdidas de reservas de energía y agua que acompañan a la producción y montaje de las estructuras metálicas.

Entre los distintos tipos de corrosión según la morfología de ataque se encuentra la corrosión por picadura o corrosión generalizada entre otros. Determinados materiales, generalmente aleaciones pasivables de elevada resistencia a la corrosión, son susceptibles de presentar corrosión por picadura en medios con presencia de determinados aniones en el electrolito, fundamentalmente haluros (Cl^- , F^- , I^- y Br^-) [7,8]. Precisamente por esta razón a estos aniones se les conoce como agresivos. En esta Tesis Doctoral se estudia la corrosión de metales pasivables en disoluciones de bromuro de litio, por lo que se dan las condiciones indicadas para observar procesos de corrosión por picadura.

El fenómeno de corrosión por picadura o "pitting" constituye el caso límite en cuanto a la localización del fenómeno de corrosión. El ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta [9-11]. En ocasiones la zona afectada no constituye más allá del 1 % de la superficie libre. Sin embargo, en general, el ataque profundiza con mucha mayor rapidez que en el caso de procesos de corrosión uniforme. La pérdida de material es pequeña debido a lo

reducido de la superficie afectada, pero los inconvenientes que puede causar a menudo son importantes. Otra posibilidad es que la picadura no profundice en el material y de lugar a una corrosión generalizada, donde el ataque se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica y por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos, provocando una disminución del espesor del metal y una reducción de sus propiedades mecánicas [12,13].

En el mecanismo de progresión de una picadura, generalmente se considera que la activación de una picadura necesita un cierto valor mínimo de velocidad de disolución en su interior que depende del potencial. Así pues, incrementando el potencial se pueden activar más lugares de inicio de picaduras y así causar un incremento en la velocidad de inicio del proceso de picadura. Cuanto mayor es el potencial de picadura más resistente es el material a este tipo de ataque. El potencial de picadura se define como el potencial en el cual se alcanza una densidad de corriente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [14].

2.2.1. Corrosión en las Máquinas de Absorción

A pesar de que el bromuro de litio posee propiedades termofísicas favorables (elevada solubilidad en agua, buena estabilidad térmica y viscosidad adecuada), las disoluciones de bromuro de litio pueden causar serios problemas de corrosión sobre los materiales estructurales de los componentes que constituyen las máquinas de absorción. Por tanto, el principal problema en las máquinas de absorción de bromuro de litio es la corrosión que sufren sus componentes metálicos. La corrosión en estas máquinas conlleva pérdidas de eficiencia, mayores necesidades de mantenimiento y en definitiva, disminución de su vida útil. Como es natural todos estos problemas suponen unas pérdidas económicas elevadas. Sin embargo el hecho de que actualmente las máquinas de absorción sean la mejor alternativa para los sistemas de compresión mecánica que trabajan con CFCs, ha propiciado un importante aumento de la investigación en el campo de la prevención de la corrosión en las máquinas de absorción, tanto

por lo que respecta al desarrollo de inhibidores de la corrosión utilizados en las disoluciones de LiBr [15-18], como en el estudio de nuevos materiales de construcción de estos equipos que sean más resistentes [19,20].

Existe además un problema añadido a considerar como es el hecho de que estas máquinas estén construidas con metales distintos conectados eléctricamente. De este modo en las zonas de unión de éstos se forman pares galvánicos que pueden acelerar los procesos de corrosión. Esta situación hace que todavía sea más difícil la elección de un inhibidor adecuado, ya que uno puede ser efectivo sobre un determinado material pero muy dañino sobre otro con el que esté en contacto eléctrico.

Se está ante un problema muy complejo, ya que se trata por un lado con un medio, solución salina muy conductora eléctricamente, que mantiene conectados muchos metales distintos en la máquina y da lugar adicionalmente a una corrosión galvánica. Para agravar más el problema, los metales están en contacto con solución a diferentes concentraciones y temperaturas. Un estudio en profundidad del comportamiento individual de un conjunto de materiales viables en su aplicación a las máquinas de absorción, tal y como el que se pretende llevar a cabo en una parte de la presente Tesis Doctoral, es imprescindible para un diseño adecuado de estos sistemas así como para optimizar su funcionamiento. Por otro lado, asociado al problema de corrosión se encuentra la reducción del medio en las zonas catódicas del sistema. En estas zonas existe riesgo de generación de hidrógeno que como gas poco condensable disminuye drásticamente la eficiencia de refrigeración. En esta Tesis Doctoral se pretende estudiar la generación de hidrógeno asociada a la corrosión de los materiales en la disolución de LiBr para evitar el mal funcionamiento de las máquinas de absorción.

La corrosión puede ser controlada o prevenida por distintos métodos. Las características propias de cada sistema material-medio corrosivo y los aspectos económicos son decisivos a la hora de elegir el método a utilizar en cada situación concreta. Se puede actuar:

- Sobre los materiales: El uso de aceros inoxidable o titanio, es decir, materiales más nobles y resistentes a la corrosión, o el uso de materiales menos nobles junto a tratamientos previos de pasivación de las superficies.
- Sobre la disolución: El uso de sustancias inhibidoras, que reducen la velocidad de corrosión.
- Protección electroquímica: Protección anódica y catódica
- Condiciones de diseño: Respetando una serie de reglas es posible evitar problemas de corrosión desde la etapa de diseño de un sistema.

Han sido muchos los estudios realizados para minimizar la corrosión en sistemas de refrigeración de bromuro de litio, bien empleando distintos inhibidores [15,17,18,21], cambiando las condiciones de operación [21] o bien empleando distintos materiales más resistentes a la corrosión [22,23]. En el presente estudio se realiza un estudio electroquímico de la corrosión de distintos materiales en las condiciones observadas en los equipos de refrigeración por absorción con LiBr y a su vez se estudiará la reacción de evolución de hidrógeno y su influencia sobre la corrosión de los materiales para evitar pérdidas energéticas en el funcionamiento de las máquinas.

2.3. LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO (REH).

2.3.1. Definición y mecanismos.

La reacción de evolución de hidrógeno es una reacción electroquímica ampliamente estudiada. El estudio de su mecanismo y cinética han sido tenidas en cuenta en campos como electroquímica, ciencia de materiales, corrosión y almacenamiento de energía entre otros [24-26]. Sobre todo ha sido estudiada en su aplicación a procesos de generación de hidrógeno como fuente de energía alternativa [27-32], ya que no emplea combustibles fósiles y es limpia. La REH tiene importancia tecnológica para procesos de electrólisis del agua y producción

de cloro en los que se debe minimizar la resistencia que opone un material a su evolución. En cambio, para procesos de corrosión de metales, electrodeposición o electrosíntesis, son convenientes materiales con elevado sobrepotencial que impiden la generación de hidrógeno sobre su superficie [33]. En el área de corrosión, el conocimiento de los pasos fundamentales que tienen lugar en la entrada en los metales es de vital importancia para la protección de los metales y así evitar la fragilización por hidrógeno o el craqueo inducido por hidrógeno [34,35]. Según la teoría de electrocatálisis, la actividad electrocatalítica depende del calor de adsorción del intermediario en la superficie del electrodo. Esta actividad se rige por su actividad intrínseca y su área superficial real. La actividad intrínseca depende de la densidad de puntos activos, lo que está controlado por la estructura electrónica del material. Esta estructura se puede modificar mediante aleaciones, contaminaciones y modificaciones cristalográficas. El área superficial está relacionada con la rugosidad y porosidad del material, características que se pueden modificar mediante ataque selectivo (etching), filtrados (leaching), etc.

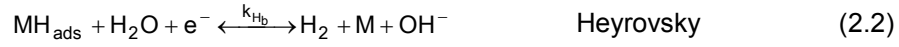
Existen dos posibilidades para mejorar la actividad de un electrodo frente a la REH, bien aumentando el área por diferentes medios, o bien aleándolo con metales para obtener aleaciones que presenten mejores características de adsorción [28]. De acuerdo con Dominguez-Crespo [36] se puede conseguir mejorar la actividad para la REH mediante aleación mecánica consiguiendo aumentar el área, disminuyendo el tamaño de grano o bien desde el punto de vista catalítico, combinar un metal activo con otros metales puros para obtener aleaciones con características de adsorción óptimas. El inconveniente es que durante este proceso de aleación mecánica el material se puede contaminar de diferentes sustancias, tales como gases adsorbidos, aditivos orgánicos, metales, etc.

El mecanismo de la REH que tiene lugar sobre un electrodo depende del pH de la disolución. En medio básico el mecanismo que se produce se rige por los pasos siguientes [29,31,37-39]:

1. Primera reacción de descarga:



2. Reacción de desorción electroquímica.



3. Reacción de recombinación

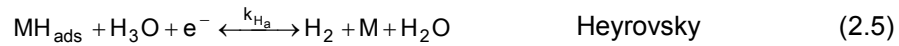


Para disoluciones ácidas, el mecanismo es muy similar al anterior [40,41], siendo:

1. Primera reacción de descarga:



2. Reacción de desorción electroquímica.



3. Reacción de recombinación



Las velocidades de las reacciones de Volmer (v_V), Heyrovsky (v_H) y Tafel (v_T), ya sea en medio ácido o básico, asumiendo la isoterma de adsorción de Langmuir para el hidrógeno adsorbido, se pueden describir como [42,43]:

$$v_V = k_V (1 - \theta_H) e^{-\beta_V \frac{F\eta}{RT}} - k_{-V} \theta_H \cdot e^{(1-\beta_V) \frac{F\eta}{RT}} \quad (2.7)$$

$$v_H = k_H \theta_H \cdot e^{-\beta_H \frac{F\eta}{RT}} - k_{-H} (1 - \theta_H) e^{(1-\beta_H) \frac{F\eta}{RT}} \quad (2.8)$$

$$v_T = k_T \theta_H^2 - k_{-V} (1 - \theta_H)^2 \quad (2.9)$$

Donde k_i son las constantes de velocidad de los pasos de Volmer, V, Heyrovsky, H, y Tafel, T, θ_H es la superficie cubierta por el hidrógeno adsorbido, β_i los coeficientes de simetría y η el sobrepotencial. La densidad de corriente Farádica viene dada por:

$$i_F = F(v_V + v_H) \quad (2.10)$$

siendo F la constante de Faraday.

Donde un valor positivo se utiliza para la corriente catódica. La variación de θ_H con el tiempo es:

$$\frac{d\theta_H}{dt} = \frac{F}{\sigma_V} (v_V - v_H) \quad (2.11)$$

donde σ_V es la carga necesaria para un recubrimiento de monocapa por hidrógeno adsorbido.

En el equilibrio se cumple que $v_V = v_H = v_T = 0$.

Según las ecuaciones de (2.9), (2.10) y (2.11) para el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, suponiendo coeficientes de simetría iguales para las 3 etapas, la relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial será:

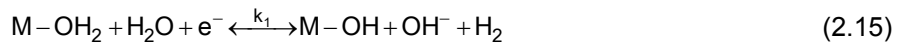
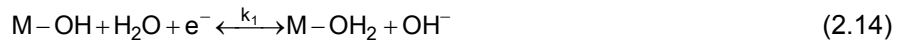
$$i = \frac{2Fk_V k_H e^{-\beta \frac{F\eta}{RT}} (1 - e^{2\frac{F\eta}{RT}})}{(k_V + k_H) + (k_{-V} + k_{-H}) e^{\frac{F\eta}{RT}}} \quad (2.12)$$

A elevados sobrepotenciales, la ecuación (2.12) se reduce a:

$$i = 2F \frac{k_V k_H}{(k_V + k_H)} e^{-\beta \frac{F\eta}{RT}} \quad (2.13)$$

Lo que indica que la densidad de corriente es directamente proporcional a la media armónica de las constantes de velocidad.

En cambio si la reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo sobre óxidos, el mecanismo es diferente al de los electrodos metálicos [44]. Se supone que procede a través de la reducción del óxido en la superficie del electrodo en medios alcalinos:



En general se acepta que la REH en electrolitos acuosos tiene lugar por vía del mecanismo de Volmer (V) seguido por el de Heyrovsky (H) o bien por el de Volmer (V) seguido por el de Tafel (T), por lo que para determinarlo, hacen falta calcular tres constantes de velocidad y dos coeficientes de simetría.

Existen diferentes variables que influyen en la REH, siendo las más importantes el material, la disolución y la temperatura de trabajo. Se han realizado numerosos estudios para aumentar la electroactividad de distintos materiales para la REH para reducir el consumo energético en la electrolisis para la generación de energía; en concreto Stojic y colaboradores [45,46] han estudiado distintas posibilidades de reducir el consumo energético, bien a base de aleaciones de distintos elementos, bien añadiendo activadores al electrolito.

En el caso de esta Tesis Doctoral, se estudiará la influencia de la composición química de los materiales de trabajo y la temperatura de la disolución de trabajo, ya que la concentración de la disolución empleada es siempre de 992 g/l de LiBr para el estudio de la REH. Al contrario que el resto de estudios encontrados acerca de la REH, aquí se pretenderá determinar el material con

mayor sobrepotencial para la REH de forma que se reduzca la posibilidad de generarse hidrógeno en el interior de la máquina de absorción.

2.3.2. Generación de hidrógeno en las máquinas de absorción.

Ya se ha mencionado en el apartado 2.2.1 como la utilización de una sal como el bromuro de litio ocasiona graves problemas de corrosión en el interior de las máquinas de absorción, no sólo por las elevadas concentraciones con las que se emplea, sino también por las altas temperaturas que se alcanzan. No obstante, la creación de mezclas más sofisticadas complica el ya de por sí complejo problema de la corrosión interna. Incluso aunque los materiales no sean atacados y degradados se establecen corrientes eléctricas que generan H_2 e inhiben el proceso de absorción. Actualmente, las máquinas comerciales utilizan dos métodos para “evitar” el problema: el uso de aceros inoxidable (como en el caso del amoníaco), que las hace muy caras o el uso de materiales menos nobles junto a tratamientos previos de pasivación de las superficies junto con el uso de sustancias inhibidoras, que reducen el ritmo de las reacciones de reducción del agua (caso del bromuro de litio). Para compensar la inevitable aparición de H_2 se usan sistemas de purga en el absorbedor que arrastran el hidrógeno hasta celdas de paladio dónde éste se combina con el hidrógeno. Estas celdas tienen el inconveniente de que periódicamente deben ser regeneradas.

En la realización de diferentes proyectos de investigación del grupo Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC) se ha observado que junto a la reacción anódica de oxidación del metal o aleación metálica en estudio se produce la reacción catódica de formación de hidrógeno [47]. Esta formación de hidrógeno viene favorecida por el aumento de temperatura que se alcanza en las partes más calientes de las máquinas de absorción tal como el generador (80-100 °C, simple efecto (SE) y 120-160 °C, doble efecto (DE)). La formación de hidrógeno es un problema fundamental en el funcionamiento de las máquinas de absorción ya que estas trabajan a vacío. La generación de hidrógeno rompe dicho vacío y la eficiencia térmica de las máquinas disminuye llegando incluso a dejar de

funcionar. Especialmente en las máquinas de doble efecto, ya que en ellas las condiciones son más agresivas. Existen estudios realizados de cómo la presencia de gases no condensables como el hidrógeno en absorbedores de LiBr/H₂O reducen el coeficiente de rendimiento energético [48,49]. Por otro lado, diversos estudios relacionan un aumento en la velocidad de corrosión de los metales, cambios en la estructura de las películas pasivas y aumentos de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras debido a la presencia de hidrógeno, como producto de procesos electroquímicos como la reacción catódica asociada a la corrosión [50-52].

La alta temperatura y concentración de LiBr con la que operan estas máquinas hace necesario el estudio de aleaciones especiales que resistan esas condiciones tan agresivas minimizando la corrosión galvánica que se produce entre las diferentes partes que componen la máquina y la necesidad de estudiar, para minimizar, la evolución de hidrógeno que se produce debido a las reacciones catódicas de la corrosión galvánica.

2.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Council Decision of 14 October 1988 concerning the conclusion of the *Vienna Convention for the protection of the ozone layer and the Montreal Protocol* on substances that deplete the ozone layer, Official Journal L 297, p. 8-28. (1988).
- [2] <http://unfccc.int>, website of United Nations Framework Convention on Climate Change. 2010.
- [3] www.ecoiuris.com. 2005.
- [4] M. Blasco Tamarit, Estudio de la corrosión en soldaduras de aceros inoxidables y titanio en máquinas de absorción de bromuro de litio mediante técnicas electroquímicas y análisis digital de imagen, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 2006
- [5] V. M. Soto, Transferencia de calor y masa en absorbedores de tubos horizontales que trabajan con la mezcla LiBr-H₂O. Universidad Politécnica de Valencia, 2002.
- [6] ASTM International, ASTM G-15. Standard Terminology relating to Corrosion and Corrosion Testing, 1993
- [7] M.Kaneko, H.S.Isaacs, Pitting of stainless steel in bromide, chloride and bromide/chloride solutions, *Corrosion Sci.* 42 (2000) 67-78.
- [8] C.Pallotta, N.De Cristofano, R.C.Salvarezza, A.J.Arvia, The influence of temperature and the role of chromium in the passive layer in relation to pitting corrosion of 316 stainless steel in NaCl solution, *Electrochim. Acta.* 31 (1986) 1265-1270.
- [9] Otero Huerta, E., *Corrosión y degradación de materiales*, Síntesis. 1997.

- [10] Dieter Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, EPFL Press. 2007.
- [11] Sedriks, J. A., Corrosion of Stainless Steels, John Wiley & Sons, 1979.
- [12] D.A.Jones, Principles and prevention of corrosion, Macmillian Publishing, Nueva York, 1992.
- [13] P.Marcus, V.Maurice, H.H.Strehblow, Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, Corrosion Sci. 50 (2008) 2698-2704.
- [14] M.Kaneko, H.S.Isaacs, Pitting of stainless steel in bromide, chloride and bromide/chloride solutions, Corrosion Sci. 42 (2000) 67-78.
- [15] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, The effect of chromate in the corrosion behavior of duplex stainless steel in LiBr solutions, Corrosion Sci. 48 (2006) 4127-4151.
- [16] E.A.Abd El Meguid, N.K.Awad, Electrochemical pitting corrosion behaviour of [alpha]-brass in LiBr containing solutions, Corrosion Sci. 51 (2009) 1134-1139.
- [17] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution, Electrochim. Acta. 50 (2004) 957-966.
- [18] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques, Corrosion Sci. 49 (2007) 3200-3225.
- [19] S.Jiangzhou, R.Z.Wang, Experimental research on characteristics of corrosion-resisting nickel alloy tube used in triple-effect LiBr/H₂O absorption chiller, Appl. Therm. Eng. 21 (2001) 1161-1173.

- [20] E.Blasco-Tamarit, A.Igual-Muñoz, J.García Antón, D.García-García, Effect of aqueous LiBr solutions on the corrosion resistance and galvanic corrosion of an austenitic stainless steel in its welded and non-welded condition, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 863-886.
- [21] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Effects of solution temperature on localized corrosion of high nickel content stainless steels and nickel in chromated LiBr solution, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 3349-3374.
- [22] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Corrosion behavior of austenitic and duplex stainless steel weldings in aqueous lithium bromide solution, *Corrosion.* 60 (2004) 982-995.
- [23] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Corrosion behavior and galvanic coupling of stainless steels, titanium, and Alloy 33 in lithium bromide solutions, *Corrosion.* 59 (2003) 606-615.
- [24] Y.F.Cheng, L.Niu, Application of electrochemical techniques in investigation of the role of hydrogen in near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3425-3434.
- [25] Q.Yang, J.L.Luo, The hydrogen-enhanced effects of chloride ions on the passivity of type 304 stainless steel, *Electrochim. Acta* . 45 (2000) 3927-3937.
- [26] G.Brisard, N.Bertrand, P.N.Ross, N.M.Markovic, Oxygen reduction and hydrogen evolution-oxidation reactions on Cu(hkl) surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 480 (2000) 219-224.
- [27] R.Z.Shervedani, A.Lasia, Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-P Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 511-519.
- [28] J.M.Jaksic, M.V.Vojnovic, A.Lasia, Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes, *Electrochim. Acta* . 45 (2000) 4151-4158.

- [29] L.Birry, A.Lasia, Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 735-749.
- [30] N.Krstajic, M.Popovic, B.Grgur, M.Vojnovic, D.Sepa, On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution - Part I. The mechanism, *J. Electroanal. Chem.* 512 (2001) 16-26.
- [31] E.Potvin, A.Lasia, H.Menard, L.Brossard, Study of the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Phosphate-Bonded Composite Nickel Electrodes by the Open-Circuit Potential Decay Method, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 900-905.
- [32] W.Hu, Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy.* 25 (2000) 111-118.
- [33] A.Krolikowski, A.Wiecko, Impedance studies of hydrogen evolution on Ni-P alloys, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2065-2069.
- [34] I.Ffis-Kabulska, J.Flis, T.Zakroczymski, Promotion of hydrogen entry into iron from NaOH solution by iron-oxygen species, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7158-7165.
- [35] M.Castellote, J.Fullea, P.G.de Viedma, C.Andrade, C.Alonso, I.Llorente, X.Turrillas, J.Campo, J.S.Schweitzer, T.Spillane, R.A.Livingston, C.Rolfs, H.W.Becker, Hydrogen embrittlement of high-strength steel submitted to slow strain rate testing studied by nuclear resonance reaction analysis and neutron diffraction, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms.* 259 (2007) 975-983.
- [36] M.A.Dominguez-Crespo, M.Plata-Torres, A.M.Torres-Huerta, I.A.Ortiz-Rodriguez, C.Ramirez-Rodriguez, E.M.Arce-Estrada, Influence of Fe contamination and temperature on mechanically alloyed Co-Ni-Mo electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline water, *Mater. Charact.* 56 (2006) 138-146.

- [37] F.Rosalbino, G.Borzzone, E.Arigelini, R.Raggio, Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3939-3944.
- [38] F.Rosalbino, S.Delsante, G.Borzzone, E.Angelini, Correlation of microstructure and catalytic activity of crystalline Ni-Co-Y alloy electrode for the hydrogen evolution reaction in alkaline solution, *J. Alloy. Compd.* 429 (2007) 270-275.
- [39] L.L.Chen, A.Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3321-3328.
- [40] N.R.Elezovic, V.D.Jovic, N.V.Krstajic, Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe-Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5594-5601.
- [41] S.Martinez, M.Metikos-Hukovic, L.Valek, Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni-15Mo cathodes for the HER in acid solutions: Synergistic electronic effect, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 245 (2006) 114-121.
- [42] A.Lasia, A.Rami, Kinetics of Hydrogen Evolution on Nickel Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 123-141.
- [43] Y.Choquette, L.Brossard, A.Lasia, H.Menard, Investigation of Hydrogen Evolution on Raney-Nickel Composite-Coated Electrodes, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1251-1256.
- [44] B.Losiewicz, A.Budniok, E.Rowinski, E.Lagiewka, A.Lasia, The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes, *Int. J. Hydrog. Energy.* 29 (2004) 145-157.

- [45] M.P.M.Kaninski, A.D.Maksic, D.L.Stojic, S.S.Miljanic, Ionic activators in the electrolytic production of hydrogen - cost reduction-analysis of the cathode, *J. Power Sources*. 131 (2004) 107-111.
- [46] M.P.M.Kaninski, D.L.Stojic, D.P.Saponjic, N.I.Potkonjak, S.S.Miljanic, Comparison of different electrode materials - Energy requirements in the electrolytic hydrogen evolution process, *J. Power Sources*. 157 (2006) 758-764.
- [47] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, S.L.Nuevalos, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Corrosion studies of austenitic and duplex stainless steels in aqueous lithium bromide solution at different temperatures, *Corrosion Sci.* 46 (2004) 2955-2974.
- [48] G.A.Florides, S.A.Kalogirou, S.A.Tassou, L.C.Wrobel, Design and construction of a LiBr-water absorption machine, *Energy Conv. Manag.* 44 (2003) 2483-2508.
- [49] H.M.Sabir, I.W.Eames, K.O.Suen, The effect of non-condensable gases on the performance of film absorbers in vapour absorption systems, *Appl. Therm. Eng.* 19 (1999) 531-541.
- [50] J.G.Yu, J.L.Luo, P.R.Norton, Effects of hydrogen on the electronic properties and stability of the passive films on iron, *Appl. Surf. Sci.* 177 (2001) 129-138.
- [51] M.Z.Yang, J.L.Luo, Q.Yang, L.J.Qiao, Z.Q.Qin, P.R.Norton, Effects of hydrogen on semiconductivity of passive films and corrosion behavior of 310 stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2107-2112.
- [52] Q.Yang, L.J.Qiao, S.Chiovelli, J.L.Luo, Critical hydrogen charging conditions for martensite transformation and surface cracking in type 304 stainless steel, *Scr. Mater.* 40 (1999) 1209-1214.

CAPÍTULO 3

Técnicas electroquímicas y condiciones de trabajo

3.1. MATERIALES DE TRABAJO

Para la realización de la presente Tesis Doctoral se han empleado cuatro materiales de trabajo: níquel (UNS N02205), cromo (CAS 7440-47-3), un acero inoxidable austenítico (UNS N08031), que se nombrará como Alloy 31, y un acero inoxidable duplex (EN 1.4462), que se nombrará como Alloy 900. La Tabla 3.1 muestra la composición química en porcentaje en peso de cada uno de los materiales.

Tabla 3.1. Composición química (% peso) de los materiales de trabajo.

Elemento de aleación	UNS N02205	UNS N08031	EN 1.4462	CAS 7440-47-3
	Níquel	Alloy 31	Alloy 900	Cromo
Ni	99.65	31.85	4.85	-
Cr	-	26.75	22.34	99.00
Mo	-	6.60	2.69	-
Mn	0.10	1.50	1.60	-
Si	0.08	0.10	0.35	-
Cu	0.01	1.21	0.13	-
C	0.01	0.01	0.03	-
Fe	0.02	31.43	67.79	-
N	-	0.19	0.17	-
Ti	0.02	-	0.01	-

De acuerdo con la Tabla 3.1 se dispone de materiales en los que la composición química varía en níquel del 99.65 % en peso en el caso del níquel puro hasta una composición del 4.85 % en el Alloy 900 y en cuanto a la composición en cromo del 99.99 % en peso en el cromo puro al 22.34 % en el Alloy 900.

- UNS N02205 (Níquel): se ha seleccionado como material de referencia dado que industrialmente se emplea para la generación de hidrógeno en la electrólisis del agua [1]. A su vez servirá como referencia en la composición de los dos aceros inoxidables, observando las consecuencias que tiene su aleación en los aceros, ya que es junto con el molibdeno y cromo uno de los elementos añadidos a los aceros inoxidables para mejorar la resistencia a la corrosión [2]. El níquel presenta alta resistencia a la corrosión en medios reductores, y en medios oxidantes se facilita la formación de una capa pasiva formada por óxidos de níquel resistentes a la corrosión. El níquel es un elemento gammágeno que actúa aumentando el campo de estabilidad de la austenita, y disminuyendo la zona de

existencia de la fase alfa. La cantidad de níquel necesaria para obtener una estructura austenítica a temperatura ambiente depende del contenido en carbono del acero, que es también un elemento gammágeno, siendo menor cuanto mayor es el contenido en carbono. El níquel ha sido suministrado por Thyssen-Krupp VDM. En cuanto a su estabilidad termodinámica, es un material muy activo, aunque es capaz de formar películas de óxido sobre su superficie y puede pasivarse debido a la naturaleza protectora de dichos óxidos [3,4].

- CAS 7440-47-3 (Cromo): es uno de los elementos clave en los aceros inoxidable [5-7], ya que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable es debida principalmente a la formación de una capa superficial de óxido de cromo muy fina que impide que el ataque y la corrosión de los aceros penetre del exterior hacia el interior [8]. Por ello se va a estudiar de forma independiente. Es un elemento alfégeno, por tanto aumenta el campo de existencia del hierro alfa (α) o ferrita y disminuye el campo de existencia del hierro gamma (γ) o austenita. Se pueden considerar dos tipos de aceros inoxidable al cromo: *aceros martensíticos* y *aceros ferríticos*. El cromo ha sido suministrado por Goodfellow.

Cuando los aceros contienen tanto níquel como cromo, se oponen las acciones alfégena del cromo y gammágena del níquel. Si el contenido en níquel es del 8% o superior, la zona mixta alfa+gamma no subsiste más que a temperaturas muy altas y con contenidos muy bajos en carbono. El campo de existencia de la austenita es, en cambio, muy amplio y se encuentra estabilizado no solo por el níquel, sino también por la presencia de carbono disuelto. Esta estructura persiste a temperatura ambiente, dando lugar a los aceros austeníticos.

Por lo que respecta a la selección de los aceros estudiados en esta Tesis Doctoral, ambas aleaciones se consideran como posibles sustitutas de los aceros inoxidable austeníticos clásicos en aquellas zonas de las máquinas de absorción de LiBr donde las condiciones de temperatura y concentración sean tan severas que se necesiten materiales altamente resistentes como el Alloy 31 [9] o el Alloy 900 [10,11].

- UNS N08031 (Alloy 31): es una aleación austenítica altamente aleada, también llamada superaustenítica. Esta aleación, Nicrofer 3127 hMo-Alloy 31, ha sido suministrada por la empresa Thyssen-Krupp VDM, la cual la clasifica dentro de su gama de productos como aleación altamente resistente a la corrosión. Esta aleación está particularmente indicada para aplicaciones en la industria química y petroquímica. Se caracteriza por su excelente resistencia a la corrosión en medio haluro, en ácido fosfórico, y por su facilidad de fabricación y soldadura.

- EN 1.4462 (Alloy 900): el acero inoxidable duplex, presenta características óptimas para ser utilizada como material base en soldaduras mediante técnica Tungsten Inert Gas (TIG). Esta aleación ha sido suministrada por la empresa ROLDAN S.A., perteneciente al grupo ACERINOX S.A., es un acero duplex altamente aleado.

3.1.1. Diseño y preparación superficial de los electrodos de trabajo.

Las probetas de cada uno de los electrodos de trabajo son barras macizas de 50 mm de largo y 8 mm de diámetro (Figura 3.1). Para la realización de cada uno de los ensayos electroquímicos, los electrodos se recubren con cinta de teflón, dejando un área de trabajo de 0.5 cm² en contacto con la disolución. La Figura 3.2 muestra un esquema de electrodo de trabajo.

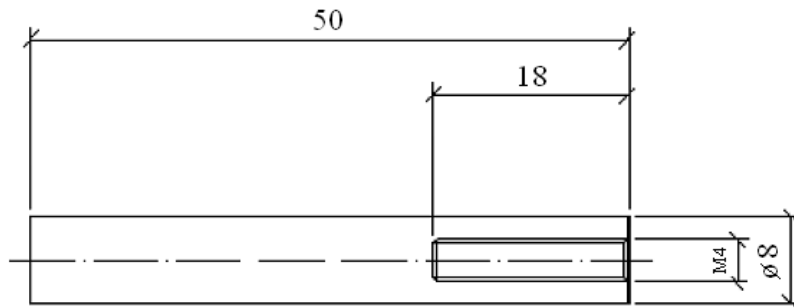


Figura 3.1. Esquema de los electrodos de trabajo (medidas en mm).



Figura 3.2. Imagen de un electrodo de trabajo.

Para la preparación superficial de los electrodos de trabajo antes de realizar los ensayos electroquímicos se sigue la norma ASTM-G5 [12]. Según esta norma los electrodos se someten a un esmerilado húmedo con lija de papel esmeril de carburo de silicio grado 500 para eliminar los defectos más groseros, como son poros, picaduras, etc, seguido de un desbastado húmedo con lija de SiC grado 1000 para eliminar las rayas profundas que ha dejado la lija anterior. A continuación, y para conseguir un acabado perfecto, se lija con papel esmeril de SiC grado 4000, con lo que se consigue una superficie prácticamente pulida (casi espejo), brillante y sin apenas rayas. Al pasar de una lija a la siguiente de menor tamaño de grano el electrodo de trabajo se lava con agua a fin de eliminar las partículas que hayan podido quedar de la etapa anterior y se gira 90° de forma que las rayas de la etapa anterior sean eliminadas. Estas operaciones de preparación superficial de los electrodos se han realizado en una pulidora-desbastadora de plato giratorio *Struers LaboPol-21* que trabaja a una velocidad de 300 r.p.m. Seguidamente, una vez terminado el lijado, se procederá al lavado de la superficie transversal con agua destilada, secándose finalmente con aire.

3.2. DISOLUCIÓN DE TRABAJO

Las medidas electroquímicas se han llevado a cabo en una disolución de bromuro de litio de 992 g/l a partir de LiBr de pureza 98 % en peso, de PANREAC. La temperatura de la disolución de trabajo variará entre 25 y 75 °C. Antes de realizar cada uno de los ensayos electroquímicos, la disolución de trabajo se desoxigena con nitrógeno 5.0, lo que equivale a una pureza del 99.999 %, para evitar la presencia de oxígeno.

3.3. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.

Para la realización de los ensayos electroquímicos se han empleado dos tipos distintos de celdas electroquímicas que han sido diseñadas, puestas a punto y patentadas por el grupo de investigación de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC) del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia [13,14]. En función del tipo de ensayo que se quiera realizar se empleará una u otra, como se explicará en cada caso. Junto con las celdas electroquímicas y el dispositivo de captación de imágenes que a continuación se detallan en cada uno de los apartados 3.3.1 y 3.3.2 respectivamente, se han empleado dos tipos distintos de potencióstatos:

- Potencióstato Solartron 1287
- Potencióstato Autolab 302 N.

Ambos potencióstatos se han utilizado con su configuración clásica de tres electrodos. Como electrodo de referencia se ha empleado un electrodo de Ag/AgCl con disolución de KCl 3M. Todos los potenciales están referidos a este electrodo de referencia (205 mV frente al electrodo de hidrógeno estándar, SHE) y como electrodo auxiliar se utiliza un electrodo de platino. En la Figura 3.3 se observan los electrodos auxiliar y de referencia (a) y la disposición del electrodo de trabajo (b). El electrodo de trabajo es roscado a una varilla teflonada de su mismo diámetro para presentar una buena sujeción a la celda (Figura 3.3b).

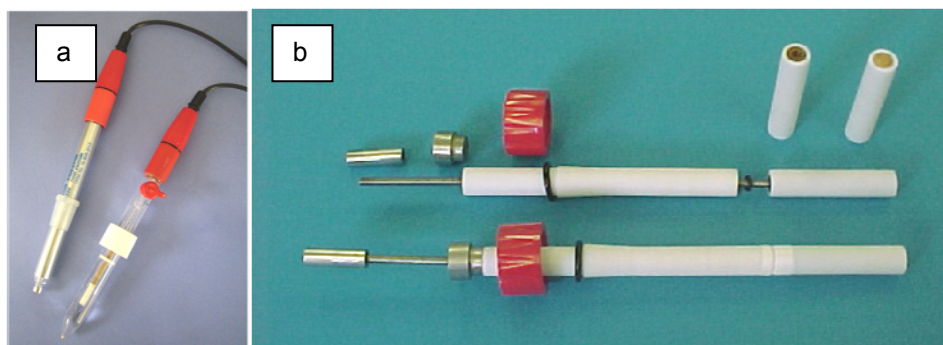


Figura 3.3. Electrodo auxiliar y de referencia (a) y componentes para la disposición del electrodo de trabajo en el interior de la celda electroquímica (b).

3.3.1. Celda electroquímica horizontal de tres electrodos y dispositivo de captación de imágenes, Patentes P-200002526 y P-200002525.

Consiste en una celda electroquímica de tipo horizontal [13] que hace posible la captación de las imágenes correspondientes a la superficie activa del electrodo simultáneamente a la toma de señal de intensidad y de potencial. En las siguientes figuras aparece un esquema del dispositivo electro-óptico experimental patentado [13,15] (Figura 3.4), así como una fotografía real en la que se puede observar la celda electroquímica horizontal y la cámara con la que se captan las imágenes de lo que sucede sobre la superficie del electrodo (Figura 3.5).

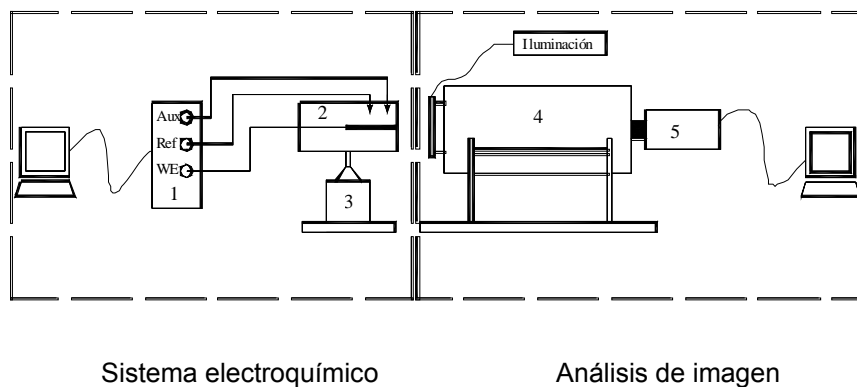


Figura 3.4. Diagrama del dispositivo para la captación de la imagen de los electrodos ensayados en tiempo real, simultáneamente a la adquisición de datos electroquímicos.

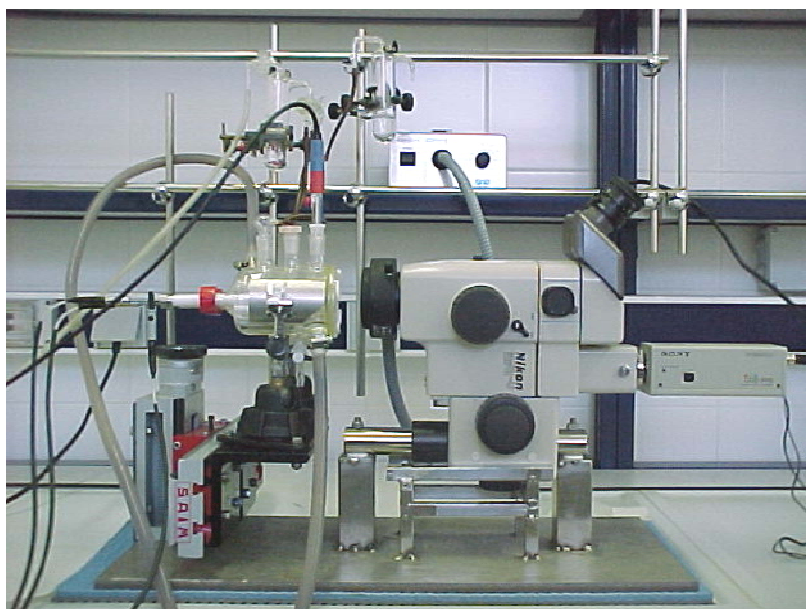


Figura 3.5. Vista general del dispositivo electro-óptico para la realización de ensayos electroquímicos simultáneamente a la captación de imágenes de los electrodos.

La Figura 3.4 consta de un potencióstato (1), una celda electroquímica de tres electrodos (2), el dispositivo de sujeción y movilidad en coordenadas XY de la celda (3) y el dispositivo de captación de imágenes (4 y 5).

3.3.2. Celda electroquímica de generación de gases para el análisis de procesos electroquímicos. Patente P-200803389.

Esta patente consiste en una celda electroquímica, denominada “Celda electroquímica de generación de gases para el análisis de procesos electroquímicos” (Patente P-200803389), que tiene las siguientes características:

- Es una celda de tres electrodos.
- Permite medir el volumen de los gases generados tanto en ánodo como en cátodo.
- Permite controlar la temperatura de la celda mediante una camisa termostataada.
- Visualizar en tiempo real la superficie de los electrodos sobre los que se realizan los ensayos electroquímicos.

La Figura 3.6 presenta una foto de la celda electroquímica (a), el dispositivo electro-óptico experimental (b) y un esquema de la celda con cada una de sus partes (c).

La celda electroquímica empleada corresponde a la Figura 3.6 (a y c). En esta celda el electrodo de trabajo (1), el electrodo de referencia (2) y el electrodo auxiliar (3) se introducen por la parte posterior de la celda. De este modo, la superficie de ensayo donde tienen lugar los fenómenos electroquímicos es nítidamente visualizada por el extremo opuesto de la celda. En esta Tesis Doctoral los ensayos electroquímicos que se controlan gracias a esta celda electroquímica consisten en fenómenos de corrosión y la generación del hidrógeno, aunque esta celda permite realizar distintos ensayos electroquímicos, como electrodeposiciones, ensayos donde se pretenda cuantificar la cantidad de gases generados, como en la electrólisis, etc. Como se observa en la Figura 3.3b, el

electrodo de trabajo es roscado a una varilla teflonada del mismo diámetro para presentar una buena sujeción a la celda. Por encima del electrodo de trabajo y auxiliar se sitúa una bureta para poder medir el volumen de los gases generados (4). La celda queda termostataada por medio de una camisa coaxial (5), de modo que conectándola a un baño refrigerante se controla su temperatura. Al igual que en el caso de la otra celda electroquímica, dado que el rango de temperaturas estudiado está entre 25 y 75 °C, se puede utilizar agua destilada como fluido refrigerante.

Junto con la celda electroquímica se ha utilizado un dispositivo electro-óptico similar al descrito anteriormente, para la captación de la imagen de los electrodos en tiempo real simultáneamente a la adquisición de datos electroquímicos. En este caso el Dispositivo de Captación de la Imagen consiste en un microscopio estereoscópico triocular (NIKON SMZ 1500) al que se le acopla una cámara de vídeo (SONY IPELA) tipo CCD. Al igual que en el apartado anterior, junto a la celda electroquímica se emplea un potencióstato para la medida de los ensayos electroquímicos.

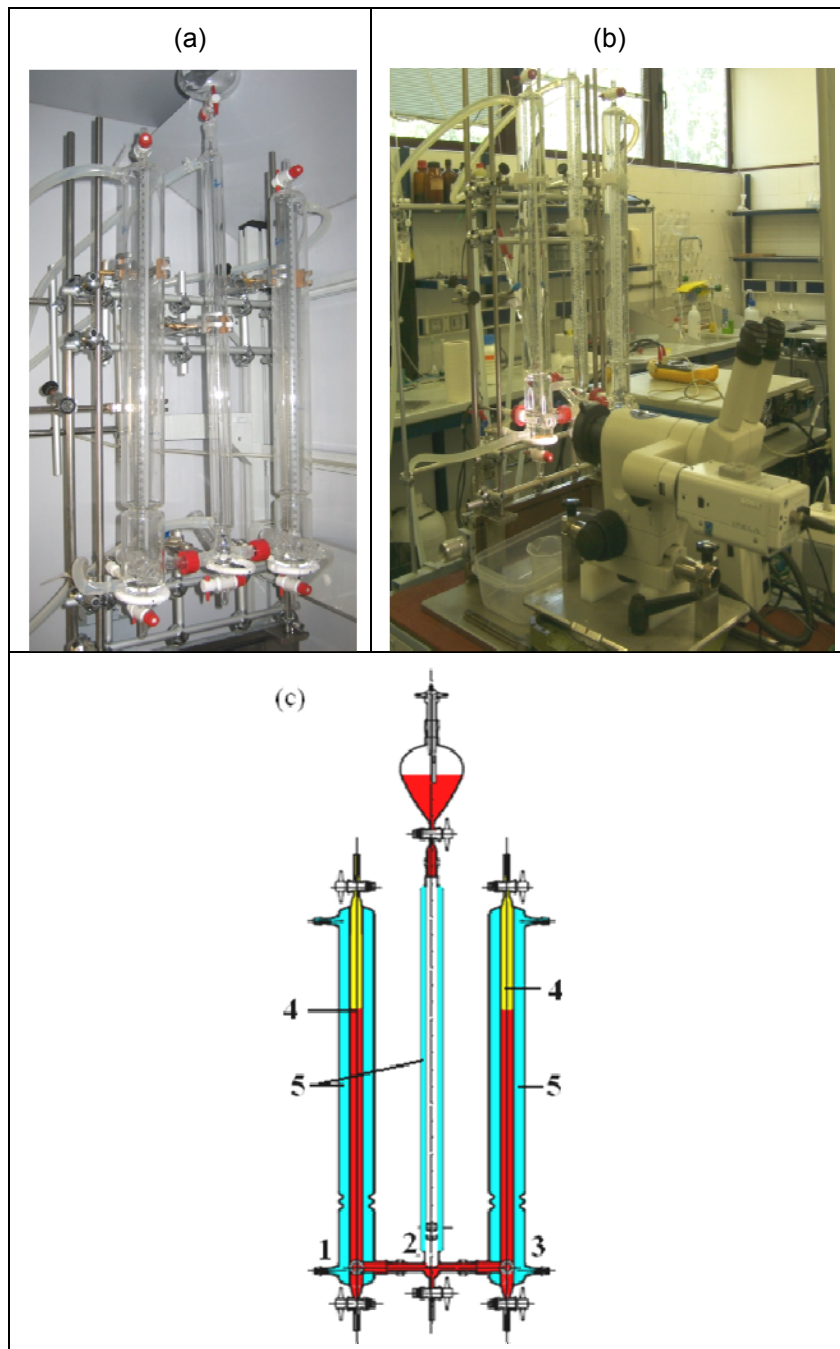


Figura 3.6. Celda electroquímica (Patente P-200803389) (a) y celda electroquímica acoplada al sistema de adquisición de imágenes (b) y esquema explicativo de la celda (c).

3.4. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.

En la realización de la presente Tesis Doctoral, se han realizado distintos ensayos electroquímicos dependiendo de las necesidades requeridas en cada estudio como más adelante se detalla. Para cada una de ellas se han empleado alguna de las siguientes medidas electroquímicas.

3.4.1. Potencial a circuito abierto (OCP).

El potencial a circuito abierto es el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia cuando no hay circulación de corriente (ASTM G15) [16]. En el estudio tanto del comportamiento frente a la corrosión como de la reacción de evolución del hidrógeno el valor de OCP se determina como la media aritmética de los potenciales medidos durante los últimos 5 minutos, tiempo en el que se considera que se ha estabilizado el sistema, tras estar 55 minutos sumergido en la disolución (ASTM G-5) [12].

3.4.2. Ensayos potencioestáticos.

Consiste en la imposición de un potencial constante y el registro de la densidad de corriente con el tiempo. A partir de los datos obtenidos se puede determinar la carga que pasa a través del sistema y la densidad de corriente que se alcanza con el tiempo.

3.4.3. Ensayos potenciodinámicos.

Dentro de este tipo de ensayos, se han utilizado tres variantes:

A. *Curvas de polarización cíclicas.* Consiste en registrar la densidad de corriente que circula a través del sistema electroquímico cuando se impone sobre

él un barrido de potenciales que avanza en sentido anódico. A continuación se impone el retorno en sentido catódico cuando alcanza una densidad de corriente determinada. De acuerdo con la norma ASTM G 61 [17] a partir del registro de densidad de corriente y potencial de las curvas potenciodinámicas cíclicas se pueden determinar los siguientes parámetros:

- Potencial de corrosión (E_{corr}): Potencial de una superficie sometida a un proceso corrosivo en un electrolito. Es el potencial al cual la corriente pasa de ser catódica a anódica.
- Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}): Densidad de corriente que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión. Los parámetros E_{corr} e i_{corr} han sido obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas aplicando el método de la intersección, también llamado Método de las Pendientes de Tafel. Según este método, se puede obtener la i_{corr} extrapolando la zona lineal o de Tafel de un diagrama experimental E-log i (teniendo lugar a más de 50 mV del potencial de corrosión [16]). Tal como se esquematiza en la Figura 3.7.

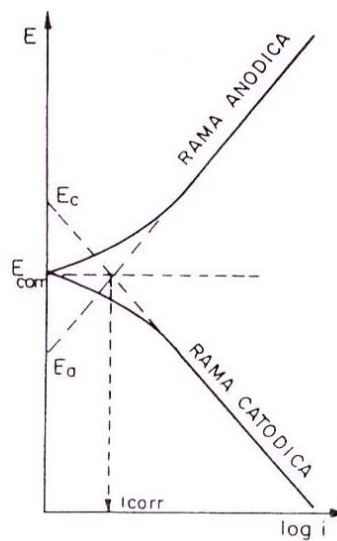


Figura 3.7. Diagrama de Evans en coordenadas semilogarítmicas (E-log i) utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión por el método de intersección [18].

- Densidad de corriente de pasivación (i_p): Valor de la intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece estable para un intervalo de potenciales, denominado zona de pasivación, y que se alcanza tras una caída significativa de la respuesta en intensidad debido a la formación de una capa pasiva.
- Potencial de picadura (E_p): Valor mínimo de potencial al cual las picaduras se nuclean y se propagan. Este parámetro es indicador de la pérdida de pasividad o rotura de la capa pasiva [19] y es utilizado para evaluar la resistencia a la picadura de los materiales ensayados. Para evitar confusiones debidas a picaduras metaestables, las cuales se nuclean pero se repasivan y no progresan, se considera como Potencial de Picadura el potencial al cual se genera una densidad de corriente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este valor se toma como densidad de corriente característica del inicio y progresión de una picadura. Cuando la corriente alcanza estos $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ las picaduras se consideran estables, mientras que la densidad de corriente asociada a las picaduras metaestables suele estar limitada a unos pocos microamperios. Cuando la corrosión de un metal no se produce en forma de picaduras, a este valor de potencial se le denomina *Potencial crítico (E_c)*.

Para establecer una comparación entre los materiales que se van a analizar, hay que tener en cuenta que cuanto más elevado sea el valor del potencial de picadura, mayor se considera la resistencia a la corrosión por picaduras de ese metal [20].

- Densidad de corriente de repasivación (i_{rp}): Valor máximo que alcanza la densidad de corriente en un barrido potenciodinámico cíclico tras haber invertido el sentido del barrido una vez alcanzada la densidad de corriente de $10 \text{mA}/\text{cm}^2$.
- Potencial de repasivación (E_{rp}): Valor de potencial donde se cruzan la curva ascendente en sentido anódico y la curva descendente en sentido catódico, al cual alcanza la densidad de corriente de

pasivación. Por debajo de este potencial las picaduras se repasivan y dejan de ser activas.

En la Figura 3.8 se observa un ejemplo de una curva potenciodinámica cíclica con cada uno de los parámetros descritos anteriormente y la división de dos zonas de pasividad según la teoría de Bellezze [21]. Este autor define dos regiones a partir de la representación $\log i$ - E de una curva de polarización cíclica de un material en un medio dado: *la zona de pasividad perfecta*, localizada entre el potencial de corrosión y el de repasivación, donde la corrosión por picadura no puede iniciarse y además si existen picaduras éstas no pueden propagarse, y *la zona de pasividad imperfecta*, definida por el rango de potenciales entre el potencial de repasivación y el de picadura, donde las picaduras no pueden iniciarse pero si existen se propagarán.

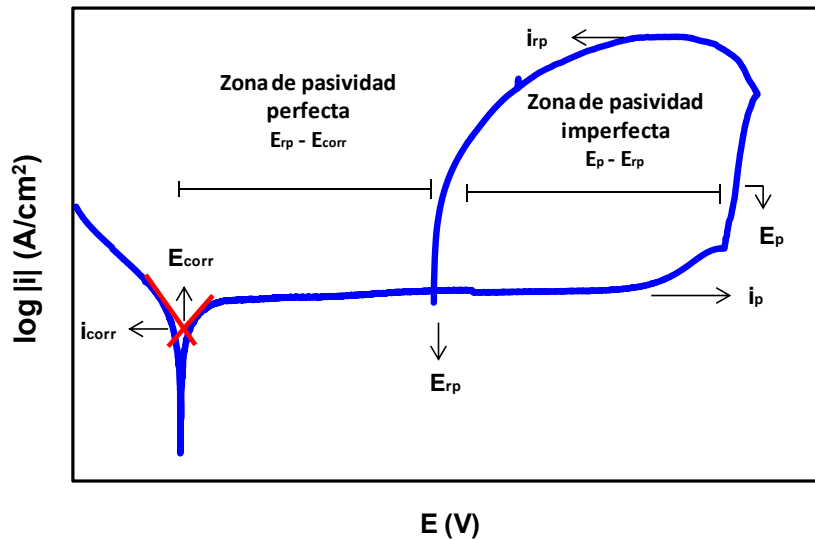


Figura 3.8. Parámetros obtenidos a partir de una curva potenciodinámica cíclica.

B. *Curvas de polarización catódicas.* Consiste, al igual que la anterior, en registrar la densidad de corriente que circula a través del sistema, pero la imposición de potencial varía en dirección catódica, hasta que se alcanza un

potencial deseado. A partir de las curvas potenciodinámicas catódicas se han obtenido los siguientes parámetros cinéticos:

- Pendiente catódica de Tafel (b_c): Parámetro electroquímico que caracteriza la REH. Corresponde a la pendiente en el tramo de la curva de polarización correspondiente al control por transferencia de carga. A medida que se disminuye su valor se favorece la REH.
- Densidad de corriente de intercambio (i_0): Este parámetro caracteriza la velocidad de la transferencia de carga en el equilibrio. Para su determinación lo primero que se realiza es el cambio de los datos experimentales obtenidos en forma de potencial (E), a sobrepotenciales (η). Para ello al potencial E se le resta el valor del potencial de corrosión. A continuación se obtiene la ecuación de la recta en el mismo tramo en el que se ha obtenido la pendiente catódica (pte), mediante la expresión:

$$\log i = \text{pte} \cdot \eta + \text{O.O.} \quad (3.1)$$

donde la O.O. es la ordenada en el origen de la ecuación obtenida a partir de la curva potenciodinámica. La ecuación anterior se puede expresar en forma de logaritmo neperiano como:

$$\ln i = 2.3 \cdot \text{pte} \cdot \eta + 2.3 \cdot \text{O.O.} \quad (3.2)$$

La densidad de corriente de intercambio, i_0 , se calcula a partir del valor de la densidad de corriente para un sobrepotencial de 0 V_{SHE} . Como en los ensayos se utiliza un electrodo de referencia de Ag/AgCl, en la ecuación (3.2) se introduce un valor de -0.205 V en el sobrepotencial, por lo que el valor de la densidad de corriente de intercambio se obtiene de la siguiente forma:

$$\ln i_0 = 2.3 \cdot \text{pte} \cdot (-0.205) + 2.3 \cdot \text{O.O} \quad (3.3)$$

El valor de i_0 es función del material, la composición de la disolución y las condiciones de operación, tales como la temperatura y la presión, entre otros factores [1,22]. Conforme aumenta su valor, se favorece la REH.

- Coeficiente de transferencia de carga (α_c): Este parámetro es la constante de proporcionalidad correspondiente a la ecuación de Butler-Volmer. Se determina mediante la siguiente ecuación, a partir de los datos de la recta catódica obtenida en cada ensayo:

$$\alpha_c = \frac{2.3 \cdot \text{pte} \cdot R \cdot T}{F} \quad (3.4)$$

Donde la R es la constante universal de los gases, 8.341 J/mol·K, y F la constante de Faraday, 96500 C/mol. Dependiendo de su valor, la REH seguirá un mecanismo determinado (Volmer, Heyrovsky o Tafel).

- Potencial y sobrepotencial para una densidad de corriente determinada (E_i y η_i): Estos parámetros son un indicador de la actividad de los materiales de trabajo para la reacción de evolución de hidrógeno. Se determinarán tanto el valor del potencial como del sobrepotencial a esa densidad de corriente a partir del registro de la curva potenciodinámica catódica.
- Potencial y sobrepotencial de aparición del hidrógeno (E_{H_2} y η_{H_2}): A partir de las imágenes ópticas adquiridas simultáneamente con la curva catódica se determinará de forma visual el momento en el que se observan las primeras burbujas de hidrógeno sobre la superficie del electrodo de trabajo. En ese instante se determinará sobre la curva catódica el valor de potencial y de ahí el sobrepotencial necesario para generar el hidrógeno.
- Densidad de corriente de aparición del hidrógeno (i_{H_2}): Del mismo modo que se determina el potencial de aparición del hidrógeno, se determinará el valor de la densidad de corriente necesaria para la generación de hidrógeno.

En la Figura 3.9 se presenta un ejemplo de curva potenciodinámica catódica con los parámetros electroquímicos descritos.

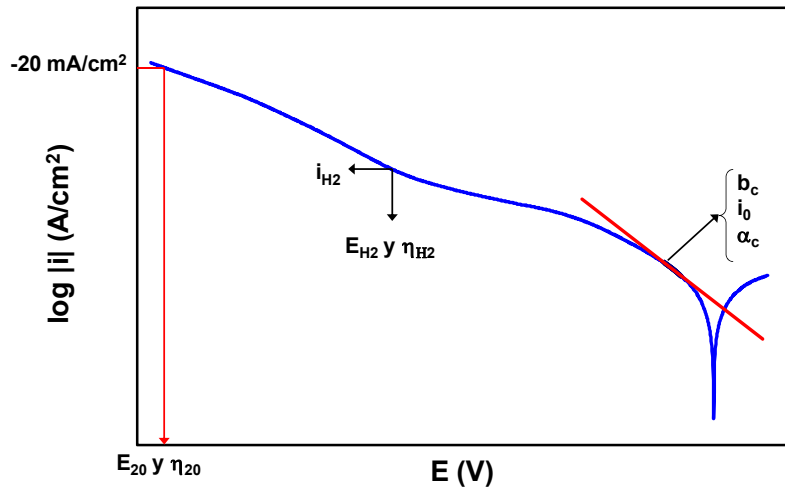


Figura 3.9. Parámetros obtenidos de una curva potenciodinámica catódica.

C. *Curvas de polarización U-i.* En este caso se emplea una configuración de celda de dos electrodos, el de trabajo y el auxiliar, a través de los cuales se mide la densidad de corriente que circula entre ambos, al aplicar un barrido de potencial que varía de forma constante con el tiempo. Con este tipo de curva se determina el potencial experimental de descarga de hidrógeno, U_{exp} , a partir del punto de corte con el eje de potenciales de la pendiente de la curva en un rango lineal (Figura 3.10) [23].

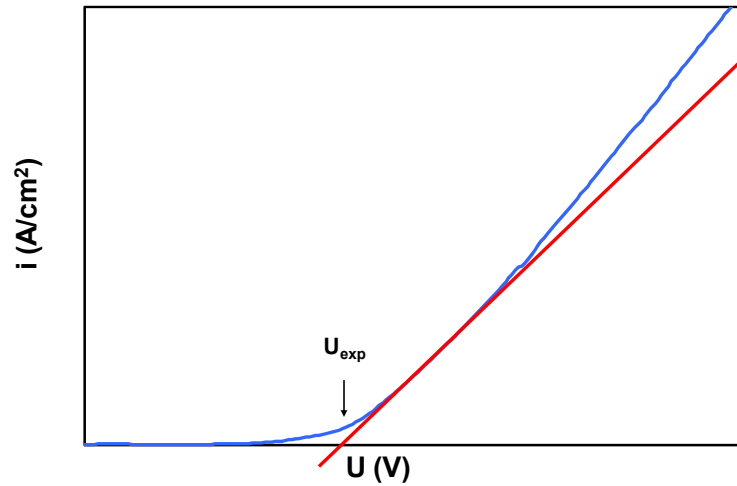


Figura 3.10. Determinación experimental de U_{exp} a partir de una curva de polarización i - U .

3.4.4. Ensayos galvanostáticos.

Consiste en aplicar una densidad de corriente constante durante un periodo de tiempo determinado, registrando el potencial con respecto al electrodo de referencia y la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo. A partir de ellos se obtendrán la energía y el rendimiento con de las ecuaciones (3.5) y (3.6), donde U es la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, I la densidad de corriente que se aplica durante el ensayo, t el tiempo y n_t el número de moles teóricos que se calcula como: $n_t = \frac{I \cdot t}{96500 \cdot 2}$ y n_{real} los moles reales que intervienen calculados a partir de la ecuación de los gases perfectos (3.7), donde la presión de hidrógeno se determina con la ecuación (3.8).

$$Q = \frac{U \cdot I \cdot t}{96500} \quad (3.5)$$

$$\xi (\%) = \left(1 - \frac{n_t - n_{real}}{n_t} \right) \cdot 100 \quad (3.6)$$

$$n_r = \frac{P(H_2)V}{R \cdot T} \quad (3.7)$$

$$P(H_2) = P_{atm} + \rho gh + P_w \quad (3.8)$$

3.4.5. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente extendida en distintos campos científicos. La EIS es una técnica no destructiva cuando se realiza a OCP, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. El fundamento de dicha técnica consiste en la aplicación al sistema de una onda senoidal de potencial (a distintas frecuencias) y del registro de la respuesta de intensidad de dicho sistema. Así, la impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [24,25]. La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t + \varphi)} \quad (3.9)$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase φ .

Al ser la impedancia un número complejo se puede representar en dos tipos de coordenadas: cartesianas y polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones:

$$Z^* = a \cdot \cos(\varphi) + b \cdot \text{sen}(\varphi)i = Z' + Z'' = \frac{1}{G} - \frac{i}{\omega \cdot C} \quad (3.10)$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3.11)$$

$$(\varphi) = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (3.12)$$

Por tanto, la respuesta de un sistema a una perturbación senoidal se puede emplear para calcular la impedancia como función de la frecuencia de perturbación. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancia electroquímica en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos.

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, luego la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada. Así pues, la impedancia va a tener dos formas de representarse gráficamente:

- *Diagrama de Nyquist:* (Figura 3.11), donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

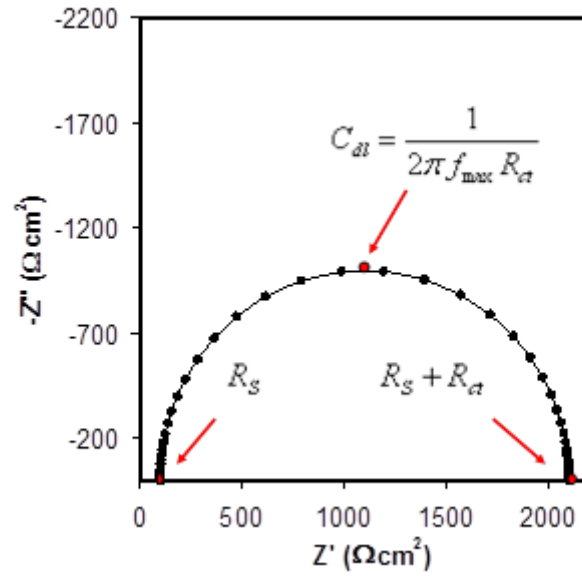


Figura 3.11. Representación de un espectro de impedancia electroquímica mediante el Diagrama de Nyquist.

- *Diagramas de Bode:* (Figura 3.12), donde se representa por un lado el módulo de la impedancia en función de la frecuencia, en coordenadas logarítmicas, y por otro lado el desfase en función de la frecuencia, en coordenadas semilogarítmicas. La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobretodo al comportamiento en función de la frecuencia.

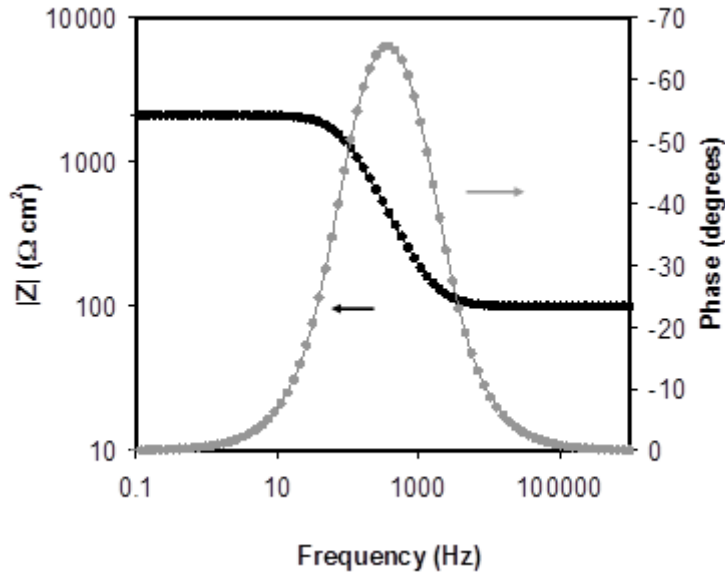


Figura 3.12. Representación de un espectro de Impedancia electroquímica mediante el Diagrama de Bode.

Existen varias técnicas disponibles para obtener el espectro de impedancia electroquímica. El método más preciso para medir impedancia electroquímica es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido electroquímico aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

La interpretación del espectro de impedancia electroquímica requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La

resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Como cualquier función de transferencia de un sistema existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo, a partir de la cual se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez se pueden relacionar con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning, según el cual si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Estos investigadores propusieron también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de un conjunto de circuitos sencillos del tipo mostrado en la Figura 3.13:

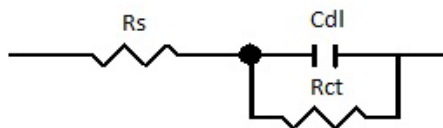


Figura 3.13. Circuito eléctrico equivalente más sencillo.

En la Figura 3.13 se representa el circuito equivalente más sencillo al que se pueden ajustar los datos, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. El análisis de estos sistemas electroquímicos básicos se puede representar por un circuito equivalente en forma de resistencias en serie (R_s) conectadas a una capacitancia y a una resistencia en paralelo (C_{dl} y R_{ct}). La resistencia en serie representa la resistencia del electrolito cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. La resistencia en paralelo es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. En la Figura 3.11 se representa el espectro de impedancia electroquímica que se corresponde con el circuito de la Figura 3.13, calculado a partir de la ecuación siguiente:

$$Z = R_s + \left(\frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + i\omega \cdot C_{dl}} \right) \quad (3.13)$$

De los puntos de corte del espectro de impedancia electroquímica con el eje Z' se puede calcular el valor de las resistencias R_s y R_{ct} , y del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica. Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema a circuitos básicos.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica permite la caracterización de la interfase material//electrolito. La EIS ha sido empleada durante muchos años para la determinación de la cinética de corrosión [26-28], caracterización de capas pasivas [29,30] y el mecanismo y la cinética de la REH [31] dado que es una herramienta muy eficaz.

3.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.M.Jaksic, M.V.Vojnovic, A.Lasia, Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes, *Electrochim. Acta* . 45 (2000) 4151-4158.
- [2] ASM Handbook, Volume 2. Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials., 1995.
- [3] Igual-Muñoz, A., Corrosión galvánica y análisis de imagen de aleaciones metálicas en máquinas de absorción de LiBr, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 2001.
- [4] T.Okada, A theoretical analysis of the electrochemical noise during the induction period of pitting corrosion in passive metals: Part 1. The current noise associated with the adsorption/desorption processes of halide ions on the passive film surface, *J. Electroanal. Chem.* 297 (1991) 349-359.
- [5] Cárcel González, A. C. and Saura Barrera, J. J, *Metalurgia General. Aleaciones para Ingeniería Química.*, SPUPV, ed., Valencia, 1990.
- [6] Lasheras y Esteban, J M, *Tecnología del acero*, Ediciones CEDEL. 1978.
- [7] Sedriks, J. A., *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley & Sons, 1979.
- [8] C.-O.A.Olsson, D.Landolt, Passive films on stainless steels--chemistry, structure and growth, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1093-1104.
- [9] E.Blasco-Tamarit, A.Igual-Muñoz, J.García-Anton, Effect of temperature on the galvanic corrosion of a high alloyed austenitic stainless steel in its welded and non-welded condition in LiBr solutions, *Corrosion Sci.* 49 (2007) 4472-4490.
- [10] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex

- stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques, *Corrosion Sci.* 49 (2007) 3200-3225.
- [11] D.M.García-García, J.García-Antón, A.Igual-Muñoz, E.Blasco-Tamarit, Effect of cavitation on the corrosion behaviour of welded and non-welded duplex stainless steel in aqueous LiBr solutions, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 2380-2405.
- [12] ASTM International, ASTM G-5. Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 1994
- [13] J.García-Antón, A.Igual-Muñoz, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, "Horizontal Electrochemical Cell for Electro-Optical Analysis of Electrochemical Processes," Patent P-200002526, Spain, (2000)
- [14] García-Antón, J., Blasco-Tamarit, E., García-García, D. M., Guiñón-Pina, V, Leiva-García, R., and Perez-Herranz, V., Celda electroquímica de generación de gases para el análisis de procesos electroquímicos (P-200803389). Spain, 2008.
- [15] J.García-Antón, A.Igual-Muñoz, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Electro-Optical Analysis Methodology of Real-Time Electrochemical Processes and Setting Up Device, Patent P-200002525. Spain, 2000.
- [16] ASTM International, ASTM G-15. Standard Terminology relating to Corrosion and Corrosion Testing, 1993
- [17] ASTM International, ASTM G-61. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys., 1994
- [18] Otero Huerta, E., *Corrosión y degradación de materiales*, Síntesis. 1997.

- [19] A.Neville, T.Hodgkiess, An assessment of the corrosion behaviour of high-grade alloys in seawater at elevated temperature and under a high velocity impinging flow, *Corrosion Sci.* 38 (1996) 927-956.
- [20] V.Mitrovic-Scepanovic, R.J.Brigham, Effect of Manganese on Pitting Properties of Type 301L Stainless Steel, *Corrosion.* 52 (1996) 23-27.
- [21] T.Bellezze, G.Roventi, R.Fratesi, Electrochemical characterization of three corrosion-resistant alloys after processing for heating-element sheathing, *Electrochim. Acta.* 49 (30-7-2004) 3005-3014.
- [22] N.Krstajic, M.Popovic, B.Grgur, M.Vojnovic, D.Sepa, On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution - Part II. Effect of temperature, *J. Electroanal. Chem.* 512 (2001) 27-35.
- [23] R.Solmaz, G.Kardas, Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings, *Energy Conv. Manag.* 48 (2007) 583-591.
- [24] Scully, J. R., Silverman, D. C., and Kendig, M. W., *Electrochemical impedance. Analysis and interpretation*, Philadelphia, United States of America, 1993.
- [25] Carlos Valero Vidal and Anna Igual Muñoz, *Electrochemical Aspects in Biomedical Alloy Characterization: Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Biomedical Engineering, Trends in Materials Science, in: 2011,
- [26] Pierre R.Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, Mcgraw-Hill. 1999.
- [27] J.G.Yu, J.L.Luo, P.R.Norton, Electrochemical investigation of the effects of hydrogen on the stability of the passive film on iron, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 1527-1536.

- [28] D.Giménez-Romero, J.J.García-Jareño, F.Vicente, Kinetics of zinc anodic dissolution from the EIS characteristic points, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 722-727.
- [29] M.Sánchez, J.Gregori, C.Alonso, J.J.García-Jareño, H.Takenouti, F.Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7634-7641.
- [30] D.Giménez-Romero, P.R.Bueno, C.Castaño, C.Gabrielli, H.Perrot, J.J.García-Jareño, F.Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to estimate thickness in PB films, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 371-374.
- [31] L.Birry, A.Lasia, Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 735-749

CAPÍTULO 4

Estudio de la corrosión en LiBr mediante técnicas de polarización

4.1. OBJETIVO

El objetivo del presente capítulo es el estudio del comportamiento frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones que se utilizan comúnmente en la construcción de una máquina de absorción de bromuro de litio, en condiciones de alta temperatura y elevada concentración de LiBr. Para ello se emplean diferentes técnicas electroquímicas (ensayos potenciodinámicos, ensayos potencioestáticos, medidas de potencial a circuito abierto, etc.) y análisis digital de imagen. Se estudian el níquel y el cromo como principales metales responsables de la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable y aleaciones en base níquel [1-3] y el Alloy 31 y el Alloy 900 como aleaciones altamente resistentes a la corrosión en medios agresivos [4].

4.2. METODOLOGÍA

De las diferentes técnicas electroquímicas descritas en el capítulo 3, para estudiar el comportamiento frente a la corrosión de los materiales de trabajo en la disolución de bromuro de litio, se han utilizado las siguientes de acuerdo con la secuencia que a continuación se detalla:

- *Potencial a circuito abierto (OCP)*. En los ensayos que se han realizado, se mide el potencial del electrodo de trabajo sin que haya paso de corriente durante una hora, de modo que el registro que se obtiene es $E=f(t)$. El valor del potencial a circuito abierto (OCP) se determina como la se ha detallado en el punto 3.4.1.

- *Ensayos potencioestáticos*. Después de la medida del potencial a circuito abierto, y antes de la medida de las curvas potenciodinámicas cíclicas, se realizan dos o tres ensayos potencioestáticos, cada uno de ellos de 60 segundos de duración, de modo que el potencial disminuya desde el valor de OCP establecido en el punto anterior hasta alcanzar el potencial de inicio de la curva potenciodinámica cíclica de $-1 V_{Ag/AgCl}$ en el caso del níquel, Alloy 31 y Alloy 900 ó $-1.2 V_{Ag/AgCl}$ en el caso de cromo. Estos ensayos se realizan para estabilizar el sistema, ya que éste ha estado durante 1 hora a su potencial de circuito abierto, que es mayor que el potencial de inicio del barrido potenciodinámico. De este modo se crean condiciones iniciales reproducibles en todos los ensayos.

- *Curva potenciodinámica cíclica*. Esta curva comienza a potenciales catódicos de -1 ó $-1.2 V_{Ag/AgCl}$ en función del material de trabajo en dirección anódica y se impone el retorno en dirección catódica cuando la densidad de corriente alcanza un valor de 10 mA/cm^2 . La velocidad de barrido empleada ha sido de 0.5 mV/s .

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se describen los resultados correspondientes al comportamiento del níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo frente a la corrosión en LiBr a diferentes temperaturas.

4.3.1. Potencial a circuito abierto.

Como se ha detallado en la secuencia experimental, lo primero que se realiza para el estudio de la corrosión de los materiales de trabajo en la disolución de LiBr es el registro del potencial a circuito abierto durante una hora. Las Figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 muestran la evolución de los potenciales a circuito abierto del níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo respectivamente a cada temperatura en LiBr. Los valores medios de OCP se muestran en la Tabla 4.1.

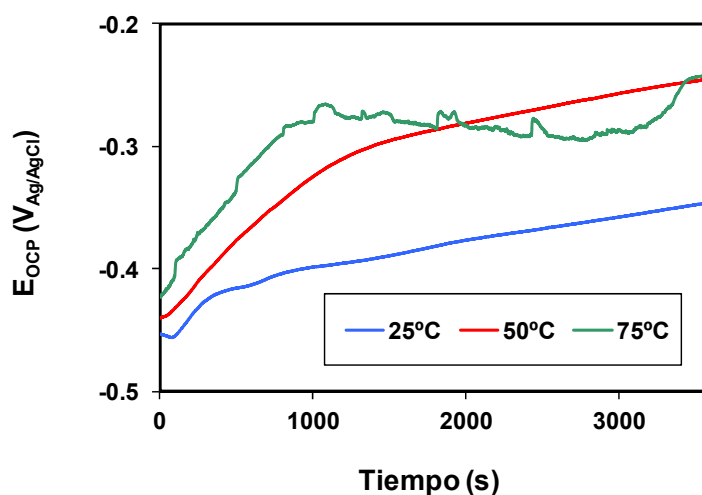


Figura 4.1. Evolución de los potenciales a circuito abierto en 992 g/l LiBr en función de la temperatura del níquel.

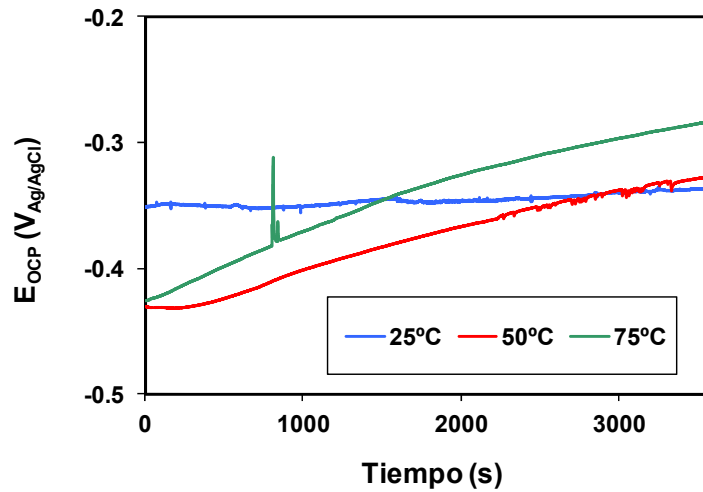


Figura 4.2. Evolución de los potenciales a circuito abierto en 992 g/l LiBr en función de la temperatura del Alloy 31.

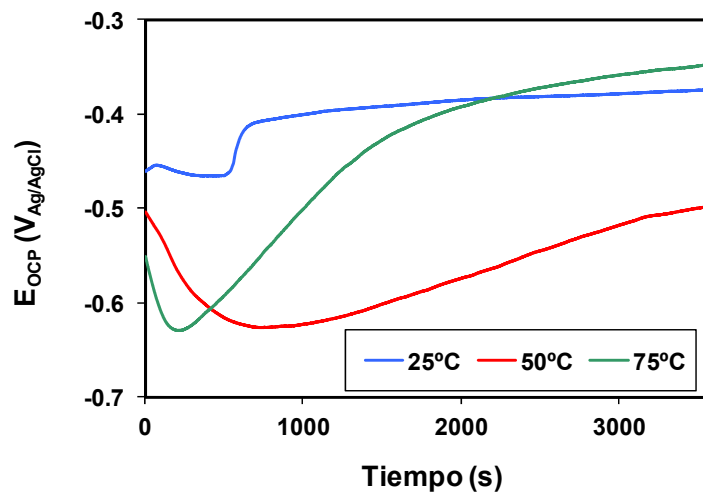


Figura 4.3. Evolución de los potenciales a circuito abierto en 992 g/l LiBr en función de la temperatura del Alloy 900.

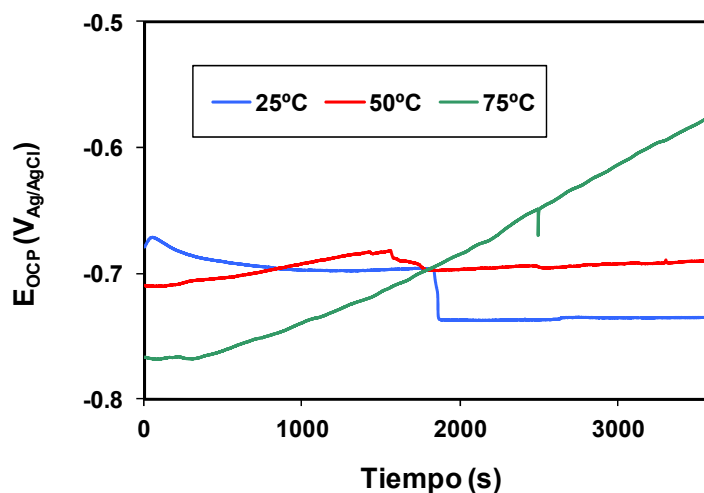


Figura 4.4. Evolución de los potenciales a circuito abierto en 992 g/l LiBr en función de la temperatura del cromo.

El potencial a circuito abierto aumenta con el transcurso del tiempo hasta que se estabiliza en la mayoría de los ensayos realizados tras una hora de inmersión en LiBr. En general, el aumento de potencial a circuito abierto con el tiempo va asociado a la formación de la capa pasiva sobre el material mientras que una disminución progresiva del OCP con el tiempo, a una activación de la superficie [5,6].

Tabla 4.1. Valores de OCP ($V_{Ag/AgCl}$) en 992 g/l LiBr para cada material de trabajo y temperatura.

Material	25 °C	50 °C	75 °C
Níquel	-0.348	-0.247	-0.257
Alloy 31	-0.337	-0.328	-0.285
Alloy 900	-0.390	-0.397	-0.350
Cromo	-0.730	-0.698	-0.605

En la Figura 4.5 se representan los valores de OCP correspondientes a la Tabla 4.1

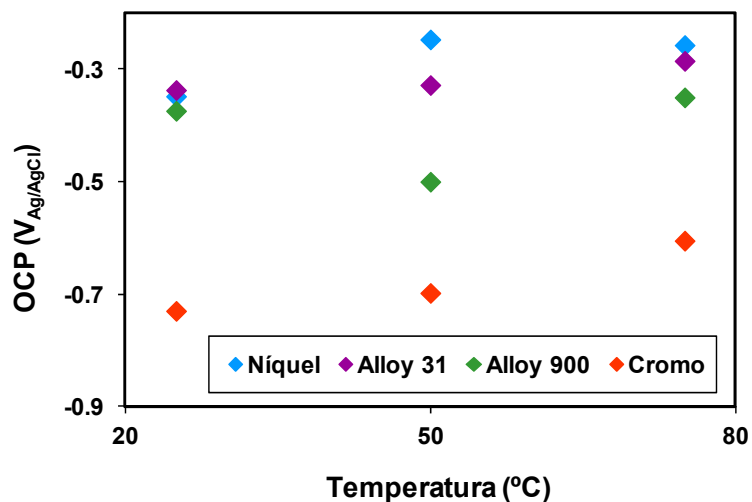


Figura 4.5. Representación de los valores de OCP de los materiales de trabajo a cada temperatura ensayada en 992 g/l LiBr.

A continuación se detalla tanto la influencia de la temperatura como de la composición química de los materiales de trabajo sobre los resultados obtenidos de los valores de OCP.

4.3.1.1 Influencia de la temperatura.

Los valores de OCP a 25° C (Tabla 4.1) son los más activos y conforme aumenta la temperatura se hacen más nobles, más positivos. El desplazamiento hacia valores más nobles con la temperatura se justifica por la naturaleza pasiva de los materiales de trabajo en la disolución de LiBr. Todos los materiales se encuentran en estado pasivo en el rango de potenciales a circuito abierto obtenidos, debido principalmente a la formación de óxidos de níquel (NiO) y cromo (Cr_2O_3) tal como se ha observado en estudios previos [5-8]. Es conocido que a medida que la temperatura aumenta también lo hace la velocidad de los procesos

de corrosión, pero a su vez también acelera la velocidad de formación de la capa pasiva en las superficies metálicas [1,5,9-11]. Cristofaro y colaboradores [12] también observaron un aumento de la estabilidad de la capa pasiva con el aumento de la temperatura en un acero inoxidable dúplex en una disolución tampón de ácido bórico-borato con y sin cloruros.

Al estudiar las imágenes de la superficie de los electrodos adquiridas durante los ensayos de potencial a circuito abierto no se observa ninguna modificación de la misma en ningún material ni a ninguna temperatura. Este hecho implica, por un lado que la capa protectora formada sobre la superficie de los electrodos no es visible a través de la lupa estereoscópica utilizada durante los ensayos para visualizar los electrodos, y por otro que el electrodo no se ve degradado tras una hora de inmersión en la disolución de bromuro de litio, ya que no se detectó aparición de picaduras de forma espontánea.

4.3.1.2 Influencia del material

En la Figura 4.6 se representan los valores de OCP en función del contenido en níquel del electrodo de trabajo a cada una de las temperaturas estudiadas. Se observa como al aumentar el contenido en níquel el valor de OCP se hace más noble. El efecto ennobecedor del níquel en otro tipo de aleaciones ya ha sido estudiado anteriormente en disoluciones de LiBr observándose la misma tendencia [13].

A partir de la Figura 4.5 y Figura 4.6 se observa como el cromo presenta los valores de OCP más activos de todos los materiales de trabajo. A pesar de ser el cromo un elemento pasivable, al alearse con otros elementos, entre ellos el níquel y el molibdeno, mejora su resistencia a la corrosión, de ahí que ambas aleaciones, Alloy 31 y Alloy 900, presenten valores de OCP más nobles [1].

Al comparar los valores de OCP entre ambas aleaciones, Alloy 31 y Alloy 900, se observa como para todas las temperaturas los valores de OCP del Alloy 31 son superiores a los del Alloy 900. Esta diferencia es atribuida al

contenido en cromo de estos materiales, ya que el Alloy 31 presenta un porcentaje del 26.75 % en cromo, frente al 22.34 % del Alloy 900. El cromo es un elemento pasivable, de modo que durante la hora en la que el metal está a circuito abierto se forma una capa sobre la superficie del mismo que contiene óxido de cromo, la cual debido a su carácter protector desplaza hacia potenciales más nobles el valor del OCP [14]. De hecho, está generalmente aceptado que los productos basados en Cr_2O_3 forman una capa que actúa de barrera frente a la corrosión y es responsable de la elevada resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable. En ambos aceros estudiados la capa pasiva está compuesta principalmente por Cr_2O_3 , pero la diferencia entre ellas también está en los elementos aleantes; el mayor contenido tanto de Mo, Ni como de N del Alloy 31 hacen que posea mejor resistencia a la corrosión y mejores propiedades pasivas [15,16] que el Alloy 900. Por otro lado está el efecto de la microestructura, donde la fase ferrita junto a la austenita presente en el Alloy 900, hace que disminuya el valor de OCP, volviéndose más activo [17], frente al Alloy 31 que sólo presenta fase austenita. En estudios previos del comportamiento electroquímico del Alloy 900 en LiBr se ha observado que el efecto galvánico que se produce entre las fases austenita y ferrita del Alloy 900 y la consecuente disolución selectiva de la ferrita hacen que aumente la velocidad de corrosión de la aleación [18,19].

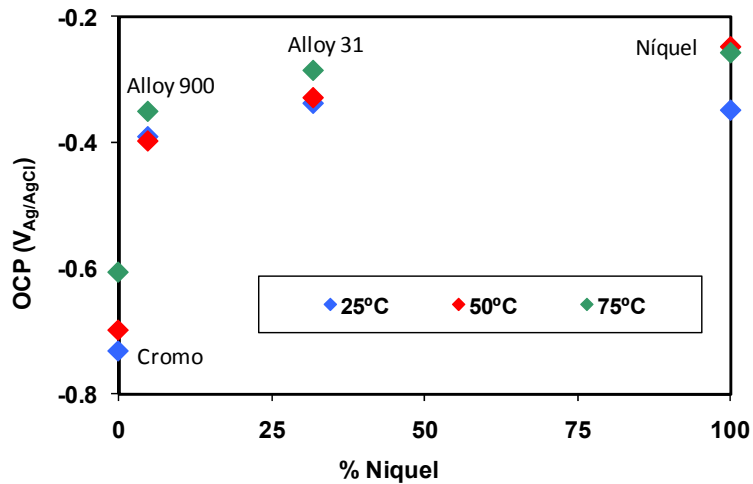


Figura 4.6. Representación de los valores de OCP en función del contenido en níquel (%) a cada temperatura en 992 g/l LiBr.

4.3.2. Curvas potenciodinámicas cíclicas

Las curvas potenciodinámicas cíclicas permiten estudiar la susceptibilidad a la corrosión generalizada y localizada a través de parámetros como la densidad de corriente de corrosión y de pasivación, el potencial de corrosión, el potencial de picadura, el potencial de repasivación, la anchura del bucle de histéresis anódico ($E_p - E_{rp}$) y la densidad de corriente de repasivación. La mejor manera de analizar estas curvas es en forma semilogarítmica, ya que este tipo de representación permite observar perfectamente la zona de pasividad en la que la densidad de corriente permanece estable y la ruptura de la capa pasiva como consecuencia de las picaduras, así como el bucle de histéresis producido al invertir el sentido del barrido de potenciales.

4.3.2.1 Influencia de la temperatura en la resistencia a la corrosión de distintos metales.

En este punto se detalla la influencia de la temperatura sobre el comportamiento a la corrosión generalizada y localizada de cada uno de los materiales de trabajo en la disolución de trabajo de 992 g/l de LiBr.

4.3.2.1.1 Níquel

En la Figura 4.7 se muestran las curvas potenciodinámicas cíclicas del níquel en la disolución de 992 g/l de LiBr para cada una de las temperaturas ensayadas, 25, 50 y 75 °C.

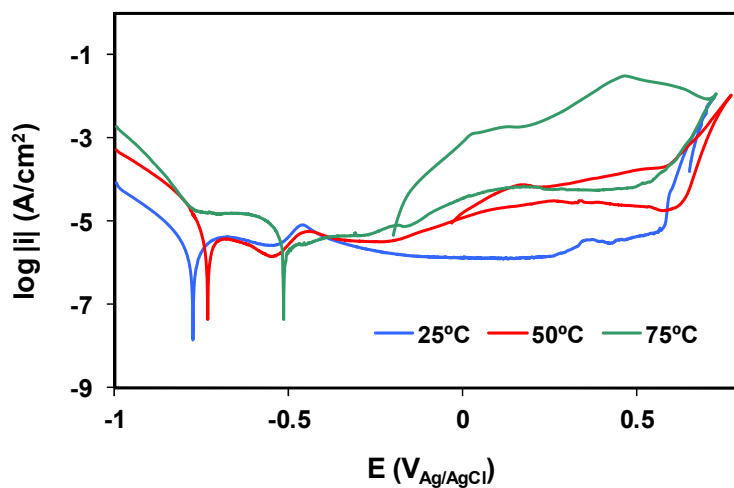


Figura 4.7. Curvas potenciodinámicas cíclicas del níquel en 992 g/l LiBr a distintas temperaturas.

A partir de las curvas potenciodinámicas de la Figura 4.7 se obtienen los parámetros característicos de la corrosión mostrados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros correspondientes al níquel en 992 g/l LiBr a diferentes temperaturas.

	25 °C	50 °C	75 °C
E_{corr} ($V_{\text{Ag/AgCl}}$)	-0.777	-0.732	-0.515
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1.59	2.30	3.00
i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1.50	3.30	4.50
E_p ($V_{\text{Ag/AgCl}}$)	0.609	0.661	0.547
i_{rp} (mA/cm^2)	23	11	30
E_{rp} ($V_{\text{Ag/AgCl}}$)	-	-0.024	-0.193
$E_p - E_{\text{rp}}$ (V)	-	0.685	0.740
$E_{\text{rp}} - E_{\text{corr}}$ (V)	-	0.708	0.322

Como se observa en la Figura 4.7, la zona catódica se observa en cada una de las curvas, entre -1 y $-0.8 V_{\text{Ag/AgCl}}$ aproximadamente. La densidad de corriente catódica que circula a través del sistema aumenta con la temperatura, lo que indica que se favorece la reacción catódica que conlleva la generación de hidrógeno. Los potenciales de corrosión calculados a partir de estas curvas difieren en gran medida de los OCP establecidos durante la primera hora de inmersión puesto que las superficies metálicas han sido modificadas tras los fenómenos de polarización. Concretamente, el comportamiento anódico del níquel está muy influenciado por su previa polarización [20]. El potencial de corrosión sigue la misma tendencia con la temperatura que los OCPs, aumenta al aumentar la temperatura de la disolución de trabajo. La densidad de corriente de corrosión también aumenta con el aumento de la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius, como se verá a continuación en el apartado 4.3.2.2.1.1.

El níquel se pasiva a todas las temperaturas consideradas, formando una capa de óxido de níquel protectora, que minimiza la circulación de la corriente a través del electrodo [5]. A 25 y 50 °C se produce un pico anódico alrededor de los $-0.450 V_{\text{Ag/AgCl}}$ seguido de un tramo de pasividad que llega hasta aproximadamente $0.6 V_{\text{Ag/AgCl}}$. A 25 °C la zona de pasividad del níquel abarca un

mayor rango de potenciales y se obtiene la menor densidad de corriente de pasivación. La densidad de corriente de pasivación no sólo aumenta con la temperatura sino que también a partir de 50 °C la densidad de corriente de pasivación va aumentando ligeramente con el aumento del potencial. Esto supone un aumento de la velocidad de la disolución pasiva del níquel con la temperatura y el potencial.

Con respecto a las propiedades de repasivación, en la representación de la curva cíclica a 25 °C se observa la ausencia del bucle de histéresis, por lo que en caso de posible corrosión localizada el daño se repasivará por completo. El mecanismo de corrosión a elevados potenciales es de disolución transpasiva de los óxidos formados. En el resto de temperaturas, el tamaño del bucle de histéresis aumenta con la temperatura.

La regeneración de la capa pasiva será tanto más fácil cuanto menor sea la diferencia $E_p - E_{rp}$ y, por tanto, mayor será la resistencia a la corrosión localizada. A medida que la temperatura aumenta, disminuye la capacidad de repasivación. Por tanto, a partir de los resultados obtenidos, teniendo en cuenta los valores de OCP, se concluye que bajo condiciones de potencial a circuito abierto la corrosión localizada del níquel no se iniciará en las disoluciones de LiBr de forma espontánea y, además, si apareciesen picaduras éstas no se propagarán debido a que el valor del potencial a circuito abierto de todos los materiales en las disoluciones de LiBr estudiadas es más noble que los respectivos potenciales de corrosión y menos positivo que los potenciales de repasivación. Por lo tanto, incluso si existen defectos en la superficie, será difícil que se propague la corrosión localizada.

La zona de pasividad perfecta, $E_{rp} - E_{corr}$, disminuye con el aumento de la temperatura, mientras que la zona de pasividad imperfecta, $E_p - E_{rp}$, aumenta con el aumento de la temperatura, por lo que la repasivación se dificulta al aumentar la temperatura.

En la Figura 4.8 se observan las imágenes correspondientes a la superficie del níquel al final de cada uno de los ensayos de las curvas

potenciodinámicas cíclicas, previa retirada de los mismos de la celda electroquímica, en ellas se observa la aparición de un producto de corrosión de color oscuro en los bordes del electrodo. En la Figura 4.9 se observan las imágenes finales de la superficie tras lavarlas y eliminar el producto negro de corrosión. En estas últimas se observa el efecto de la corrosión cuya morfología del defecto coincide con la microestructura revelada con un etching.

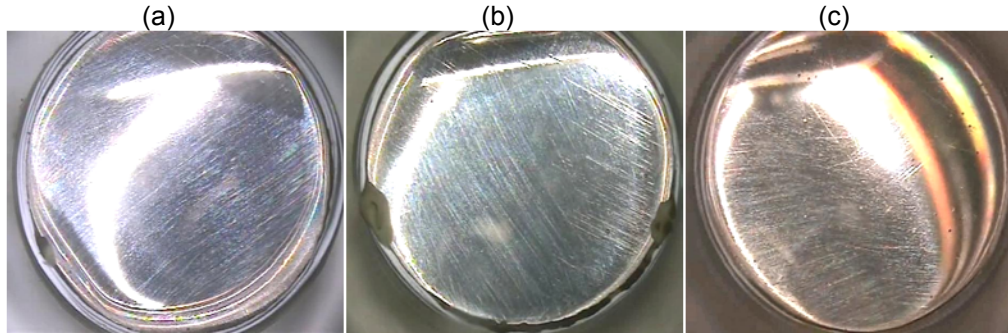


Figura 4.8. Apariencia de los electrodos de níquel a 25 (a), 50 (b) y 75 °C (c) al final del ensayo de las curvas potenciodinámicas cíclicas dentro de la celda electroquímica.

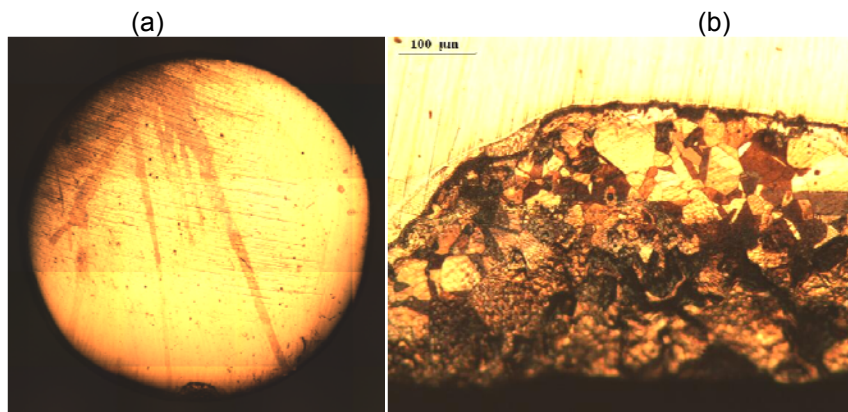


Figura 4.9. (a) Imagen final del electrodo de níquel a 50 °C al final de la ensayo cíclico una vez fuera de la celda electroquímica y limpia la superficie. (b) Ampliación del defecto a 100x.

4.3.2.1.2 Alloy 31

En la Figura 4.10 se muestran las curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en la disolución de trabajo para cada una de las temperaturas ensayadas.

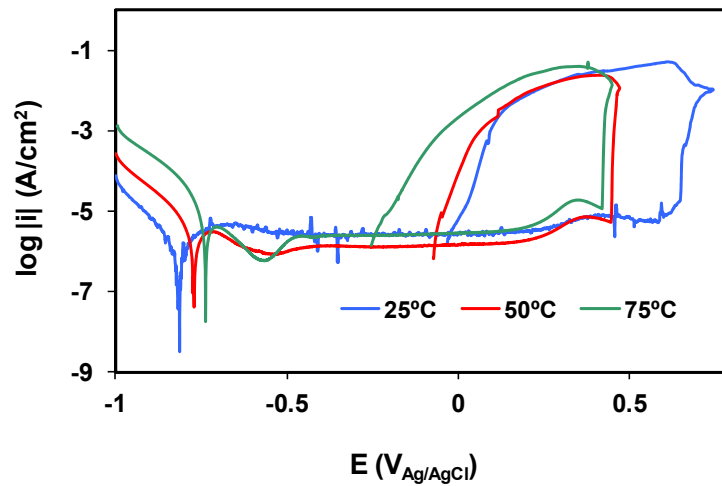


Figura 4.10. Curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

Los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 31 se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros característicos del Alloy 31 en 992 g/l LiBr para cada una de las temperaturas ensayadas.

	25 °C	50 °C	75 °C
E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	-0.815	-0.770	-0.738
i_{corr} (μA/cm ²)	0.38	2.50	3.30
i_p (μA/cm ²)	2.60	1.30	2.60
E_p (V _{Ag/AgCl})	0.650	0.450	0.421
i_{rp} (mA/cm ²)	51	23	38
E_{rp} (V _{Ag/AgCl})	-0.022	-0.067	-0.244
$E_p - E_{rp}$ (V)	0.672	0.517	0.665
$E_{rp} - E_{\text{corr}}$ (V)	0.793	0.703	0.494

Se observa como el Alloy 31 se pasiva en todas las disoluciones de trabajo, lo que ocurre gracias a la formación sobre la superficie del electrodo de una película de óxido de Cr₂O₃ [21]. La acción protectora que impide la circulación de grandes intensidades de corriente a través del electrodo la ejerce mayoritariamente el Cr₂O₃, por lo que en muchas ocasiones la bibliografía únicamente hace referencia a este compuesto como principal de la capa pasiva. Sin embargo, no hay que olvidar que el Alloy 31 contiene un elevado porcentaje de níquel (31.85 %), el cual es capaz de contribuir a la resistencia a la rotura de la capa pasiva, puesto que la superficie del metal en contacto con la capa de óxido está enriquecida en este elemento, el cual se oxida menos fácilmente que el cromo y el hierro [1,14].

De modo análogo al níquel, en la Figura 4.10 se observa que en la zona catódica, entre -1 y -0.8 V_{Ag/AgCl} aproximadamente, la densidad de corriente catódica aumenta con la temperatura, de ahí que se genere una mayor cantidad de hidrógeno al inicio de la curva a 75 °C, que poco a poco va disminuyendo hasta desaparecer conforme la densidad de corriente disminuye y el potencial se desplaza hacia valores anódicos. Como en el caso del níquel, el potencial de corrosión aumenta con el aumento de la temperatura, al igual que ocurría con el valor de su correspondiente OCP. La densidad de corriente de corrosión aumenta

con la temperatura, al igual que ocurre en muchos estudios donde la temperatura incrementa los procesos de corrosión [5,6,11,22-24], siguiendo la ley de Arrhenius, tal como se ha observado para el níquel. En la zona de pasividad, las densidades de corriente de pasivación son pequeñas (del orden de 1 a 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), estando por debajo de los correspondientes valores de densidad de corriente de corrosión en el caso de temperaturas por encima de 50 °C. Además, los bucles de histéresis anódicos que presentan las curvas indican que el Alloy 31 no sólo se pasiva, sino que es capaz de repasivarse ante una eventual rotura de la capa pasiva a todas las temperaturas de la disolución de LiBr de trabajo.

El potencial de picadura disminuye al aumentar la temperatura del ensayo, con lo que el intervalo de pasividad disminuye con la temperatura. La densidad de corriente de repasivación (i_{rp}) es muy similar a las temperaturas más elevadas, mientras que a 25 °C aumenta ligeramente.

Análogamente al comportamiento del níquel, en las curvas cíclicas del Alloy 31 se observa dos picos anódicos, el primero a $-0.700 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, y el segundo un poco antes del inicio de la zona transpasiva, alrededor de $0.370 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. De acuerdo con la bibliografía, [25] donde se estudia el comportamiento de aleaciones de níquel y cromo en medio básico, el primer pico anódico corresponde con la formación de los óxidos de cromo (III) así como la oxidación del níquel. El segundo pico anódico es debido a la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) [25].

El potencial de repasivación disminuye con el aumento de la temperatura, siendo el ancho del bucle ($E_p - E_{rp}$) mayor a 25 °C que a 50 °C y 75 °C. Estudios de corrosión del Alloy 690 (acero inoxidable austenítico) en medio cloruro también obtuvieron una disminución del valor de E_{rp} al aumentar la temperatura [26]. Por otro lado con el aumento de la temperatura la zona de pasividad perfecta disminuye, lo que implica que el Alloy 31 es más resistente a la corrosión localizada a bajas temperaturas.

El sistema de adquisición de imágenes in-situ permite observar que el Alloy 31 comienza a corroerse al potencial de picadura y que la degradación aumenta hasta la corrosión prácticamente total de la superficie del material, tal

como se observa en la Figura 4.11. El producto negrozco de corrosión va cubriendo toda la superficie de trabajo a medida que aumenta el potencial. En la Figura 4.12 se muestra una imagen final del Alloy 31 a 75 °C después de la realización de la curva potenciodinámica cíclica y limpia la superficie del electrodo. La Figura 4.12 (b) muestra una foto a 100 aumentos de la zona corroída, la cual coincide con la microestructura revelada mediante un etching de Bell-Sonon realizado en estudios previos [27]. La morfología de la superficie corroída no está relacionada con la temperatura del ensayo y el aspecto final de la zona corroída es la misma a todas las temperaturas ensayadas, tal como se observa en la Figura 4.12b a modo de ejemplo. La cantidad de superficie degradada sí que depende de la temperatura, aunque no se observa mayor superficie atacada a las mayores temperaturas.

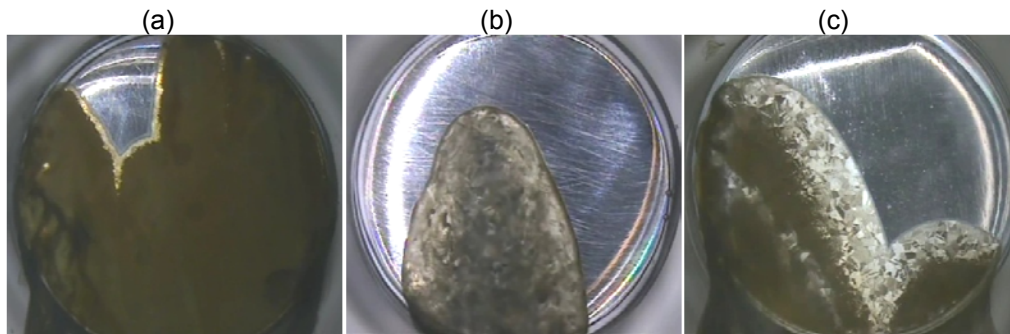


Figura 4.11. Apariencia de los electrodos de Alloy 31 a 25 (a), 50 (b) y 75 °C (c) al final de las curvas potenciodinámicas cíclicas dentro de la celda con la disolución de LiBr.

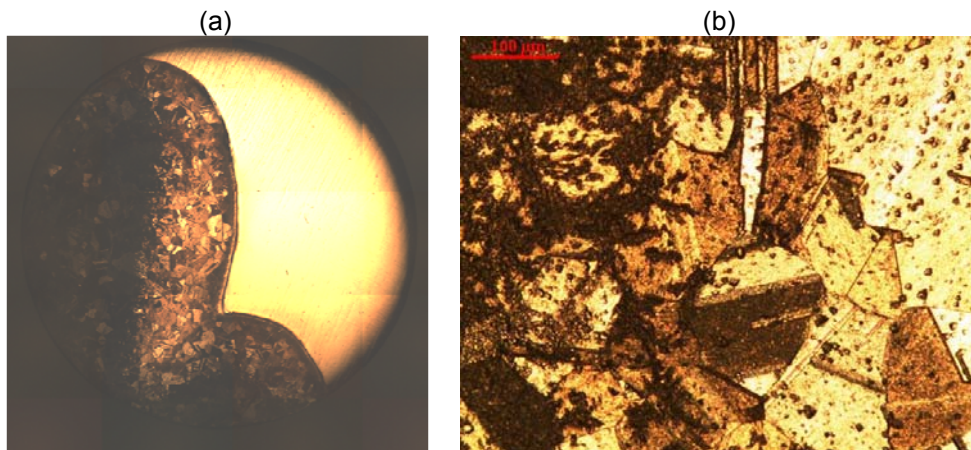


Figura 4.12. (a) Ejemplo de un mosaico del Alloy 31 limpio al final de la curva cíclica a 75 °C (b). Ampliación a 100x.

4.3.2.1.3 Alloy 900

La Figura 4.13 muestra las curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 900 en la disolución de trabajo de LiBr para cada una de las temperaturas ensayadas.

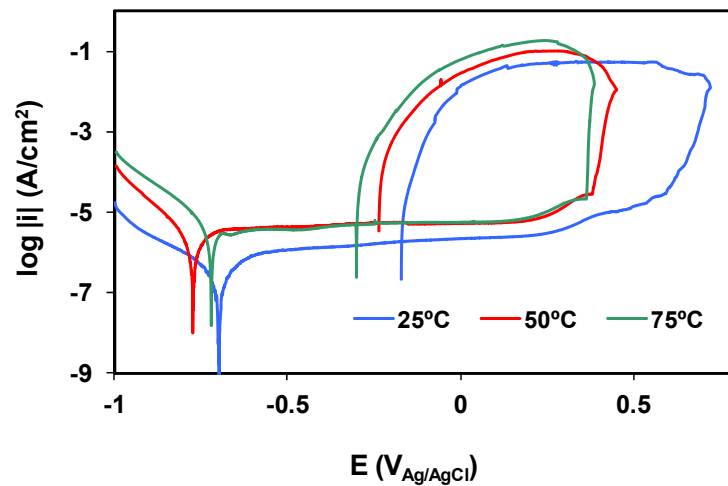


Figura 4.13. Curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

En la Tabla 4.4 se presentan los parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas potenciodinámicas cíclicas del Alloy 900.

Tabla 4.4. Parámetros electroquímicos correspondientes al Alloy 900 en 992 g/l LiBr para cada temperatura ensayada.

	25 °C	50 °C	75 °C
E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	-0.696	-0.770	-0.720
i_{corr} (μA/cm ²)	0.15	1.20	2.20
i_p (μA/cm ²)	1.80	4.40	4.00
E_p (V _{Ag/AgCl})	0.629	0.397	0.369
i_{rp} (A/cm ²)	53	103	178
E_{rp} (V _{Ag/AgCl})	-0.168	-0.233	-0.298
$E_p - E_{rp}$ (V)	0.797	0.630	0.667
$E_{rp} - E_{\text{corr}}$ (V)	0.528	0.539	0.422

Las curvas cíclicas muestran como el Alloy 900 se pasiva a todas las temperaturas ensayadas y tiene la capacidad de repasivarse ante la aparición de posibles picaduras, debido a la existencia de los bucles de histéresis. El rango de pasividad es muy estable a todas las temperaturas estudiadas, permaneciendo la densidad de corriente prácticamente constante durante todo el intervalo de potenciales de la zona pasiva, no como en el caso del níquel. Al igual que los anteriores materiales de trabajo, el Alloy 900 se pasiva de forma espontánea ya que los valores de OCP determinados previamente se sitúan dentro de los rangos de pasividad del material a cada temperatura [28]. El compuesto responsable de esta pasividad es, fundamentalmente el Cr₂O₃ [29,30].

Como se observa en la Figura 4.13 y la Tabla 4.4, el potencial de corrosión del Alloy 900 no sigue la misma tendencia que los mostrados por los anteriores materiales de trabajo ni la de los valores de OCP previos, donde al aumentar la temperatura se hacían más nobles. En este caso, a 25 °C el potencial de corrosión presenta el valor más alto. La curva potenciodinámica del Alloy 900 tampoco

muestra ningún pico anódico como presentaban los otros dos materiales, ya que la cantidad de níquel presente en el Alloy 900 es muy inferior a la que presentan los otros materiales (4.85%).

La densidad de corriente de corrosión y la de repasivación aumentan con la temperatura. En este caso, aunque las densidades de corriente de pasivación son mayores que las de corrosión, siguen siendo muy pequeñas, por debajo de $4.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, de ahí que el Alloy 900 pueda pasivarse en todas las disoluciones empleadas. Por otra parte, el potencial de picadura y el potencial de repasivación disminuyen con el aumento de la temperatura, de acuerdo al comportamiento esperado en los aceros inoxidable [28]. El bucle de histéresis es mayor a 25 °C. La zona de pasividad perfecta presenta su valor mínimo a 75 °C.

En la Figura 4.14 se presentan imágenes de la superficie del electrodo adquiridas in-situ en el interior de la celda electroquímica durante el transcurso de las curvas cíclicas a cada una de las temperaturas ensayadas correspondientes a los valores del potencial de picadura (a, b y c) y al final de la curva potenciodinámica cíclica (d, e y f). Se observa que en el Alloy 900, de modo análogo al Alloy 31, la corrosión comienza al potencial de picadura en forma de corrosión localizada, Figura 4.14 (a, b, c), pero en lugar de profundizar en las picaduras, se extiende de forma generalizada por toda la superficie de los electrodos de trabajo, Figura 4.14 (d, e, f), hasta que se corroe toda la superficie del material de trabajo.

La Figura 4.15 (a) muestra la imagen final del electrodo Alloy 900 realizada con el microscopio óptico después de la curva potenciodinámica cíclica. La Figura 4.15 (B) muestra una foto a 100 aumentos de la superficie corroída en la que se observa la morfología del ataque.

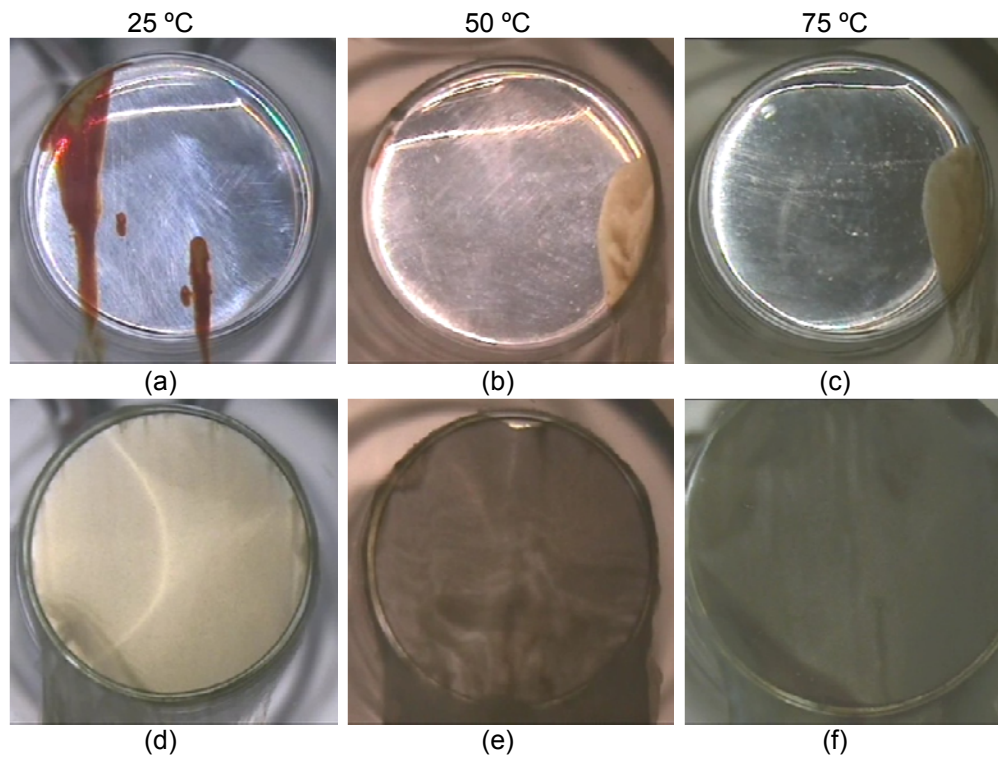


Figura 4.14. Apariencia de los electrodos de Alloy 900 en el potencial de picadura (a), (b) y (c), y al final de las curvas potenciodinámicas cíclicas (d), (e) y (f).

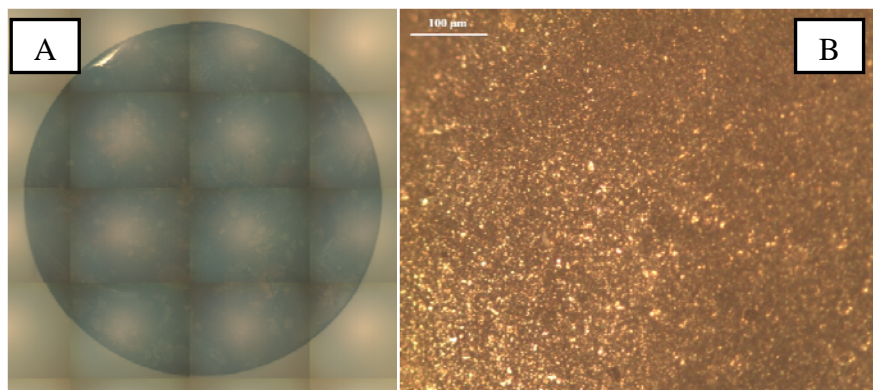


Figura 4.15. Ejemplo de un mosaico del Alloy 900 limpio al final de la curva cíclica a 75 °C (A) y una ampliación a 100x (B).

En anteriores estudios realizados en disoluciones de LiBr a distintas concentraciones entre 400 y 850 g/l, se ha observado como al aumentar la concentración de iones bromuro en el medio la morfología del ataque del Alloy 900 cambia pasando de una corrosión de tipo localizada a corrosión generalizada por toda la superficie del electrodo [31]. La explicación de este fenómeno se encuentra en que la elevada concentración de aniones agresivos en el medio hace difícil alcanzar gradientes de concentración apreciables entre el interior de la cavidad y el medio agresivo. No aparecen, por tanto, concentraciones locales significativas de estos aniones agresivos, bromuro, aumentando el número de picaduras o regiones de ataque inicial por resquicio que avanzan lentamente (corrosión generalizada). De ahí que en la disolución de LiBr más concentrada de 992 g/l el inicio de la corrosión se produzca en un punto de la superficie del electrodo (corrosión localizada) y esta corrosión de tipo localizada pasa a ser generalizada por los cambios ocasionados por el producto de corrosión en las condiciones del medio (concentración de iones, pH).

4.3.2.1.4 Cromo

En la Figura 4.16 se observan las curvas potenciodinámicas cíclicas del cromo en la disolución de 992 g/l de LiBr a las temperaturas estudiadas.

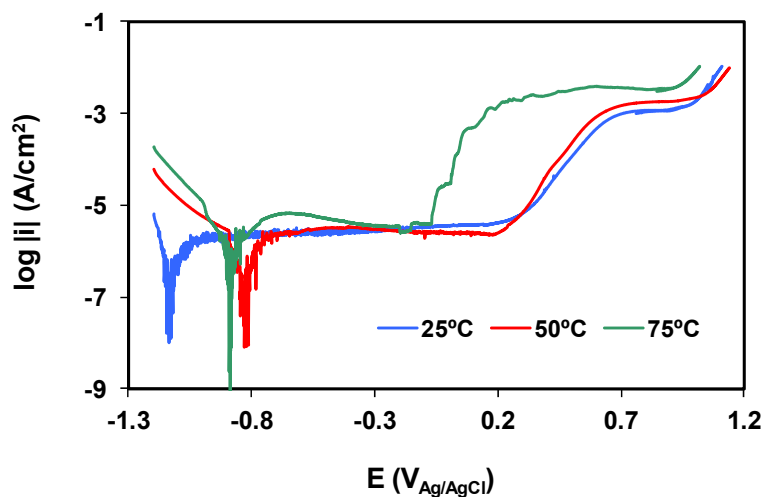


Figura 4.16. Curvas potenciodinámicas cíclicas del cromo en 992 g/l LiBr a distintas temperaturas.

En la Tabla 4.5 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas cíclicas. Dado que el cromo no presenta bucle de histéresis a ninguna temperatura el valor de E_{rp} y su diferencia con E_{corr} se han omitido con respecto a los resultados del resto de materiales.

Tabla 4.5. Parámetros electroquímicos del cromo en 992 g/l LiBr para cada temperatura ensayada.

	25 °C	50 °C	75 °C
E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	-1.13	-0.83	-0.88
i_{corr} (μA/cm ²)	0.18	0.18	0.55
i_p (μA/cm ²)	2.60	3.31	4.70
E_p (V _{Ag/AgCl})	0.49	0.44	0.02
i_{rp} (A/cm ²)	0.01	0.01	0.01
$E_p - E_{corr}$ (V)	1.62	1.27	0.90

Al igual que el resto de materiales de trabajo, el cromo se pasiva de forma espontánea en las condiciones de alta concentración de LiBr estudiadas, ya que sus valores de OCP medidos previamente se sitúan por encima del potencial de corrosión y por debajo del potencial de picadura [28]. La mayor diferencia entre el cromo y los aceros inoxidable, Alloy 31 y Alloy 900, frente a la corrosión localizada, es que el cromo no presenta bucle de histéresis en las curvas cíclicas, por lo que éste se repasiva totalmente frente a una posible corrosión localizada.

Como se observa en la Figura 4.16 la temperatura favorece la reacción catódica de generación de hidrógeno, ya que para cada potencial, la densidad de corriente catódica aumenta con la temperatura. A 25 °C el cromo presenta el menor potencial de corrosión y éste aumenta con la temperatura de forma que a partir de 50 °C permanece aproximadamente constante. Se observa un aumento en la densidad de corriente de corrosión a partir de los 50 °C y de la densidad de corriente de pasivación en todo el rango de temperaturas, la cual es muy constante en todo el rango de pasividad. Al igual que en el resto de los materiales, la temperatura favorece los procesos de corrosión, disminuyendo el potencial de picadura del cromo y su rango de pasividad [28].

A partir de las imágenes adquiridas de la superficie del electrodo de cromo durante las curvas cíclicas se observa corrosión localizada a 75 °C, mientras que en el resto de temperaturas el cromo permanece inmune a este tipo de corrosión. El aumento en la densidad de corriente a partir de un determinado potencial se debe a la oxidación del medio o de los óxidos de cromo, al igual que ocurría en el níquel. Debido a la ausencia de bucle de histéresis, todo el daño generado a 75 °C se repasiva totalmente. En la Figura 4.17 se observan las imágenes de la superficie del electrodo de cromo al final de las curvas potenciodinámicas cíclicas en LiBr a las distintas temperaturas estudiadas. A 25 y 50 °C no se observa ningún producto de corrosión, mientras que a 75 °C ocurre lo mismo que en el níquel, aparece un producto de color oscuro en el borde del electrodo, el cual desciende por la superficie del electrodo debido a la disposición del electrodo en la celda electroquímica, catalizando los procesos de corrosión, tal como lo han observado en estudios previos en LiBr [5].

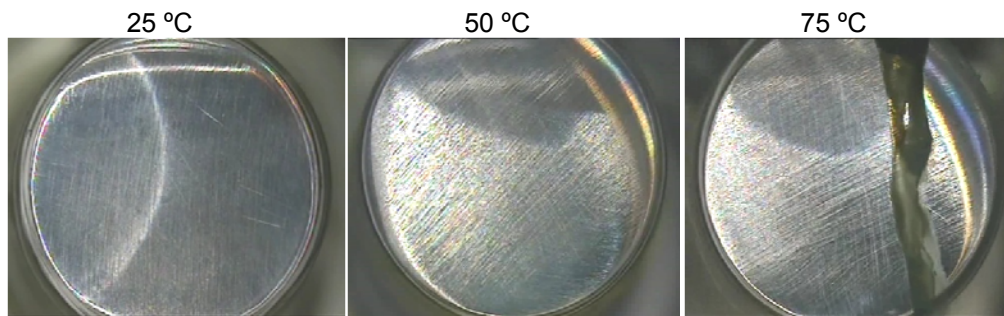


Figura 4.17. Imágenes de la superficie del cromo en el interior de la celda electroquímica al final de las curvas cíclicas en 992 g/l LiBr para cada temperatura.

4.3.2.2 Influencia del material en la resistencia a la corrosión a diferentes temperaturas.

A continuación se representan las curvas potenciodinámicas cíclicas en función del material de trabajo para cada una de las temperaturas ensayadas (Figura 4.18).

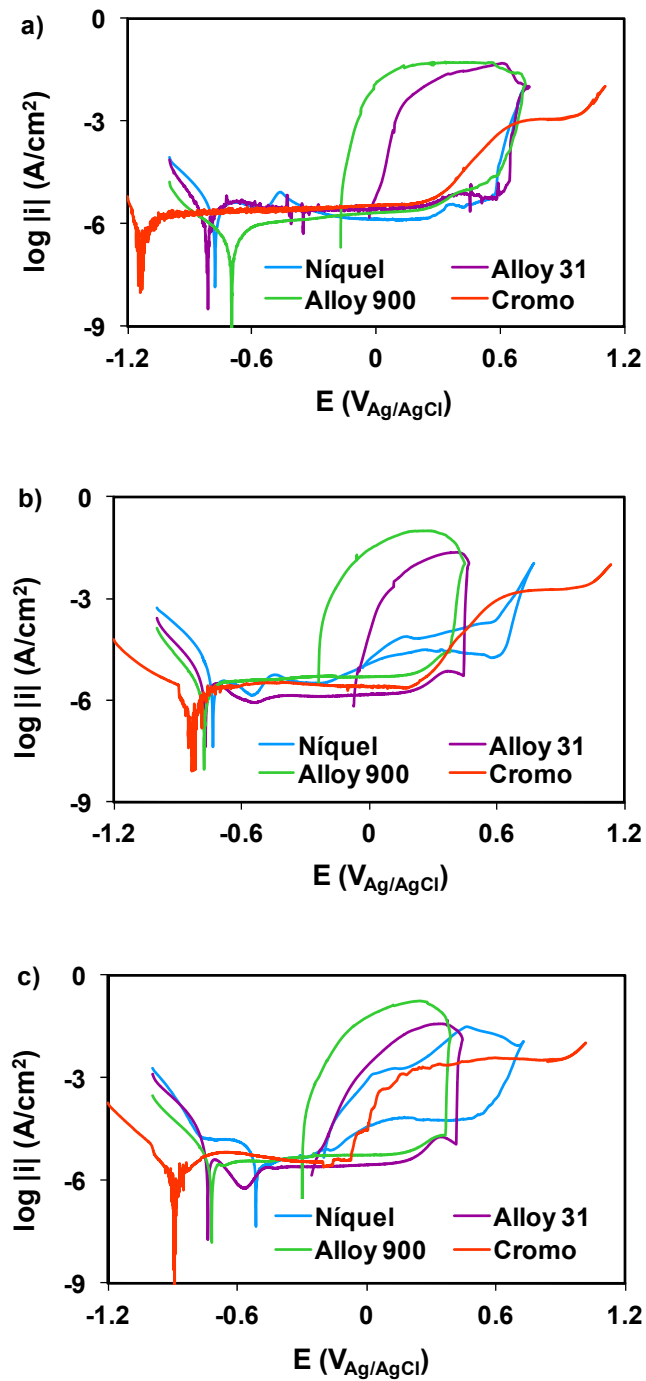


Figura 4.18. Curvas potenciodinámicas cíclicas del níquel, cromo, Alloy 31 y Alloy 900 en 992 g/l LiBr a 25 °C (a), 50° (b) y 75 °C (c).

El níquel presenta la mayor densidad de corriente catódica, mientras que el cromo la menor, de ahí que el níquel sea un material ampliamente estudiado como posible cátodo para la generación de hidrógeno [32-34] por su elevada electroactividad para la reacción de evolución del hidrógeno (REH), como se verá en el siguiente capítulo.

La zona de pasividad de las dos aleaciones es similar, mientras que la del níquel es más inestable puesto que la densidad de corriente de pasivación aumenta a medida que se acerca a la región transpasiva. De acuerdo con Landolt [28] la densidad de corriente de pasivación está influenciada por determinados elementos de la aleación. En este caso, un aumento en la concentración de Molibdeno hace que la i_p disminuya. Como se puede observar en la Figura 4.18 (b, c), a 50 y 75 °C el Alloy 31 es el material de trabajo que presenta menor densidad de corriente de pasivación, como consecuencia de que su capa de óxido puede ser menos conductora debido al alto contenido en Cr y Mo. El cromo también presenta zonas de pasivación muy estables, permaneciendo i_p prácticamente constante en todo el rango de pasividad.

En cuanto al comportamiento frente a la repasivación del material, ni el cromo ni el níquel, a 25 °C, presentan bucle de histéresis y exhiben el mejor comportamiento frente a la corrosión, ya que al final del ensayo no presentan superficie corroída como en el caso de ambas aleaciones. El bucle del níquel alcanza densidades de repasivación menores. El Alloy 31 y el Alloy 900 presentan un bucle de histéresis similar, siendo mayor el del Alloy 900, lo que supone menor capacidad de repasivación. Para todas las temperaturas, las dos aleaciones tienen en el inicio del bucle de histéresis una subida en la densidad de corriente mucho más brusca que en el caso del níquel correspondiendo a un inicio de corrosión muy localizado. Esta diferencia se observa sobre todo a elevadas temperaturas, debido a que el níquel no sufre el ataque por picaduras.

4.3.2.2.1 Parámetros característicos de la corrosión

A continuación se representan los parámetros electroquímicos determinados a partir de las curvas potenciodinámicas cíclicas de los cuatro materiales de trabajo en función de la temperatura de la disolución de 992 g/l de LiBr empleada.

4.3.2.2.1.1 Potencial y densidad de corriente de corrosión

Las Figura 4.19 y Figura 4.20 muestran los valores de potencial y densidad de corriente de corrosión de los distintos materiales estudiados respectivamente.

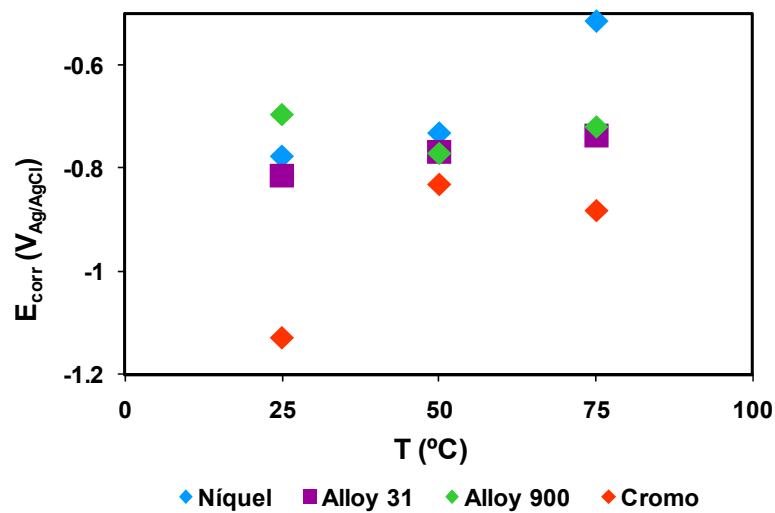


Figura 4.19. Potencial de corrosión de los materiales de trabajo en 992 g/l LiBr a 25, 50 y 75 °C.

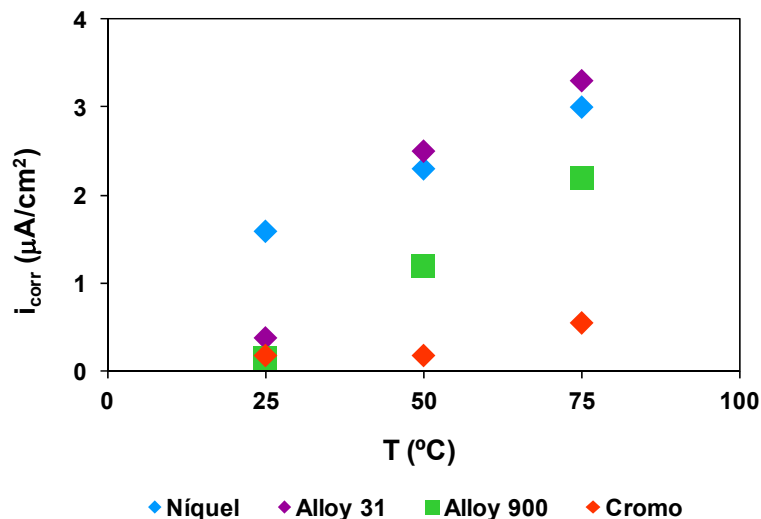


Figura 4.20. Densidad de corriente de corrosión de cada material de trabajo en 992 g/l LiBr a 25, 50 y 75 °C.

El potencial de corrosión para el níquel y el Alloy 31 aumenta con la temperatura, por el contrario en el Alloy 900 permanece prácticamente constante con el aumento de temperatura. En el cromo se observa un aumento entre 25 y 50 °C, pero a continuación disminuye ligeramente. Se observa que el cromo es el material de trabajo con menor potencial de corrosión en todo el rango de temperaturas estudiado. A 25 °C el níquel y el Alloy 31 presentan un potencial de corrosión similar, mientras que el Alloy 900 presenta el mayor potencial de corrosión ($-0.696 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). A 50 °C y 75 °C ambas aleaciones, Alloy 31 y Alloy 900, presentan un potencial de corrosión muy parecido, siendo el del níquel más noble.

La densidad de corriente de corrosión aumenta en todos los casos con la temperatura. Para el níquel y el Alloy 900 lo hace de forma lineal, aunque el Alloy 900 tiene una pendiente mayor, de $0.041 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ frente a $0.028 \text{ mA}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ del níquel. Por otra parte, el Alloy 31, entre 25 y 50 °C presenta un incremento mayor que entre 50 y 75 °C. La densidad de corriente de corrosión del cromo en cambio sufre una menor influencia de la temperatura.

En muchos estudios se ha observado como la temperatura tiene un gran efecto en la velocidad de corrosión electroquímica de los metales [9,35,36]. A partir de los valores de la densidad de corriente de corrosión de cada uno de los materiales en la disolución de trabajo (Tablas 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5) se obtiene la representación en forma semilogarítmica (Figura 4.21), de acuerdo con la ley de Arrhenius:

$$\ln i_{\text{corr}} = \ln A_0 + \frac{-E_a}{RT} \quad (4.1)$$

donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, E_a representa la energía de activación aparente del proceso de corrosión en J/mol, R es la constante universal de los gases en J/(mol K), T es la temperatura absoluta en K, y A_0 es el factor pre-exponencial. La energía de activación del proceso de corrosión se determina a partir de la pendiente de la representación gráfica del $\ln i_{\text{corr}}$ frente a $1/T$, Figura 4.21.

En la Tabla 4.6 se presentan los datos correspondientes a los valores de las pendientes y coeficientes de regresión del ajuste de los datos experimentales, y los valores de la energía de activación.

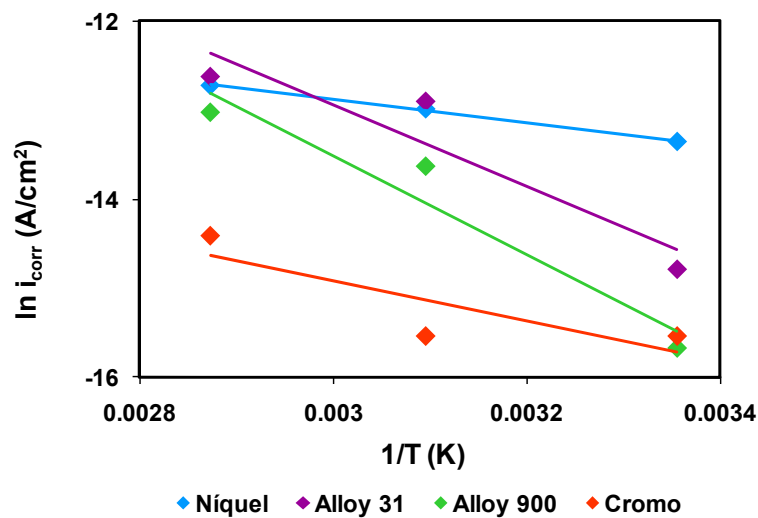


Figura 4.21. Representación de la ley Arrhenius de la densidad de corriente de corrosión de cada uno de los materiales de trabajo en 992 g/l LiBr.

Tabla 4.6. Valores experimentales de la pendiente, el coeficiente de regresión y la energía de activación para cada uno de los materiales en 992 g/l LiBr.

	R^2	E_a (kJ/mol)
Níquel	0.997	10.9
Alloy 31	0.875	37.8
Alloy 900	0.935	46.1
Cromo	0.710	18.8

Como se observa en la Tabla 4.6 al disminuir el contenido en níquel del material de trabajo aumenta el valor de la energía de activación de forma lineal con un valor de la pendiente de 0.375 como se observa en la Figura 4.22. La E_a del cromo se asemeja más al níquel que a las dos aleaciones, al igual que ocurre en el comportamiento frente a la corrosión que se ha observado en las curvas potenciodinámicas cíclicas. De los resultados obtenidos, se observa una mayor resistencia a la corrosión en el caso de las aleaciones que en el níquel y el cromo, ya que poseen mayores E_a , lo cual es debido al efecto beneficioso que se obtiene al alear cromo y molibdeno con el níquel en los aceros inoxidable [1,2,37].

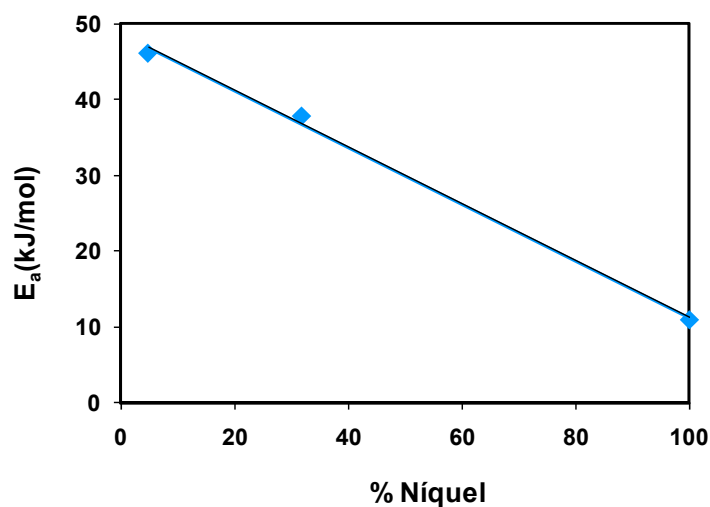


Figura 4.22. Valor de la energía de activación en función del contenido en níquel.

A partir de los valores de la energía de activación se puede concluir que los procesos de corrosión que tienen lugar en las condiciones de trabajo están bajo control por difusión en el caso del níquel y el cromo, bajo control mixto de difusión y transferencia de carga en el Alloy 31 y bajo control por activación en el Alloy 900. De acuerdo con los valores de referencia que marca la bibliografía [36,38], se determina que valores de E_a por debajo de 30 kJ/mol corresponden a un control por difusión, entre 30 y 39 kJ/mol control mixto y por encima de 40 kJ/mol un control por activación, tal como se muestra en la Tabla 4.7

Tabla 4.7. Mecanismo de control de la corrosión según los valores de E_a .

E_a (kJ/mol)	Mecanismo de control
< 30	Difusión
30-40	Mixto: difusión y activación
> 40	Activación

4.3.2.2.1.2 Densidad de corriente de pasivación

En la Figura 4.23 se representan los valores de la densidad de corriente de pasivación correspondientes a las curvas potenciodinámicas cíclicas de la Figura 4.18. Se observa que para todos los materiales de trabajo los valores de i_p oscilan entre 1.3 y 4.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A 25 °C el níquel presenta el menor valor de i_p de todos los materiales de trabajo, mientras que a temperaturas superiores, es el Alloy 31 el que posee las menores densidades de pasivación debido a su alto contenido en Mo y Cr. Heakal [37] y Olsson y colaboradores [1] han constatado como un aumento en el contenido en Mo en aceros inoxidable de Ni y Cr mejora las propiedades del material frente a la corrosión, aumentando el espesor de la capa pasiva entre otros.

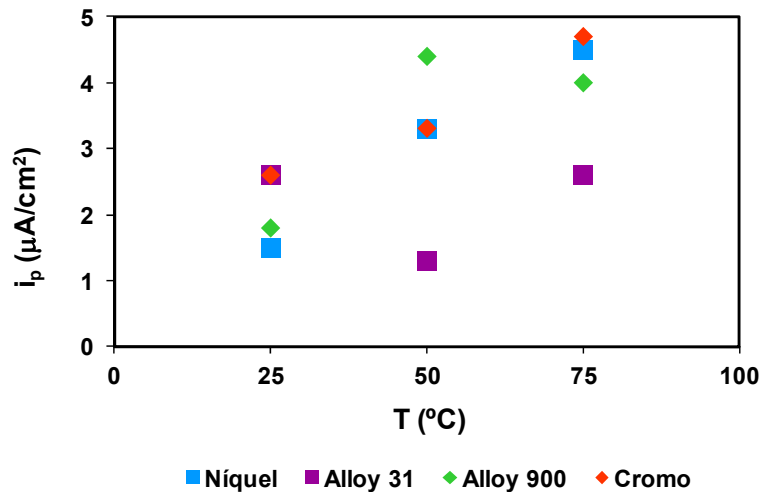


Figura 4.23. Densidad de corriente de pasivación del níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

Varios autores [39-41] han propuesto que la velocidad de las reacciones de transferencia tanto de iones como de electrones depende de las propiedades de los óxidos que forman la capa pasiva. M. Bojinov [40] obtuvo que tanto la conductividad iónica como la electrónica de las capas pasivas formadas en las aleaciones Ni y Cr-Ni son considerablemente superiores a las formadas en cromo puro, por lo que la densidad de corriente en la zona de pasivación también es superior. A pesar de esta teoría, el níquel y el Alloy 31 (31.85% Ni) con mayor contenido en níquel que el Alloy 900 (4.85% Ni), registran menores densidades de corriente de pasivación; esto es debido a la acción del resto de elementos de aleación como son el molibdeno o el nitrógeno entre otros. Algunos autores [42,43] atribuyen al nitrógeno la capacidad de pasivación de los materiales que lo contienen, la mayor presencia en el caso del Alloy 31 frente al Alloy 900 puede hacer que disminuya la densidad de corriente de pasivación en el primero.

De todo esto se deduce que una mayor densidad de corriente de pasivación no implica necesariamente una mayor susceptibilidad a la corrosión por picadura, ya que hay que considerar también el potencial de picadura alcanzado.

Como se ha visto anteriormente, el cromo no presenta corrosión por picaduras, a pesar de poseer elevadas i_p .

4.3.2.2.1.3 Potencial de picadura

La temperatura es uno de los factores más importantes en el estudio de la corrosión localizada, donde es conocido que un aumento de la temperatura disminuye la resistencia a la corrosión localizada [44]. La Figura 4.24 muestra que el potencial de picadura disminuye con la temperatura para todos los materiales, excepto para el níquel en el que E_p aumenta ligeramente a 50 °C. El Alloy 900 presenta valores menores que el Alloy 31 para todas las temperaturas, ya que en los aceros inoxidable a menor contenido en cromo el E_p disminuye y además la menor cantidad de Mo en el Alloy 900 favorece la disminución del E_p [1,2,15,45].

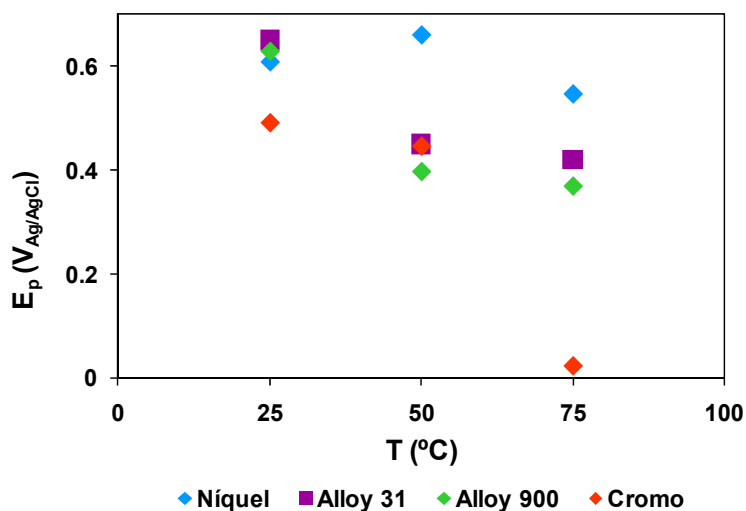


Figura 4.24. Potenciales de picadura en 992 g/l LiBr de cada uno de los materiales de trabajo en función de la temperatura.

Para el Alloy 31 y el Alloy 900 cuando aumenta la temperatura, el potencial de picadura disminuye, por lo que el material de trabajo es más susceptible a la

corrosión por picaduras. Sin embargo, a partir de 50 °C el potencial de picadura de ambas aleaciones no sufre apenas variación. Resultados similares se han obtenido en NaCl con aceros inoxidable que contenían Cr, Ni y Mo [28].

Varios autores establecen que el níquel no se encuentra en la capa pasiva de los aceros inoxidable convencionales, pero si el contenido en níquel es suficientemente alto, como en el Alloy 31 (31.85 % Ni), éste puede formar parte de la capa pasiva y aumentar la resistencia a la corrosión por picadura [42,46]. Además, algunos autores sugieren que el níquel refuerza el efecto pasivante del cromo, ya que aumenta la estabilidad de la capa de óxido de cromo superficial y favorece su formación [47]. Por otro lado, un elevado contenido en níquel favorece la formación de fase austenítica, la cual mejora la resistencia a la picadura [43]. Todas estas razones hacen que los materiales con los que se está trabajando, tanto el acero inoxidable austenítico altamente aleados como el acero inoxidable duplex, presenten potenciales de picadura mucho más nobles que los aceros inoxidable austeníticos convencionales (AISI 304, AISI 316, AISI 316L), con contenidos en níquel del 8 al 10 % [27,48]. Concretamente estos aceros convencionales registran potenciales de picadura en las disoluciones de LiBr de trabajo por debajo de 0 V_{Ag/AgCl} en las disoluciones más concentradas [49].

Sugimoto y Sawada [50] proponen que el molibdeno se disuelve a iones molibdato y queda depositado sobre las picaduras, de modo que la adsorción de MoO₄⁻² sobre las picaduras inhibe su crecimiento en los estados iniciales de formación de las mismas. Newman [51] también expuso que los iones molibdato pueden ser adsorbidos sobre la superficie del metal inhibiendo la cinética de disolución del mismo. De este modo se facilita que los lugares donde se han nucleado las picaduras se reparen, lo que también se traduce en un aumento del potencial de picadura [52]. Williams [53] propuso que el efecto de la adición de molibdeno es disminuir la densidad de corriente en la superficie de la picadura y así disminuir la probabilidad de que una micropicadura pueda crecer de manera estable. Estos mecanismos sugeridos por distintos autores confirman los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral: la presencia de elevados porcentajes de níquel y molibdeno en una aleación aumenta la resistencia a la corrosión por picadura de la misma en disoluciones de LiBr.

4.3.2.2.1.4 Potencial y densidad de corriente de repasivación

En las Figura 4.25 y Figura 4.26 se representan el potencial y la densidad de corriente de repasivación de cada material de trabajo en función de la temperatura de la disolución de LiBr respectivamente. Dado que el níquel a 25 °C y el cromo no presentaban bucle de histéresis, no poseen valor de E_{rp} .

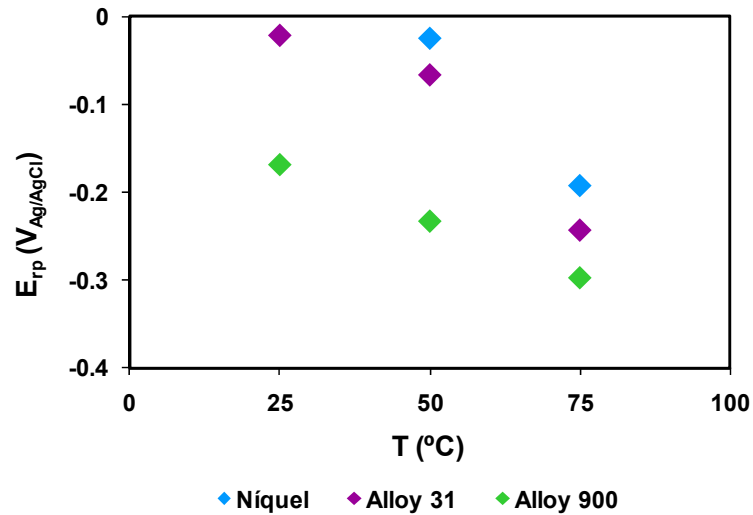


Figura 4.25. Potencial de repasivación correspondiente a las curvas cíclicas del níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

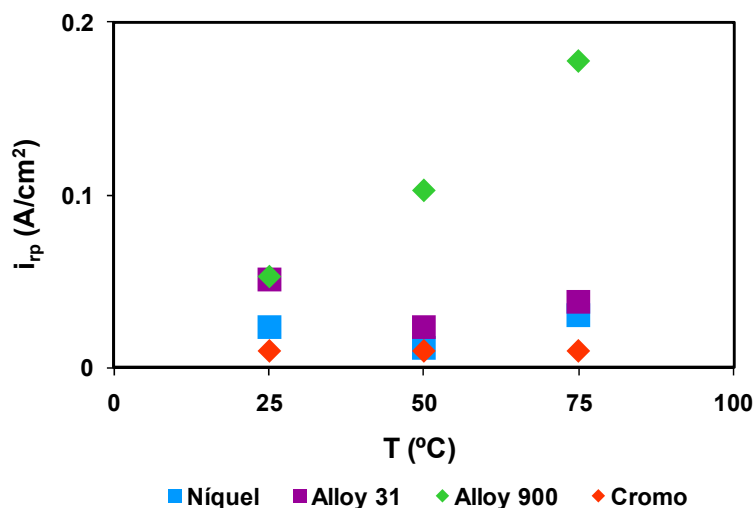


Figura 4.26. Densidad de corriente de repasivación correspondiente a las curvas cíclicas del níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

En relación al potencial de repasivación, la Figura 4.25 muestra que el níquel, elemento que promueve la repasivación de las picaduras en aceros inoxidable [54], es el material de trabajo que posee mayor valor de E_{rp} . Comparando ambas aleaciones, es el Alloy 31 el que posee mayor E_{rp} para cada una de las temperaturas y el que tiene mayor contenido en níquel y molibdeno [52], elemento que también promueve la repasivación,. De hecho, J.O. Park [55] sugirió que la mejora del comportamiento frente a la repasivación de los materiales que contienen molibdeno es causada por la adsorción de molibdatos o la formación de precipitados ricos en molibdeno, los cuales disminuyen la velocidad de disolución anódica del metal.

Dado que la densidad de corriente de repasivación es una medida inversa de la capacidad de los materiales para repasivarse y de la propagación de la corrosión [56], se deduce que el Alloy 900 es el material que peor se repasiva ya que posee los máximos valores de i_{rp} . De hecho, el Alloy 900 es el que presenta mayor superficie corroída al final de los ensayos (Figura 4.14). Los menores

valores de densidad de corriente de repasivación a bajas temperaturas explica que la superficie de los electrodos apenas resulte dañada tras ser sometidos a las curvas de polarización cíclicas en estas disoluciones.

En el caso del cromo y el níquel, a 25 °C, como no presentan corrosión localizada poseen un valor de i_{rp} correspondiente al valor impuesto para que la curva vuelva en sentido catódico, 10 mA/cm².

Independientemente de los valores del potencial de repasivación obtenidos para cada temperatura, un aspecto importante es que bajo todas las condiciones estudiadas los materiales son capaces de regenerar la capa pasiva ante una posible ruptura local de la misma, puesto que en todos los casos el valor de potencial de repasivación es mayor que el de corrosión. Por tanto, la capa pasiva formada por los productos de oxidación del metal se mantiene estable en el rango de potenciales en el que las picaduras son metaestables, es decir, nuclean pero no crecen, ya que la capa protectora es capaz de regenerarse casi instantáneamente. Sin embargo a partir de un cierto potencial la capa pasiva no es capaz de regenerarse y las picaduras, una vez iniciadas, comienzan a crecer, de modo que se registra un aumento en la densidad de corriente que atraviesa el electrodo. No obstante, si el potencial disminuye hasta situarse de nuevo en el que correspondería a la zona de pasivación, las picaduras son capaces de repasivarse en todas las disoluciones. Para estudiar dicha regeneración, es más interesante conocer el ancho del bucle de histéresis anódico ($E_p - E_{rp}$), puesto que la regeneración de la capa pasiva es más fácil cuanto menor sea la diferencia entre el potencial de picadura y el de repasivación, y por tanto mayor será la resistencia a la corrosión localizada. En la Figura 4.27 se representan los valores de $E_p - E_{rp}$ en función de la temperatura para los materiales de trabajo que presentan bucle de histéresis.

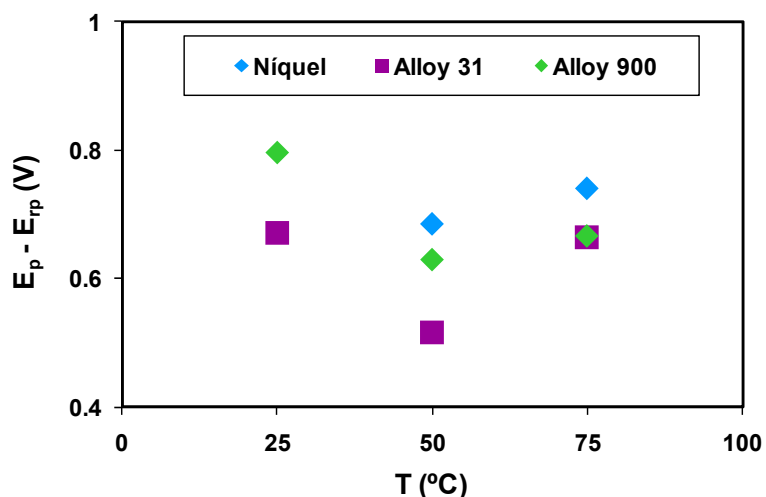


Figura 4.27. Anchura del bucle de histéresis anódico, $E_p - E_{rp}$, de cada material de trabajo en función de la temperatura de la disolución de 992 g/l LiBr.

El Alloy 31 posee los valores de ancho del bucle menores para cada temperatura, de ahí que aparte de poseer mejor resistencia a la corrosión por picaduras, una vez ésta comienza tiene mejor facilidad para repasivarse. El Alloy 900 posee mayor rango de pasividad imperfecta a 25 °C, mientras que a las temperaturas superiores el níquel posee los valores más altos.

La Figura 4.28 muestra el rango de pasividad perfecta ($E_{rp} - E_{corr}$) para cada uno de los materiales de trabajo, donde se observa que para todos los materiales, al aumentar la temperatura, dicho rango disminuye, siendo el Alloy 900 el menos influenciado por la temperatura. El Alloy 31 permanece en estado pasivo durante un mayor rango de potencial que el resto de materiales.

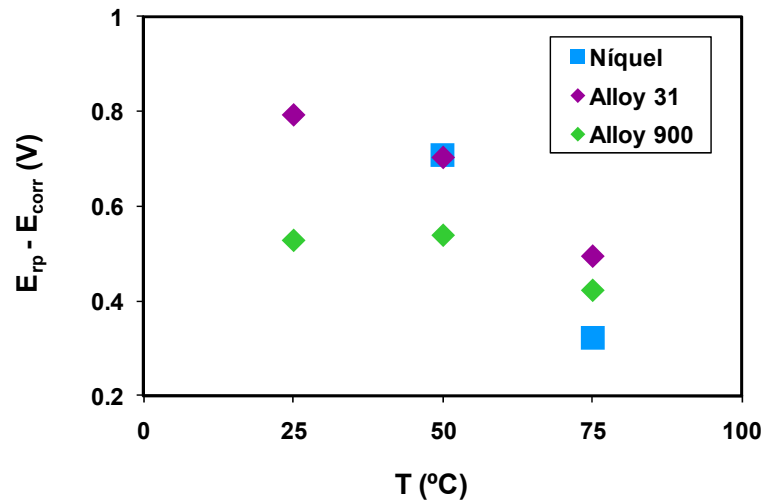


Figura 4.28. Zona de pasividad perfecta ($E_{rp} - E_{corr}$) para los materiales de trabajo en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

En la Figura 4.29 se representan los rangos de pasividad perfecta e imperfecta de cada uno de los materiales de trabajo obtenidos de las curvas potenciodinámicas cíclicas. La cruz corresponde a los valores de OCP obtenidos al inicio de cada uno de los ensayos. Se observa como la situación de equilibrio (OCP) se da en la zona de pasividad perfecta para todos los materiales y temperaturas estudiados.

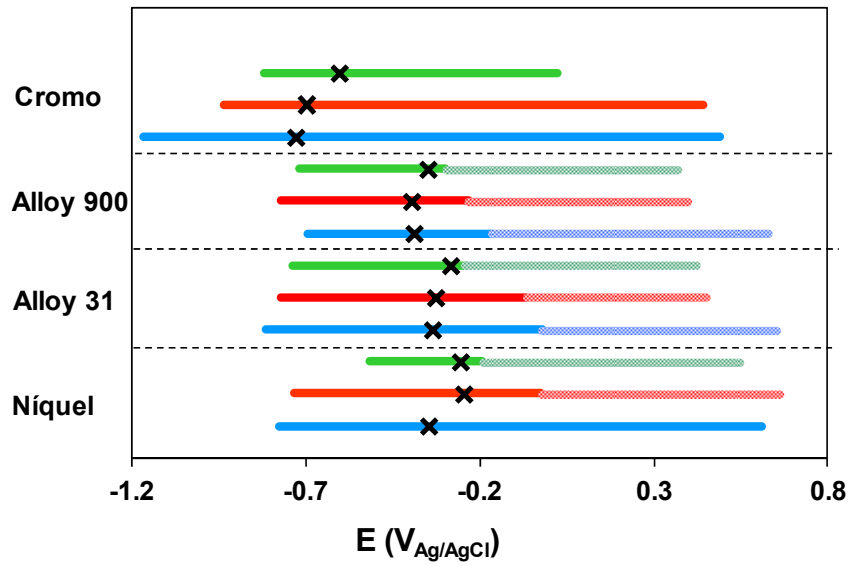


Figura 4.29. Rangos de pasividad perfecta (—) e imperfecta (.....) y valor de OCP (X) para los materiales de trabajo en 992 g/l LiBr a 25 °C (azul), 50 °C (rojo) y 75 °C (verde).

4.4. CONCLUSIONES

Tras el estudio de los potenciales a circuito abierto y las curvas potenciodinámicas cíclicas de cada uno de los materiales de trabajo en una disolución de 992 g/l de LiBr a diferentes temperaturas se ha obtenido información acerca del comportamiento frente a la corrosión de cada uno de ellos:

✓ Todos los materiales de trabajo, níquel, cromo, Alloy 31 y Alloy 900, se pasivan de forma espontánea en la disolución de 992 g/l de LiBr a todas las temperaturas estudiadas, ya que sus valores de OCP se encuentran en el rango de pasividad perfecta de las curvas potenciodinámicas cíclicas.

✓ Los cuatro materiales de trabajo poseen valores de densidad de corriente de corrosión y de pasivación muy pequeñas del orden de 0.1 a 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de ahí que las velocidades de corrosión y de disolución pasiva también lo sean.

✓ El cromo y el níquel presentan la mejor resistencia a la corrosión localizada en la disolución estudiada, ya que no presentan daño al final de los ensayos. En cuanto a la morfología del ataque, el Alloy 31 y el Alloy 900 inician su corrosión de forma localizada y con el aumento de potencial/intensidad pasa a ser corrosión generalizada, observándose en el Alloy 900 mayor superficie atacada.

✓ La temperatura disminuye la resistencia a la corrosión de todos los materiales, aumentando la densidad de corriente de pasivación, la de corrosión y los potenciales de corrosión con la temperatura. El mecanismo de control de la corrosión depende de la naturaleza del material.

✓ El Alloy 900 es el material que tiene un menor E_p en la disolución de LiBr y presenta menor capacidad de repasivación. La acción combinada del níquel y el cromo junto al molibdeno hacen del Alloy 31 el material más idóneo para su empleo en las máquinas de absorción en las condiciones estudiadas, ya que posee la mayor resistencia a la corrosión.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C.-O.A.Olsson, D.Landolt, Passive films on stainless steels--chemistry, structure and growth, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1093-1104.
- [2] A.U.Malik, N.A.Siddiqi, S.Ahmad, I.N.Andijani, The effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in seawater, *Corrosion Sci.* 37 (1995) 1521-1535.
- [3] S.Jiangzhou, R.Z.Wang, Experimental research on characteristics of corrosion-resisting nickel alloy tube used in triple-effect LiBr/H₂O absorption chiller, *Appl. Therm. Eng.* 21 (2001) 1161-1173.
- [4] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Corrosion behavior of austenitic and duplex stainless steel weldings in aqueous lithium bromide solution, *Corrosion.* 60 (2004) 982-995.
- [5] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Effects of solution temperature on localized corrosion of high nickel content stainless steels and nickel in chromated LiBr solution, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 3349-3374.
- [6] V.Guiñón-Pina, A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, Influence of temperature and applied potential on the electrochemical behaviour of nickel in LiBr solutions by means of electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 2406-2415.
- [7] M.J.Muñoz-Portero, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Perez-Herranz, Pourbaix diagrams for chromium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 807-819.
- [8] M.J.Muñoz-Portero, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Pourbaix diagrams for nickel in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C, *Corrosion.* 63 (2007) 625-634.

- [9] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, S.L.Nuevalos, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Corrosion studies of austenitic and duplex stainless steels in aqueous lithium bromide solution at different temperatures, *Corrosion Sci.* 46 (2004) 2955-2974.
- [10] L.F.Garfias-Mesias, J.M.Sykes, Metastable pitting in 25 Cr duplex stainless steel, *Corrosion Sci.* 41 (1999) 959-987.
- [11] N.J.Laycock, Effects of Temperature and Thiosulfate on Chloride Pitting of Austenitic Stainless Steels, *Corrosion.* 55 (1999) 590-595.
- [12] N.De Cristofaro, M.Piantini, N.Zacchetti, The influence of temperature on the passivation behaviour of a super duplex stainless steel in a boric-borate buffer solution, *Corrosion Sci.* 39 (1997) 2181-2191.
- [13] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Effect of aqueous lithium bromide solutions on the corrosion resistance and galvanic behavior of copper-nickel alloys, *Corrosion.* 59 (2003) 32-41.
- [14] G.Lothonkum, S.Chaikittisilp, A.W.Lothonkum, XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 203-210.
- [15] I.Olefjord, L.Wegrelius, The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels, *Corrosion Sci.* 38 (1996) 1203-1220.
- [16] C.O.Olsson, The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS, *Corrosion Sci.* 37 (1995) 467-479.
- [17] R.Leiva-García, M.J.Muñoz-Portero, J.García-Antón, Evaluation of Alloy 146, 279, 900, and 926 sensitization to intergranular corrosion by means of electrochemical methods and image analysis, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 2080-2091.

- [18] D.M.García-García, J.García-Antón, A.Igual-Muñoz, E.Blasco-Tamarit, Effect of cavitation on the corrosion behaviour of welded and non-welded duplex stainless steel in aqueous LiBr solutions, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 2380-2405.
- [19] E.Symniotis, Galvanic Effects on the Active Dissolution of Duplex Stainless-Steels, *Corrosion.* 46 (1990) 2-12.
- [20] I.Milosev, M.Metikos-Hukovic, The behaviour of Cu-xNi (x = 10 to 40 wt%) alloys in alkaline solutions containing chloride ions, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 1537-1548.
- [21] N.B.Hakiki, S.Boudin, B.Rondot, M.Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Sci.* 37 (1995) 1809-1822.
- [22] E.Blasco-Tamarit, A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, Effect of temperature on the galvanic corrosion of a high alloyed austenitic stainless steel in its welded and non-welded condition in LiBr solutions, *Corrosion Sci.* 49 (2007) 4472-4490.
- [23] D.J.Kim, H.C.Kwon, H.P.Kim, Effects of the solution temperature and the pH on the electrochemical properties of the surface oxide films formed on Alloy 600, *Corrosion Sci.* 50 (2008) 1221-1227.
- [24] H.Zhang, Y.L.Zhao, Z.D.Jiang, Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO₂ and Cl⁻ environment, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3370-3374.
- [25] M.Bojinov, G.Fabricius, P.Kinnunen, T.Laitinen, K.Makela, T.Saario, G.Sundholm, Electrochemical study of the passive behaviour of Ni-Cr alloys in a borate solution - a mixed-conduction model approach, *J. Electroanal. Chem.* 504 (2001) 29-44.

- [26] Y.Y.Chen, L.B.Chou, H.C.Shih, Factors affecting the electrochemical behavior and stress corrosion cracking of Alloy 690 in chloride environments, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 37-49.
- [27] E.Blasco-Tamarit, A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, D.García-García, Effect of aqueous LiBr solutions on the corrosion resistance and galvanic corrosion of an austenitic stainless steel in its welded and non-welded condition, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 863-886.
- [28] Dieter Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, EPFL Press, 2007.
- [29] C.Donik, A.Kocijan, D.Mandrino, I.Paulin, M.Jenko, B.Pihlar, Initial oxidation of duplex stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7056-7061.
- [30] P.Marcus, J.M.Grimal, The anodic dissolution and passivation of Ni---Cr---Fe alloys studied by ESCA, *Corrosion Sci.* 33 (1992) 805-814.
- [31] García-García, D. M., Influencia de la cavitación sobre el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable duplex, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. 2006.
- [32] C.Hitz, A.Lasia, Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 213-222.
- [33] A.Lasia, A.Rami, Kinetics of Hydrogen Evolution on Nickel Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 123-141.
- [34] V.Marinovic, J.Stevanovic, B.Jugovic, M.Maksimovic, Hydrogen evolution on Ni/WC composite coatings, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1005-1009.
- [35] A.Popova, E.Sokolova, S.Raicheva, M.Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Sci.* 45 (2003) 33-58.

- [36] K.M.Ismail, A.M.Fathi, W.A.Badawy, The influence of Ni content on the stability of copper-nickel alloys in alkaline sulphate solutions, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 823-831.
- [37] F.E.T.Heakal, A.A.Ghoneim, A.M.Fekry, Stability of spontaneous passive films on high strength Mo-containing stainless steels in aqueous solutions, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 405-413.
- [38] R.M.El Sherif, K.M.Ismail, W.A.Badawy, Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 5139-5150.
- [39] T.Laitinen, N.Bojinov, I.Betova, K.Mäkelä, T.Saario, The properties of and transport phenomena in oxide films on iron, nickel, chromium and their alloys in aqueous environments, STUK-YTO-TR150, ISBN 951-712-286-1, Helsinki, 1999
- [40] M.Bojinov, G.Fabricius, P.Kinnunen, T.Laitinen, K.Mäkelä, T.Saario, G.Sundholm, The mechanism of transpassive dissolution of Ni-Cr alloys in sulphate solutions, *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown* 45 (2000) 2791-2802.
- [41] J.W.Schultze, M.M.Lohrengel, Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research., *Electrochim. Acta.* 45 (2004) 2499-2513.
- [42] P.I.Marshall, T.G.Gooch, Effect of Composition on Corrosion Resistance of High-Alloy Austenitic Stainless Steel Weld Metals, *Corrosion*, 49 (1993) 514-526.
- [43] A.A.Hermas, K.Ogura, S.Takagi, T.Adachi, Effects of Alloying Additions on Corrosion and Passivation Behaviours of Type 304 Stainless Steel, *Corrosion* 51 (1995) 3-10.

- [44] J.O.Park, S.Matsch, H.Böhni, Effects of Temperature and Chloride Concentration on Pit Initiation and Early Pit Growth of Stainless Steel, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B34-B39.
- [45] M.A.Ameer, A.M.Fekry, F.E.T.Heakal, Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions, *Electrochim. Acta.* 50 (2004) 43-49.
- [46] G.Lothonkum, S.Chaikittisilp, A.W.Lothonkum, XPS investigation of surface films on high Cr-Ni Ferritic and austenitic stainless steel, *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003) 202-209.
- [47] Apráiz Barreiro, J., *Aceros especiales y otras aleaciones*, Dossat, 1986.
- [48] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Corrosion behavior and galvanic coupling of stainless steels, titanium, and Alloy 33 in lithium bromide solutions, *Corrosion.* 59 (2003) 606-615.
- [49] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Corrosion behaviour and galvanic coupling of stainless steels, titanium and Alloy 33 in Lithium Bromide solutions, *Corrosion.* 59 (2003) 606-615.
- [50] K.Sugimoto, Y.Sawada, *Corrosion.* 32 (1976) 347-352.
- [51] R.C.Newman, *Corrosion Sci.* 25 (1985) 331-341.
- [52] A.Al-Odwani, J.Carew, M.Al-Tabtabaei, A.Al-Hijji, Materials performance in SWRO desalination plant at KISR research and development program, *Desalination.* 135 (2001) 99-110.
- [53] D.E.Williams, J.Stewart, P.H.Balkwill, The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel, *Corrosion Sci.* 36 (1994) 1213-1235.
- [54] M.Kaneko, H.S.Isaacs, Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitics-stainless steels in bromide and chloride solutions, *Corrosion Sci.* 44 (2002) 1825-1834.

- [55] J.O.Park, T.Suter, H.Böhni, Role of Manganese Sulfide Inclusions on Pit Initiation of Super Austenitic Stainless steels, *Corrosion*. 59 (2003) 59-67.
- [56] A.Neville, T.Hodgkiess, An assessment of the corrosion behaviour of high-grade alloys in seawater at elevated temperature and under a high velocity impinging flow, *Corrosion Sci.* 38 (1996) 927-956.

CAPÍTULO 5

Estudio de la reacción de evolución de hidrógeno (REH) en LiBr mediante técnicas de polarización

5.1. OBJETIVO

El objetivo de este capítulo de la Tesis Doctoral es el estudio de la reacción de evolución del hidrógeno (REH) con la temperatura sobre los metales y aleaciones empleados en el estudio frente a la corrosión (capítulo 4) en la disolución de bromuro de litio concentrado (992 g/l). Para ello se emplean diferentes técnicas electroquímicas: ensayos potenciodinámicos, ensayos potencioestáticos, ensayos galvanostáticos, medidas de potencial a circuito abierto y análisis digital de imagen.

5.2. METODOLOGÍA

De las diferentes técnicas electroquímicas descritas en el capítulo 3, para estudiar la reacción de evolución del hidrógeno de los materiales de trabajo en la disolución de bromuro de litio, se ha empleado la secuencia experimental que a continuación se detalla:

En primer lugar, para realizar una caracterización individual de cada uno de los materiales de trabajo frente a la REH, se ha realizado una curva de polarización i - U , descrita en el apartado 3.4.3, aplicando un potencial de celda entre 0 y 12 V, a una velocidad de barrido de 10 mV/s. A partir de ésta se ha determinado el potencial experimental de descarga de hidrógeno de cada uno de los materiales de trabajo en la disolución de 992 g/l de LiBr en un rango de temperaturas comprendido entre 25 °C y 85 °C.

En segundo lugar se ha llevado a cabo una serie de ensayos electroquímicos sucesivos:

- *Potencial a circuito abierto (OCP)*. En los ensayos realizados se mide el potencial del electrodo de trabajo sin que haya paso de corriente durante una hora. A partir del registro de $E=f(t)$ se obtiene el valor de este primer potencial a circuito abierto que se denominará OCP_1 .
- *Curva de polarización catódica*. Se realiza una curva de polarización en sentido catódico en un rango de potenciales desde el valor de OCP_1 hasta que se alcanza una densidad de corriente de -20 mA/cm^2 . Se ha empleado una velocidad de barrido de 0.5 mV/s.
- *Ensayo galvanostático*. Se impone una densidad de corriente de -20 mA/cm^2 durante una hora, y se registra el potencial en función del tiempo.
- *Potencial a circuito abierto (OCP)*. Al igual que con el OCP_1 , se mide durante una hora el potencial a circuito abierto del sistema tras el ensayo galvanostático a partir del cual se obtendrá el valor de OCP_2 .

- *Ensayos galvanostáticos.* Se realizan 6 ensayos, cada uno de 15 minutos de duración, aplicando una densidad de corriente de -20, -40, -50, -60, -80 y -100 mA/cm².

A partir de los valores de los parámetros cinéticos determinados en las curvas catódicas (α , b_c e i_0 entre otros, apartado 3.4.3) y los valores de rendimiento y consumo energético obtenidos de los ensayos galvanostáticos se caracterizará la REH de los distintos materiales en la disolución de 992 g/l de LiBr. La influencia de la generación de hidrógeno sobre el comportamiento electroquímico de los materiales estudiados se estudiará a partir de la diferencia entre los valores de OCP antes y después de los ensayos galvanostáticos.

De acuerdo con la bibliografía [1,2], existen distintos modos de comparar la actividad electrocatalítica para la REH. Por un lado se puede fijar una determinada densidad de corriente y calcular el correspondiente valor de sobrepotencial, que estará relacionado con la energía necesaria para la evolución de hidrógeno. Otro modo consiste en fijar un sobrepotencial y determinar el valor de la densidad de corriente, que corresponde con el valor del intervalo esperado para la generación de hidrógeno. En este estudio, además de determinar la actividad a partir de parámetros como la pendiente catódica o la densidad de corriente de intercambio, se ha determinado el sobrepotencial a una densidad de corriente fija de -20 mA/cm².

Todas las medidas realizadas en este capítulo se han realizado en el dispositivo experimental explicado en el punto 3.3.2.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Potencial experimental de descarga

Como se ha descrito en la metodología, en primer lugar se ha realizado una curva potenciodinámica i - U para determinar el potencial experimental de

descarga del hidrógeno en la disolución de trabajo de acuerdo a la descripción realizada en el apartado 3.4.3 de ensayos potenciodinámicos. De acuerdo con la bibliografía [3] se realizan este tipo de curvas potenciodinámicas para seleccionar los mejores cátodos que permitan economizar el proceso de electrólisis a partir del cátodo con menor sobrepotencial de hidrógeno. En este caso se estudiarán los distintos electrodos de trabajo para observar cuál de todos posee los mayores sobrepotenciales de descarga de hidrógeno y así evitar su producción en el interior de las máquinas de absorción. En las Figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4 se presentan las curvas i - U de cada uno de los materiales de trabajo en la disolución de 992 g/l de LiBr.

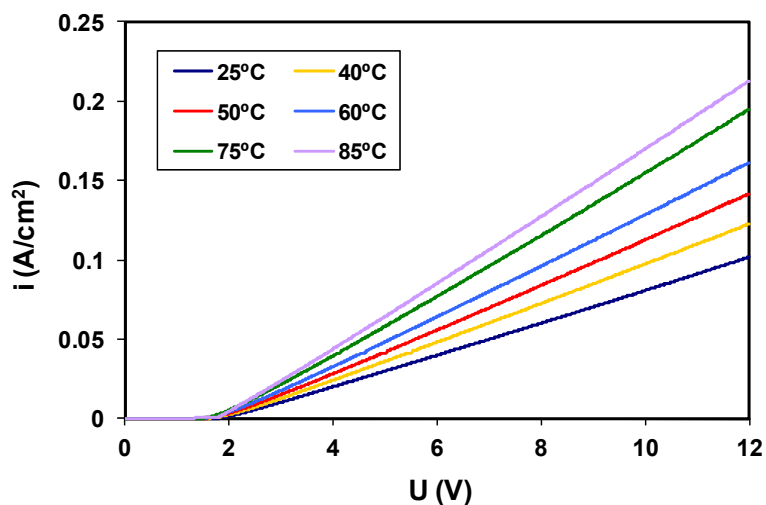


Figura 5.1. Curvas i - U del níquel en 992 g/l LiBr a diferentes temperaturas.

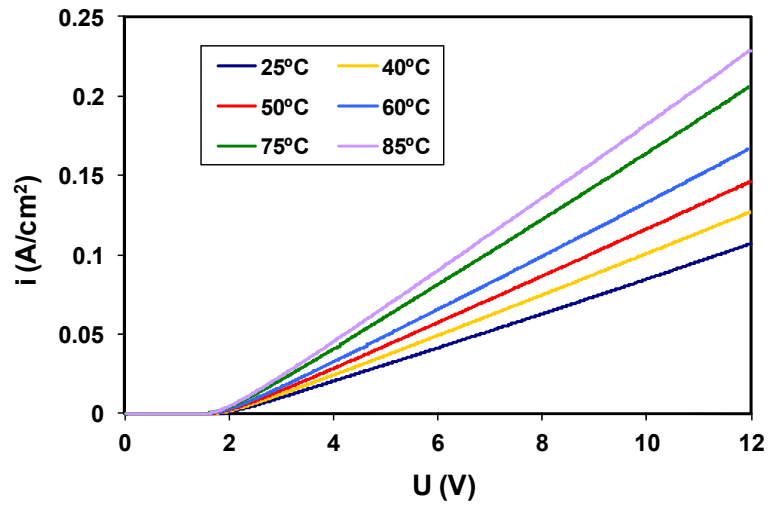


Figura 5.2. Curvas i-U del Alloy 31 en 992 g/l LiBr a diferentes temperaturas.

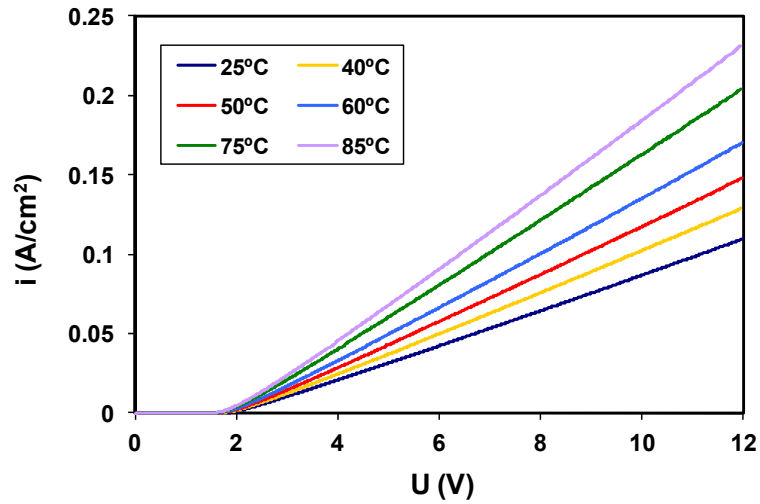


Figura 5.3. Curvas i-U del Alloy 900 en 992 g/l LiBr a diferentes temperaturas.

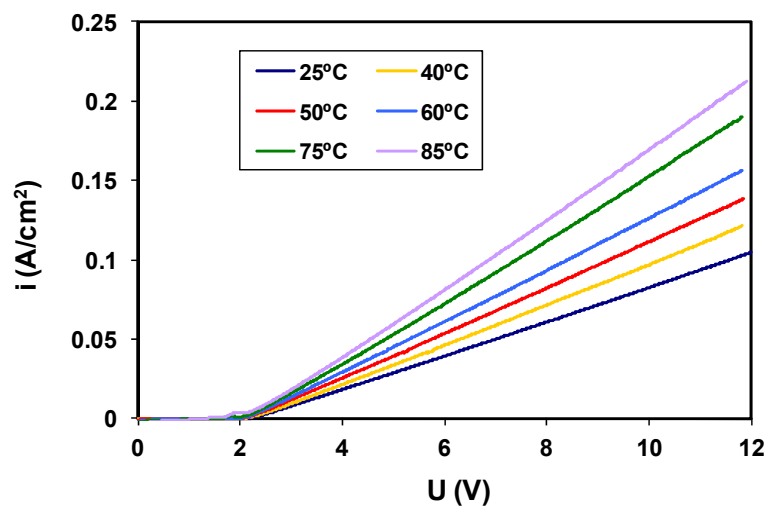


Figura 5.4. Curvas i-U del cromo en 992 g/l LiBr a diferentes temperaturas.

A partir de cada una de las curvas potenciodinámicas se han obtenido los valores de potencial experimental de descarga, U_{exp} , densidad de corriente correspondiente a un potencial aplicado de 12 V, i_{12} , y potencial al cual se alcanza una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 , U_{100} . Todos estos parámetros se presentan en la Tabla 5.1 y se representan en las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7.

Tabla 5.1. Valores de U_{exp} (V), U_{100} (V) y i_{12} (mA/cm²) para el níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

T (°C)	25	40	50	60	75	85
Níquel						
U_{exp} (V)	2.02	2.01	1.98	1.94	1.94	1.91
U_{100} (V)	11.82	10.2	9.13	8.25	7.20	6.70
i_{12} (mA/cm ²)	0.10	0.12	0.14	0.16	0.19	0.21
Alloy 31						
U_{exp} (V)	2.10	2.09	2.05	2.04	2.01	2.01
U_{100} (V)	11.35	9.93	8.89	8.05	6.91	6.43
i_{12} (mA/cm ²)	0.10	0.12	0.14	0.16	0.20	0.22
Alloy 900						
U_{exp} (V)	2.21	2.12	2.08	2.07	2.03	2.05
U_{100} (V)	11.14	9.83	8.85	7.98	6.96	6.42
i_{12} (mA/cm ²)	0.10	0.12	0.14	0.17	0.20	0.23
Cromo						
U_{exp} (V)	2.30	2.30	2.22	2.19	2.28	2.24
U_{100} (V)	11.59	10.24	9.22	8.40	7.40	6.87
i_{12} (mA/cm ²)	0.10	0.12	0.14	0.16	0.19	0.21

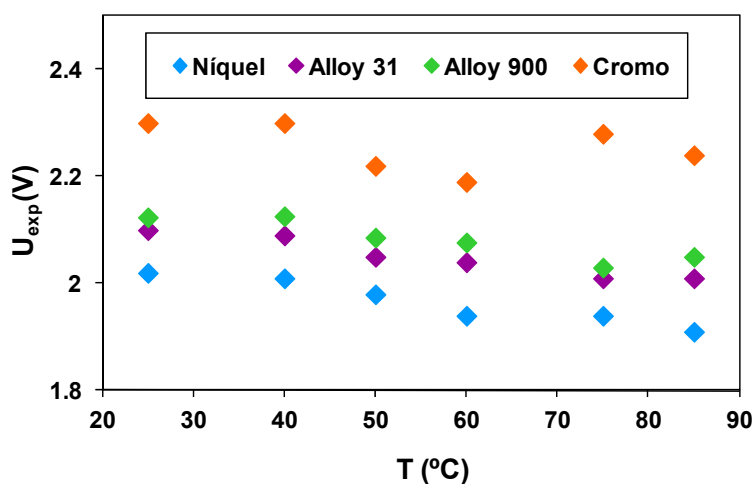


Figura 5.5. Valores del potencial experimental de descarga de hidrógeno en LiBr para distintos materiales y temperaturas.

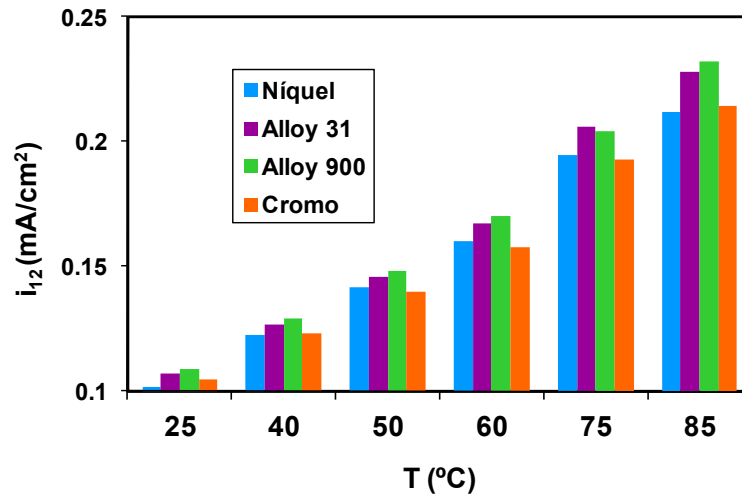


Figura 5.6. Valores de i_{12} (mA/cm²) en función de la temperatura para los materiales de trabajo en LiBr.

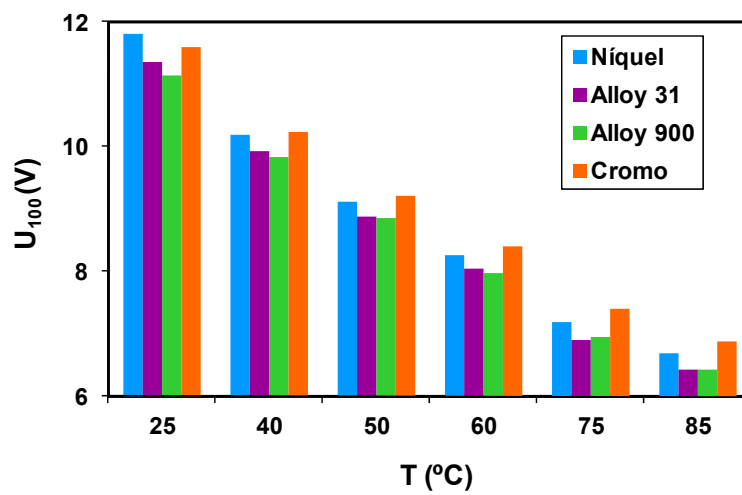


Figura 5.7. Valores de U_{100} (V) en función de la temperatura para los materiales de trabajo en LiBr.

Como se observa en la representación del potencial experimental de descarga en función de la temperatura, Figura 5.5, sobre el níquel se descargará a menores potenciales el hidrógeno que en el resto de materiales, ya que posee los menores valores de U_{exp} . Seguido del níquel se encuentra el Alloy 31 muy próximo al Alloy 900, y el cromo es el material con peor comportamiento frente a la descarga del hidrógeno en la disolución de trabajo en todo el rango de temperaturas estudiado. De los tres parámetros analizados, se observa que el comportamiento de ambas aleaciones es muy similar.

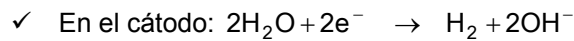
En cuanto al efecto de la temperatura, ésta favorece a descarga de hidrógeno, ya que de forma general, para todos los materiales de trabajo tanto el U_{exp} como el U_{100} disminuyen con la temperatura y el valor de i_{12} aumenta.

Para determinar el sobrepotencial de descarga de hidrógeno es necesario calcular el potencial reversible para las reacciones que tienen lugar tanto en el ánodo como el cátodo. En las condiciones de trabajo consideradas, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo son:



donde el potencial en las condiciones de trabajo es:

$$E = E^0 + 0.059 \cdot \log \frac{P_{Br_2}}{a_{Br^-}} \quad (5.1)$$



donde el potencial en las condiciones de trabajo es:

$$E = E^0 + 0.059 \cdot \log \frac{P_{H_2} \cdot [OH^-]}{a_{H_2O}} \quad (5.2)$$

En la Tabla 5.2 se presentan los datos correspondientes a los valores de actividad tanto del agua como del bromuro necesarios para determinar el potencial reversible teórico, obtenidos de la bibliografía [4-7].

Tabla 5.2. Valores de actividad del bromuro de litio y del agua y potencial reversible en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

T (°C)	a_{LiBr}	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	E_{rev}
25	2042.65	0.118	1.782
40	1642.02	0.126	1.790
50	1416.37	0.133	1.795
60	1219.72	0.138	1.800
75	972.02	0.148	1.807
85	834.11	0.156	1.813

A partir de las semirreacciones que tienen lugar, se determina el potencial reversible a cada una de las temperaturas, $E_{\text{rev}} = E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} - E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$. Los sobrepotenciales necesarios para la producción del hidrógeno se determinan a partir de la ecuación (5.3) y los valores obtenidos se representan en la Tabla 5.3.

$$\eta_{\text{exp}} = U_{\text{exp}} - E_{\text{rev}} \quad (5.3)$$

Tabla 5.3. Valores de η_{exp} (V) para el níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

T (°C)	Níquel	Alloy 31	Alloy 900	Cromo
25	0.23	0.31	0.34	0.52
40	0.22	0.30	0.33	0.51
50	0.18	0.25	0.29	0.42
60	0.14	0.24	0.27	0.39
75	0.13	0.20	0.22	0.47
85	0.10	0.19	0.23	0.42

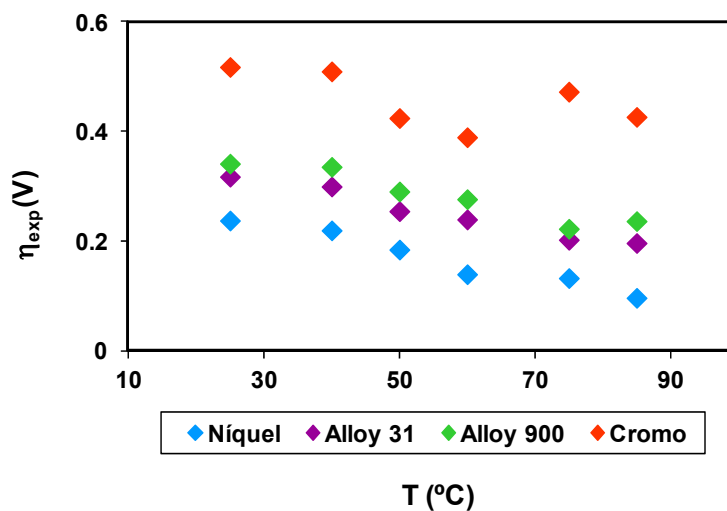


Figura 5.8. Valores del η_{exp} (V) de los materiales de trabajo en función de la temperatura en 992 g/l LiBr.

Los sobrepotenciales son menores al aumentar la temperatura para todos los materiales de trabajo. De acuerdo con los resultados obtenidos, el níquel favorece la reacción de evolución del hidrógeno, ya que posee los menores sobrepotenciales de todos los materiales, seguido por el Alloy 31, el Alloy 900 y el cromo. De hecho, en la Figura 5.9 se observa como el sobrepotencial disminuye al aumentar el contenido en níquel. En concreto, para los electrodos de trabajo que contienen níquel, esta disminución es de forma lineal, con el mismo valor de la pendiente para todas las temperaturas.

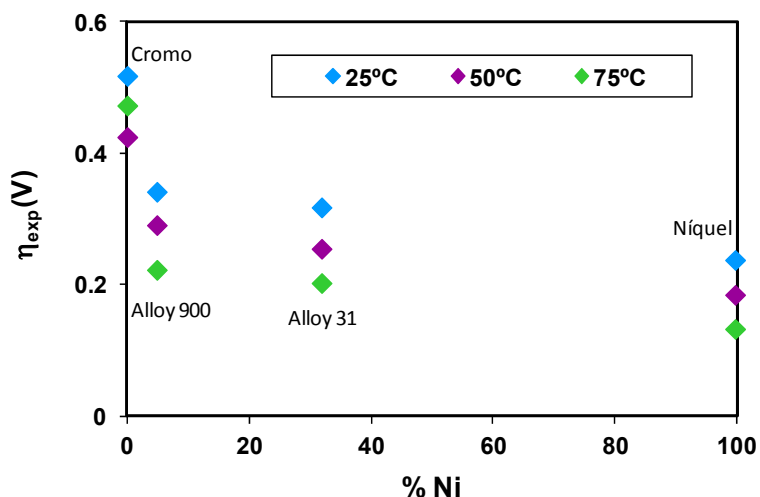


Figura 5.9. Valores de η_{exp} en función del contenido en níquel a diferentes temperaturas.

A partir de las curvas i - U se observa como el níquel y la aleación con alto contenido en níquel, Alloy 31, poseen mayor actividad para la descarga de hidrógeno que materiales como el cromo, como era de esperar de acuerdo con los estudios recogidos en la bibliografía en medio básico [2,8]. Por otro lado, si se tiene en cuenta la generación de hidrógeno a elevados potenciales aplicados no se observan diferencias con el material; según los valores de energía de activación obtenidos a partir de la ley de Arrhenius (ecuación 4.1) con los valores de i_{12} no se observan diferencias, Figura 5.10, los valores de E_a obtenidos varían entre 10.7 y 11 KJ/mol para todos los materiales. De todos modos, para aproximarse más a la situación real de los materiales dentro de las máquinas de absorción, donde no se alcanzan estos potenciales tan elevados, se ha realizado un estudio de la REH a partir de las curvas de polarización catódica, ampliamente utilizadas para la caracterización de la REH en la bibliografía [9-13]. A partir de dichas curvas se parte de un estado inicial similar a la situación real, donde los materiales de encuentran en estado pasivo. Para llevar a cabo el estudio de la REH se seleccionaron tres de las temperaturas estudiadas en este apartado, 25, 50 y

75°C, ya que se ha observado que son suficientes para ver la influencia de la temperatura sobre la REH en los materiales escogidos.

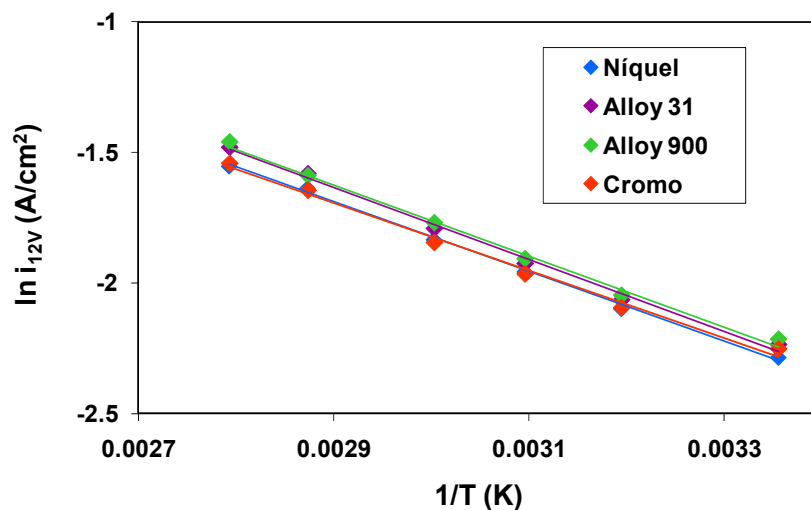


Figura 5.10. Representación de la ley Arrhenius de i_{12} de cada uno de los materiales de trabajo en 992 g/l LiBr.

5.3.2. Curvas de polarización catódica

Las curvas potenciodinámicas catódicas permiten estudiar las condiciones de la reacción de evolución del hidrógeno (REH) a través de parámetros como la densidad de corriente de intercambio, la pendiente catódica o el coeficiente de transferencia entre otros. Por otro lado, el seguimiento visual in-situ de la superficie del electrodo de trabajo durante el desarrollo de las curvas a través de un microscopio óptico, permite determinar las condiciones de aparición del hidrógeno en cada uno de los casos.

5.3.2.1 Influencia de la temperatura en la REH en distintos metales en LiBr.

En este punto se estudia la influencia de la temperatura sobre la REH de cada uno de los electrodos de trabajo, níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo en la disolución de 992 g/l de LiBr.

5.3.2.1.1 *Níquel*

En la Figura 5.11 se observan las curvas potenciodinámicas catódicas del níquel para cada una de las temperaturas ensayadas de la disolución de 992 g/l de LiBr.

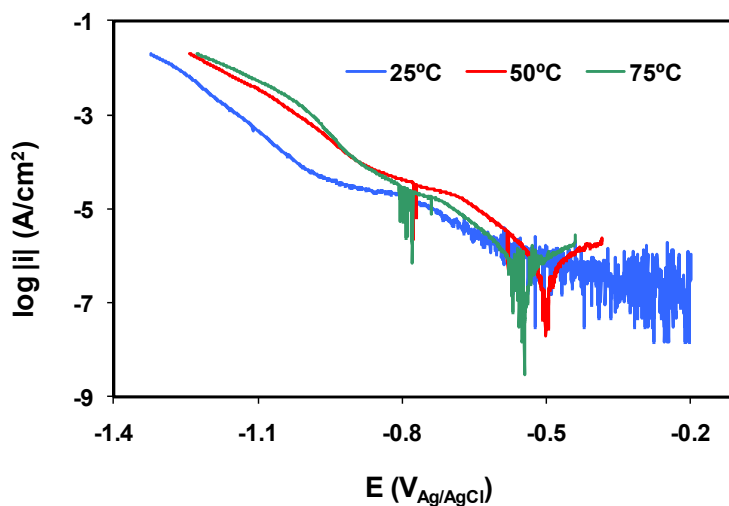


Figura 5.11. Curvas potenciodinámicas catódicas del níquel en 992 g/l LiBr a distintas temperaturas.

Se puede observar como alguna de las señales catódicas presenta mucho ruido electroquímico a bajas densidades de corriente alrededor del potencial de corrosión, por lo que debido al gran solapamiento de las curvas resulta muy difícil

su análisis. Por ello se ha realizado un filtrado de media móvil o un filtrado de Savitzky-Golay [14] dependiendo del resultado obtenido para cada curva, que permite un suavizado de las curvas al reducir la presencia del ruido electroquímico y la posible determinación de los parámetros electroquímicos. Después del filtrado, las curvas catódicas se representan en forma de sobrepotencial con el fin de llevar a cabo su análisis. El sobrepotencial se determina como la diferencia entre el potencial registrado con el potenciostato frente al electrodo de referencia y el potencial de corrosión obtenido a través de las curvas una vez han sido filtradas ($\eta = E - E_{\text{corr}}$). Las curvas filtradas del níquel, en forma de potencial y sobrepotencial se presentan en la Figura 5.12.

Al igual que otros estudios realizados por Han [15], Potvin [16] y Lasia [17] entre otros, se observan distintas pendientes en la rama catódica para electrodos de níquel y aleaciones en medio básico. En este estudio, para la caracterización de la REH se va determinar la pendiente en la zona de Tafel, junto con la densidad de corriente de intercambio (i_0) y el coeficiente de transferencia (α).

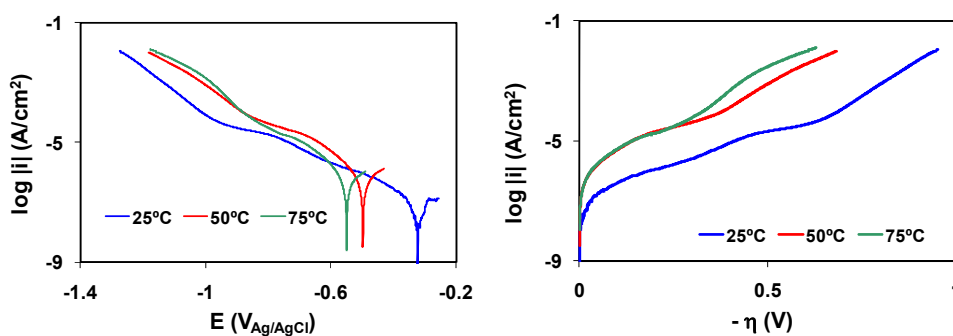


Figura 5.12. Curvas potenciodinámicas catódicas en función del potencial (a) y del sobrepotencial (b), obtenidas para el níquel en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

En la Tabla 5.4 se presentan los parámetros cinéticos de la REH obtenidos para el níquel a las diferentes temperaturas.

Tabla 5.4. Parámetros cinéticos de la REH del níquel a distintas temperaturas en 992 g/l LiBr.

T (°C)	E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	b_c (mV/dec)	i_0 (μA/cm ²)	α_c	E_{20} (V _{Ag/AgCl})	η_{20} (V)
25	-0.322	-100	0.05	0.29	-1.32	1.00
50	-0.498	-86	0.44	0.37	-1.24	0.74
75	-0.549	-85	0.46	0.40	-1.22	0.67

En la Figura 5.12(a) se observa como el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más negativos conforme aumenta la temperatura del ensayo, lo que indica que el níquel presenta una mayor susceptibilidad a la corrosión a una mayor temperatura.

En la Figura 5.12(b), al representar las curvas en función del sobrepotencial, se observa que la densidad de corriente aumenta con la temperatura. La densidad de corriente a 25 °C en todo el intervalo de sobrepotenciales es un orden de magnitud menor que a las otras dos temperaturas. Por otra parte, a 75 °C y a sobrepotenciales mayores de 200 mV, la densidad de corriente aumenta otro orden de magnitud con respecto a la temperatura de 50 °C.

Como se observa en la Tabla 5.4 conforme aumenta la temperatura de la disolución de LiBr, la pendiente catódica (b_c) disminuye. En los resultados obtenidos se observa una disminución más significativa de 25 a 50 °C que de 50 a 75 °C. Por otra parte, la densidad de corriente de intercambio (i_0) aumenta con la temperatura, observándose un incremento mayor entre 25 y 50 °C. Tal y como ocurre con la b_c . Paralelamente, el sobrepotencial necesario para alcanzar una densidad de corriente de - 20 mA/cm² (η_{20}) también disminuye con el aumento de la temperatura. De acuerdo con Klistic y Lasia [13] y Birry y colaboradores [2] la actividad para la reacción de evolución del hidrógeno (REH) aumenta con la temperatura al obtener menores pendientes catódicas. Por otro lado Krolkowski y Wiecko [18] observaron para aleaciones de Ni-P en ácido sulfúrico 0.1M una

mayor actividad de la REH debido al aumento del valor de i_0 . Distintos estudios realizados con níquel y aleaciones de níquel en medio básico [2,19,20] describen como la actividad hacia la REH aumenta al obtener mayores valores de i_0 , y menores valores de la b_c y del sobrepotencial a una determinada densidad de corriente. Con todos los resultados obtenidos de cada uno de los parámetros cinéticos para la REH en esta investigación y de acuerdo a la bibliografía revisada, se confirma que la actividad del níquel para la REH aumenta con la temperatura.

De los valores de la pendiente catódica se puede concluir que la REH tiene lugar de acuerdo con el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la reacción de Volmer la determinante [16,21,22]. La dispersión del valor teórico de 120 mV/dec puede ser debido a la contribución de la reacción de Heyrovsky [16]. Además, Hitz [23], en numerosos estudios realizados sobre níquel en medio básico también observó que la REH tenía lugar a través de dicho mecanismo. Por otra parte, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix del níquel [24] y con la bibliografía [25,26], la superficie inicial del níquel al OCP está compuesta de óxidos de níquel, principalmente NiO. Dado que los estudios de la REH se llevan a cabo a partir del OCP del níquel, el mecanismo de la REH podría variar al encontrado con la bibliografía debido a que la presencia de óxidos puede modificar dicho mecanismo. Aunque otros hay autores como Losiewich y colaboradores [27] suponen el mismo mecanismo incluso cuando se realiza sobre óxidos, los resultados que aquí se obtienen, confirman que las condiciones iniciales de la superficie del electrodo modifican los parámetros cinéticos de la REH.

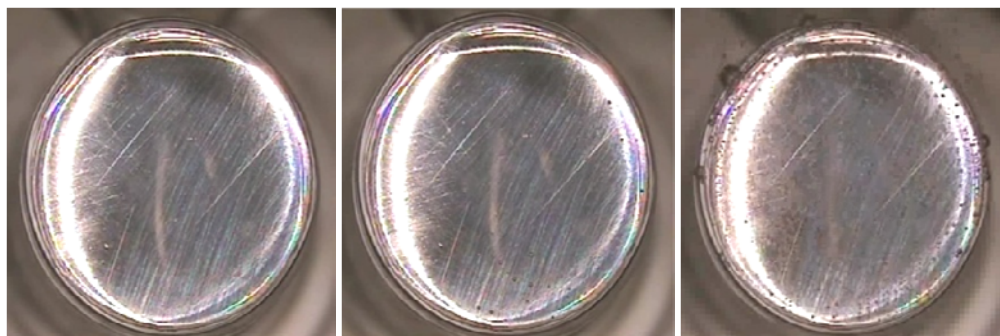
A través del sistema de adquisición de imágenes en tiempo real durante el transcurso de la curva potenciodinámica catódica se puede determinar el momento en el que aparecen las primeras burbujas de hidrógeno sobre la superficie del electrodo de níquel. Los datos de potencial y densidad de corriente se detallan en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Resultados obtenidos de densidad de corriente de aparición de hidrógeno y su potencial para el electrodo de níquel.

T (°C)	E_{H_2} (V _{Ag/AgCl})	i_{H_2} (μA/cm ²)	η_{H_2} (V)
25	-1.01	-85	0.68
50	-0.93	-100	0.43
75	-0.92	-171	0.37

Como se observa en la Tabla 5.5 la temperatura favorece la evolución de hidrógeno, ya que el potencial y el sobrepotencial necesario para la generación de hidrógeno disminuyen (en valor absoluto) y la densidad de corriente aumenta con el aumento de la temperatura, por lo que la temperatura beneficia la aparición del hidrógeno.

En la Figura 5.13 se observa la superficie del níquel en tres momentos de la curva de polarización catódica. Al inicio de la curva (A), correspondiente al valor del potencial a circuito abierto OCP₁; en el momento donde se aprecian las primeras burbujas del hidrógeno (B) y finalmente en el último punto de la curva correspondiente a un valor de densidad de corriente de -20 mA/cm² (C).



(A) $E = -0.21 V_{\text{Ag/AgCl}}$
 $i = -16 \text{ mA/cm}^2$

(B) $E = -1.01 V_{\text{Ag/AgCl}}$
 $i = -85 \mu\text{A/cm}^2$

(C) $E = -1.32 V_{\text{Ag/AgCl}}$
 $i = -20 \text{ mA/cm}^2$

Figura 5.13. Superficie del electrodo de níquel dentro de la celda electroquímica al comienzo de la curva (A), con las primeras burbujas de hidrógeno (B) y al final de la curva (C).

Como muestra la Figura 5.13, durante el transcurso de la curva catódica, el único cambio significativo que se observa sobre la superficie del electrodo es la aparición de las primeras burbujas de hidrógeno, seguido de un aumento de las mismas hasta el final del ensayo. El poco hidrógeno que se ha generado sobre la superficie no es suficiente para dañar la superficie del electrodo de níquel. A modo de ejemplo, al final del ensayo se midió la microdureza del electrodo y resultó ser del mismo orden que al inicio, de 89 HV pasó a ser de 90 HV, por lo que no existe daño mecánico. También se recupera el estado pasivo, como se verá en el capítulo 5.3.4.

5.3.2.1.2 Alloy 31

Las curvas potenciodinámicas catódicas obtenidas para el Alloy 31 se presentan en la Figura 5.14. La Figura 5.15 muestra las mismas curvas filtradas en forma de potencial y de sobrepotencial, donde se muestra la eficacia del filtro de Savitzky-Golay para eliminar el ruido electroquímico.

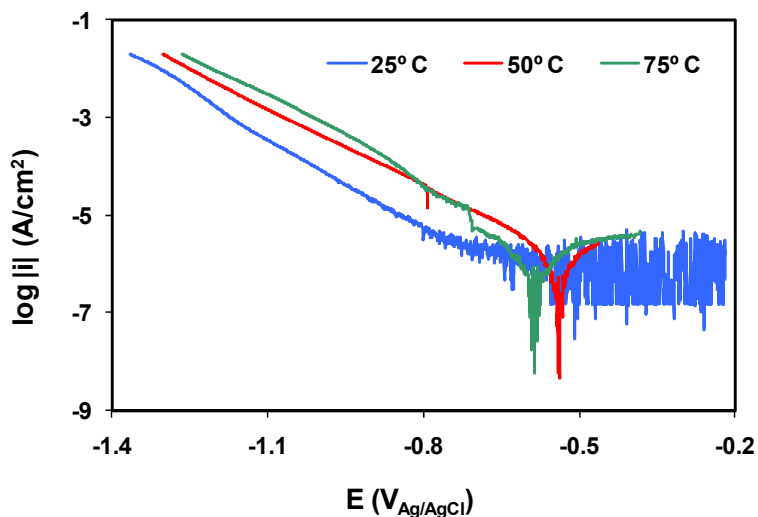


Figura 5.14. Curvas potenciodinámicas catódicas obtenidas para el Alloy 31 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

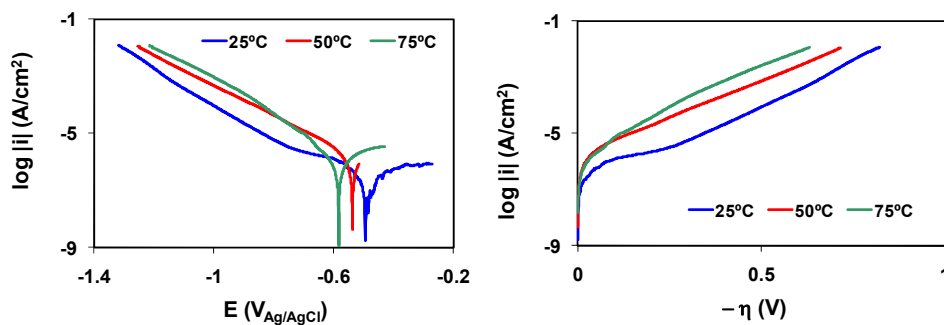


Figura 5.15. Curvas potenciodinámicas catódicas filtradas para el Alloy 31 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

En la Tabla 5.6 se detallan los parámetros cinéticos de la REH obtenidos para el Alloy 31 en la disolución 992 g/l de LiBr en función de la temperatura. Al igual que en el caso del níquel, se observan dos pendientes distintas en las curvas catódicas, y el estudio se realizará en la zona de Tafel, donde se compararán todos los materiales de trabajo.

Tabla 5.6. Parámetros cinéticos de la REH del Alloy 31 a las distintas temperaturas en 992 g/l LiBr.

T (°C)	$E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$	b_c (mV/dec)	i_0 ($\mu A/cm^2$)	α_c	$E_{20} (V_{Ag/AgCl})$	$\eta_{20} (V)$
25	-0.495	-168	0.29	0.17	-1.36	0.87
50	-0.538	-98	0.76	0.32	-1.30	0.76
75	-0.584	-99	0.64	0.34	-1.26	0.68

En la Figura 5.15 (a) se observa como el potencial de corrosión del Alloy 31 sigue la misma tendencia que la del níquel, a medida que aumenta la temperatura el potencial de corrosión se desplaza a valores más negativos. Y para cada sobrepotencial la densidad de corriente aumenta con la temperatura.

La temperatura favorece la generación de hidrógeno sobre el Alloy 31, Tabla 5.6, ya que con el aumento de la misma, disminuyen la pendiente catódica (b_c), el potencial (E_{20}) y el sobrepotencial (η_{20}) necesarios para obtener una densidad de corriente de -20 mA/cm^2 , mientras que la densidad de corriente de intercambio (i_0) y coeficiente de transferencia (α_c) aumentan. Las menores pendientes catódicas, mayores densidades de corriente a un sobrepotencial fijo y mayores coeficientes de transferencia con la temperatura demuestran la mayor actividad de la REH [28-30]. En cuanto al mecanismo que sigue la REH, se supone el mismo mecanismo de Volmer-Heyrovsky que sigue el níquel sobre óxidos, ya que además se obtienen valores muy similares de los parámetros cinéticos.

En la Tabla 5.7 se muestran los valores de potencial, sobrepotencial y densidad de corriente correspondientes al momento inicial de la generación de hidrógeno, obtenidos a partir de la observación de las imágenes adquiridas in-situ durante cada una de las curvas catódicas. La evolución de la superficie del Alloy 31 durante el transcurso de la curva potenciodinámica es similar a la del electrodo de níquel, Figura 5.13. Al inicio del ensayo se observa la superficie del electrodo de trabajo pulida y conforme disminuye el potencial y aumenta la densidad de corriente empiezan a generarse las primeras burbujas de hidrógeno hasta que se cubre toda la superficie de hidrógeno al final del ensayo.

Tabla 5.7. Resultados obtenidos de densidad de corriente de aparición de hidrógeno y su potencial para el electrodo de Alloy 31.

T (°C)	E_{H_2} (V _{Ag/AgCl})	i_{H_2} (μA/cm ²)	η_{H_2} (V)
25	-0.91	-25	0.41
50	-0.87	-106	0.33
75	-0.85	-116	0.27

A partir de los valores de la tabla anterior se observa como la temperatura favorece la generación de hidrógeno, ya que a mayor temperatura se requieren menores potenciales en valor absoluto y sobrepotenciales para el inicio de su formación, y la densidad de corriente aumenta en valor absoluto con la temperatura.

5.3.2.1.3 Alloy 900

La Figura 5.16 muestra las curvas potenciodinámicas catódicas del Alloy 900 obtenidas a las diferentes temperaturas estudiadas. Como se puede observar, las oscilaciones debidas al ruido electroquímico están presentes a todas las temperaturas desde el inicio de la curva en el valor de OCP₁, correspondiendo a bajas densidades de corriente, hasta que se alcanza un determinado valor

donde la medida es más estable, ya que el ruido electroquímico no es comparable con la señal de densidad de corriente más elevada. Para poder determinar los parámetros electroquímicos del Alloy 900, cada una de las curvas potenciodinámicas han sido filtradas y el resultado se presenta en la Figura 5.17 tanto en forma de potencial, Figura 5.17 (a) como de sobrepotencial, Figura 5.17 (b).

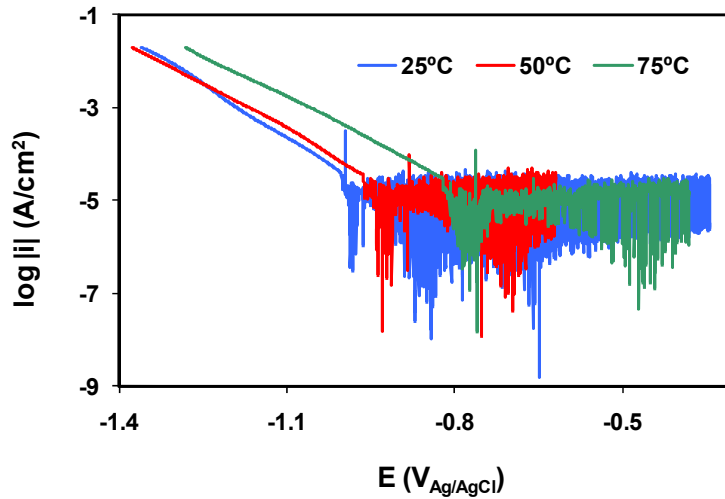


Figura 5.16. Curvas potenciodinámicas catódicas obtenidas para el Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

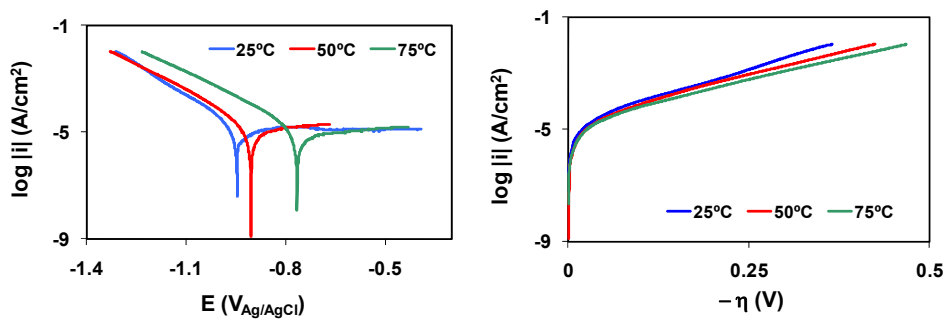


Figura 5.17. Curvas potenciodinámicas catódicas filtradas para el Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

Los parámetros electroquímicos correspondientes a las curvas potenciodinámicas del Alloy 900 se presentan en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Parámetros cinéticos del Alloy 900 a las distintas temperaturas en 992 g/l LiBr.

T (°C)	E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	b_c (mV/dec)	i_0 (μA/cm ²)	α_c	E_{20} (V _{Ag/AgCl})	η_{20} (V)
25	-0.946	-80	7.8	0.36	-1.36	0.41
50	-0.904	-82	6.1	0.38	-1.37	0.47
75	-0.765	-92	6.3	0.37	-1.28	0.51

Para el Alloy 900, no se observa la misma tendencia que en los otros dos materiales de trabajo, níquel y Alloy 31, en cuanto a la variación del potencial de corrosión con la temperatura. En este caso el E_{corr} aumenta con la temperatura, por lo que se favorece la corrosión a las temperaturas más bajas. En el caso del Alloy 900 la influencia de la temperatura sobre el comportamiento catódico es mucho menor que en los otros dos materiales, como se aprecia en la Figura 5.17(b). De hecho la temperatura no modifica la rama catódica del Alloy 900, sobre todo a sobrepotenciales menores de 0.2 V. Sólo a elevadas densidades de corriente el sobrepotencial disminuye ligeramente con la temperatura. Esta baja influencia de la temperatura se manifiesta en los valores de los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 5.8. Se observa como los valores de la pendiente catódica son muy parecidos, aumentando ligeramente con la temperatura desde -80 mV/dec a -92 mV/dec; el valor del coeficiente de transferencia no se ve modificado, mientras que la densidad de corriente de intercambio disminuye ligeramente con el incremento de la temperatura. El sobrepotencial necesario para alcanzar una densidad de corriente de -20 mA/cm² disminuye ligeramente con la temperatura. Del mismo modo que el níquel, la REH se rige por el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, además como se detalla en la bibliografía, cuando un electrodo de trabajo muestra la zona lineal de Tafel, corrobora que es dicho mecanismo por el que se lleva a cabo la REH [16]. El

elevado valor de la densidad de corriente de intercambio puede ser debido a la incorporación del hierro en la estructura de la aleación, más concretamente en Fe_2O_3 en su capa pasiva durante el primer periodo a OCP. Esta observación ya ha sido documentada en estudios previos en lo que se han obtenido elevadas actividades para la REH al introducir Fe en la aleación [31-34]

La Tabla 5.9 muestra los valores de densidad de corriente, potencial y sobrepotencial obtenidos mediante el análisis visual de las imágenes asociadas a las curvas catódicas, a partir de los cuales comienza la evolución del hidrógeno sobre la superficie de electrodo de trabajo. Se observa como la densidad de corriente necesaria para el comienzo de la generación de hidrógeno aumenta con la temperatura. El potencial y el sobrepotencial de aparición de hidrógeno apenas sufren variación con la temperatura. Teniendo en cuenta estos valores del inicio de la generación de hidrógeno, se ratifica que la temperatura favorece ligeramente la generación del hidrógeno sobre el Alloy 900. Al igual que los anteriores materiales de trabajo, el Alloy 900 no sufre daño superficial después de la generación de hidrógeno soportada durante la curva potenciodinámica.

Tabla 5.9. Resultados obtenidos de densidad de corriente de aparición de hidrógeno y su potencial para el electrodo de Alloy 900.

T (°C)	E_{H_2} (V _{Ag/AgCl})	i_{H_2} (μA/cm ²)	η_{H_2} (V)
25	-0.98	-23	0.04
50	-1.01	-71	0.10
75	-0.89	-88	0.12

5.3.2.1.4 Cromo

La Figura 5.18 muestra las curvas potenciodinámicas catódicas del cromo en las condiciones estudiadas de temperatura y concentración de la disolución de

LiBr. Una vez filtradas y en forma de sobrepotencial se presentan en la Figura 5.19 y los parámetros cinéticos de la reacción de evolución del hidrógeno se presentan en la Tabla 5.10.

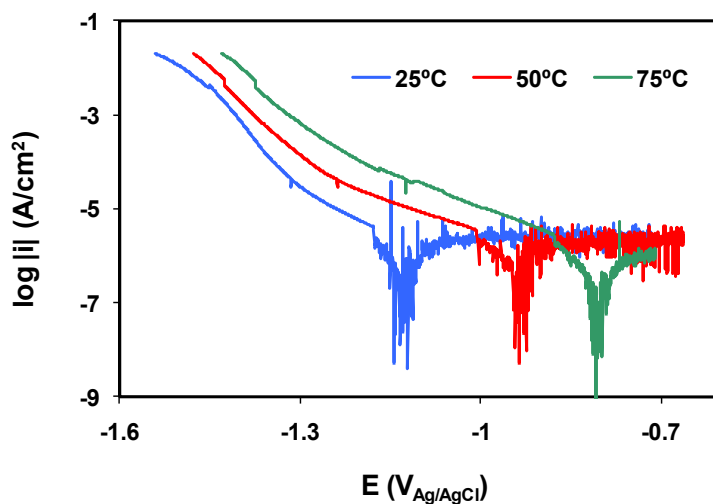


Figura 5.18. Curvas potenciodinámicas del cromo en 992 g/l LiBr.

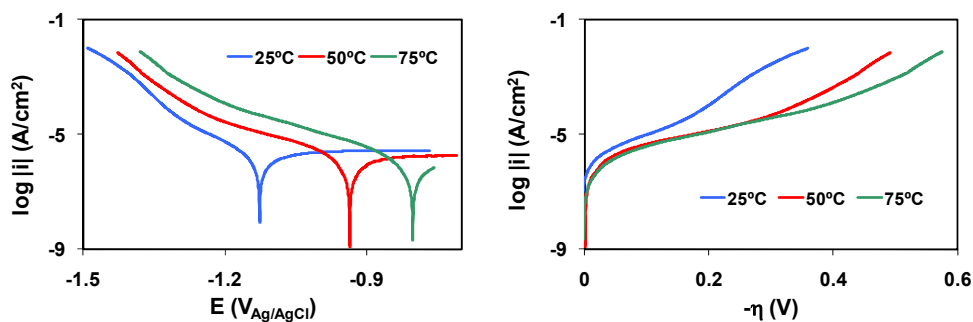


Figura 5.19. Curvas catódicas filtradas del cromo en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

A partir de las figuras anteriores se observa que el potencial de corrosión aumenta con la temperatura. En cambio, la densidad de corriente para cada sobrepotencial aumenta al disminuir la temperatura, al igual que ocurría en el caso

del Alloy 900, y contrariamente a lo que ocurre con el níquel y el Alloy 31 en los cuales se favorece la generación de hidrógeno con la temperatura.

Tabla 5.10. Parámetros cinéticos del cromo a los distintas temperaturas en 992 g/l LiBr.

T (°C)	$E_{\text{corr}}(\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$	b_c (mV/dec)	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	α_c	$E_{20}(\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$	η_{20} (V)
25	-1.13	-93	0.37	0.33	-1.64	0.47
50	-0.93	-89	0.53	0.35	-1.47	0.53
75	-0.80	-87	0.52	0.43	-1.48	0.66

La densidad de corriente de intercambio aumenta de 25 a 50 °C y luego permanece prácticamente constante, con lo que la actividad para la REH aumenta en el primer tramo de temperaturas. En el resto de parámetros no se observa apenas variación de sus valores con la temperatura. A partir de los resultados obtenidos se observa como la REH tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky [22,35]. El potencial a $-20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ disminuye con la temperatura.

A partir de las imágenes adquiridas durante las curvas potenciodinámicas se han determinado las condiciones de aparición del hidrógeno, potencial (E_{H_2}), sobrepotencial (η_{H_2}) y la densidad de corriente (i_{H_2}) (Tabla 5.11). En este caso se puede decir que la temperatura no favorece la generación de hidrógeno como en los casos del níquel y el Alloy 31, ya que por un lado el sobrepotencial necesario para la REH aumenta con la temperatura, y en cambio la densidad de corriente sí que aumenta. Ocurre lo mismo que ocurría en el caso del Alloy 900. Lo que coincide en todos los materiales es cómo se mantienen las propiedades mecánicas, ya que el valor de la microdureza se mantiene constante, en este caso alrededor de 130 HV antes y después de que se produzca la generación de hidrógeno. La evolución de la superficie del electrodo durante la curva es igual a la del níquel (Figura 5.13) el único cambio que se observa es la evolución del

hidrógeno a través de la aparición de burbujas sobre la superficie, para luego volver al estado superficial inicial.

Tabla 5.11. Resultados obtenidos de densidad de corriente de aparición de hidrógeno y su potencial para el electrodo de cromo.

T (°C)	E_{H_2} (V _{Ag/AgCl})	i_{H_2} (μA/cm ²)	η_{H_2} (V)
25	-1.40	-31	0.27
50	-1.27	-77	0.33
75	-1.17	-68	0.36

5.3.2.2 Influencia del material

A continuación en la Figura 5.20 se representan las curvas potenciodinámicas catódicas para cada temperatura estudiada en función del material de trabajo en la disolución 992 g/l de LiBr.

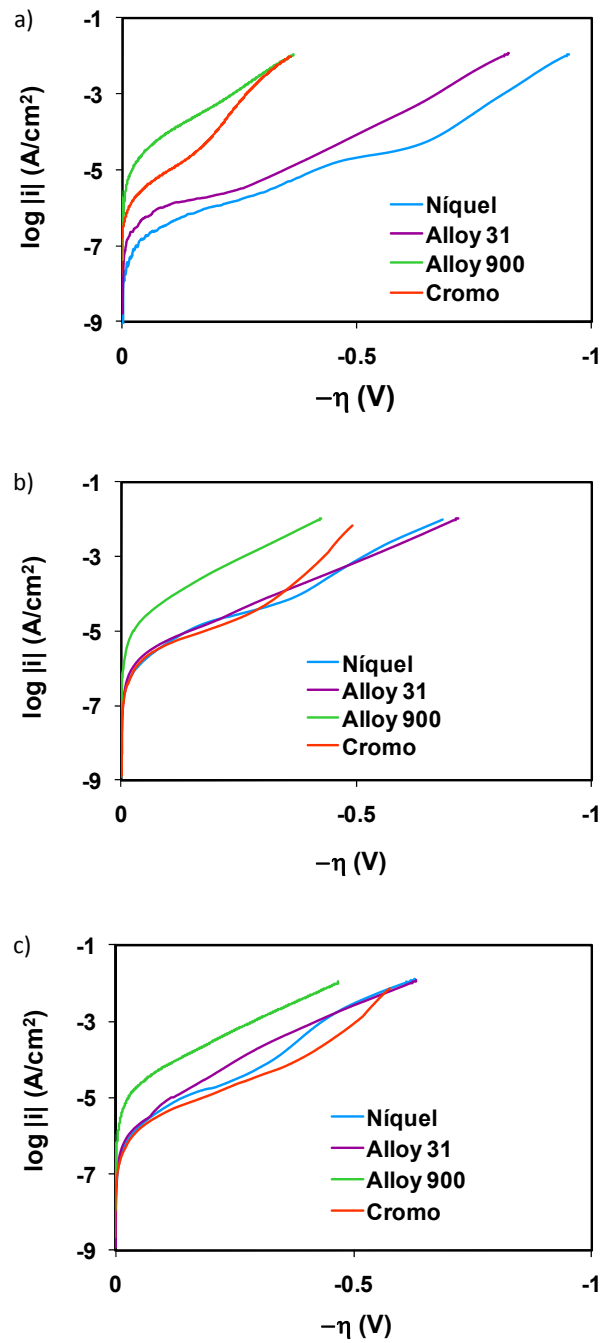


Figura 5.20. Curvas potenciodinámicas catódicas filtradas a 25 °C (a), 50 °C (b) y 75 °C (c) en 992 g/l LiBr para el níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo.

Como se observa a cada una de las temperaturas, el Alloy 900 presenta una densidad de corriente superior al resto de materiales, exceptuando el cromo a 25 °C, que al final de la curva potenciodinámica alcanza el mismo valor de densidad de corriente que el Alloy 900. A 25 °C se observan las mayores diferencias entre los materiales, mientras que al resto de temperaturas la evolución de la densidad de corriente con el sobrepotencial es parecida en todos los casos. A pesar de que el níquel posee una clara eficacia en la reacción de evolución del hidrógeno [2,36] en un medio básico de KOH, en el medio de bromuro de litio empleado no destaca sobre el resto de materiales.

En la Figura 5.21 se presentan los valores del potencial de corrosión de todos los materiales estudiados obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas catódicas. Cabe destacar que en estos ensayos el punto de partida del barrido, el OCP de cada metal, corresponde a su estado pasivo, ya que los potenciales de inicio de las curvas se encuentran dentro de los rangos de pasividad de cada uno de ellos determinados en el capítulo 4. Se aprecia como los valores del níquel y el Alloy 31 disminuyen con la temperatura, mientras que el Alloy 900 y el cromo presentan la tendencia contraria. Conforme disminuye el contenido en níquel del material, el potencial de corrosión disminuye para todas las temperaturas.

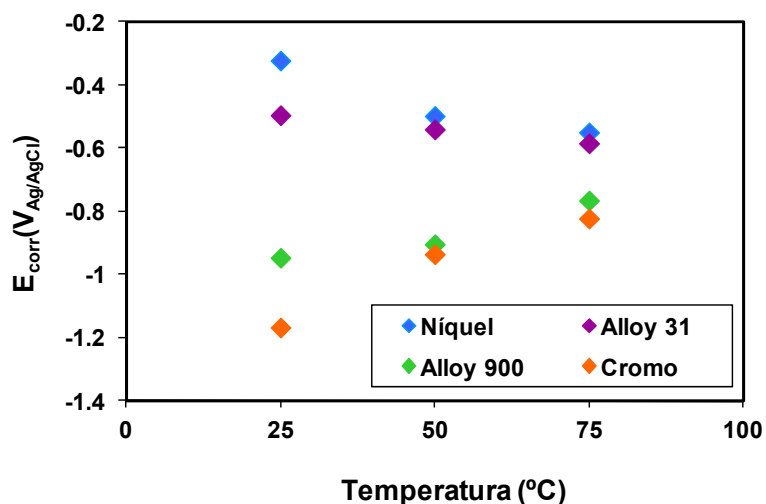


Figura 5.21. Potencial de corrosión del níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

5.3.2.2.1 Parámetros característicos de la reacción de evolución del hidrógeno.

A continuación se estudia cada uno de los parámetros cinéticos relacionados con la REH, obtenidas para el níquel, el Alloy 31, el Alloy 900 y cromo, a cada temperatura estudiada en la disolución de 992 g/l de LiBr.

5.3.2.2.1.1 Pendiente catódica, b_c .

En la Figura 5.22 se representan los valores de la pendiente catódica para cada material de trabajo en función de la temperatura en la disolución de 992 g/l de LiBr empleada. La mayor diferencia se observa entre 25 y 50 °C para el Alloy 31, mientras que el resto de valores para todos los materiales de trabajo, se encuentran alrededor de -100 mV/dec, por lo que se puede considerar de forma general que la semirreacción de Volmer de descarga (ecuación 2.1) es el paso determinante del mecanismo de reacción [37].

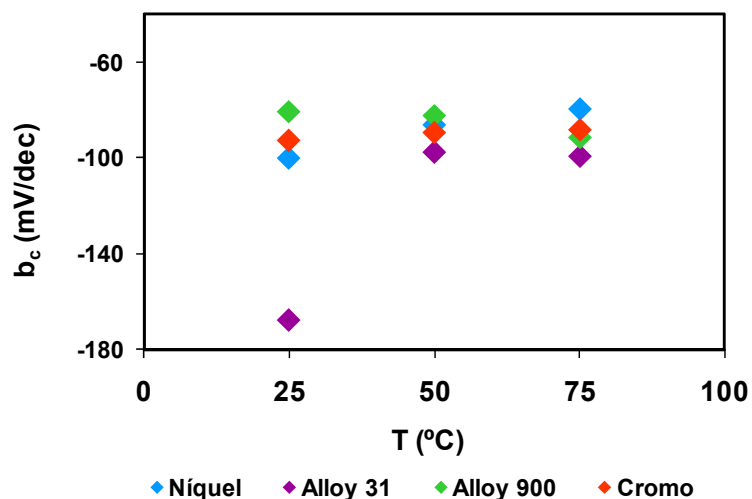


Figura 5.22. Valores de la pendiente catódica en función de la temperatura para cada material de trabajo en 992 g/l LiBr.

Teniendo en cuenta los valores de la pendiente catódica, la temperatura mejora ligeramente la actividad de la generación de hidrógeno en el caso del níquel y el Alloy 31, influyendo de forma más considerable para el Alloy 31. Mientras que en el caso del Alloy 900 y el cromo, un aumento de la temperatura no modifica la cinética de la REH.

Hu [10] y Jaksic y colaboradores [38] demostraron como al alear Ni y Mo se mejora la actividad del níquel frente a las REH, y al aumentar el porcentaje de Mo, se aumenta dicha actividad catalítica. En el caso del Alloy 31, que tiene la mayor concentración de Mo frente a la otra aleación, Alloy 900, se confirma que hasta 50 °C presenta el menor valor de la pendiente catódica. A 75 °C la tendencia se invierte y es el Alloy 900, que posee un 2.7% de Mo, el que posee el menor valor de la pendiente catódica, ya que a elevadas temperaturas, un alto contenido en hierro mejora la actividad electrocatalítica del material, como se ha observado en otros estudios realizados en aleaciones de Co-Ni-Mo-Fe en medio básico de KOH [31]. De todos modos, las diferencias entre las b_c de los materiales son muy

pequeñas, por lo que la elevada concentración de bromuro en el medio y la menor presencia de agua reduce la influencia del material sobre la REH.

5.3.2.2.1.2 Densidad de corriente de intercambio, i_0 .

En la Figura 5.23 se representan los valores de la densidad de corriente de intercambio obtenidos a partir de las curvas catódicas de los materiales de trabajo y se observa como ésta aumenta con la temperatura. El cromo y el Alloy 31 poseen valores muy próximos a todas las temperaturas. El níquel posee unos valores muy influenciados por la temperatura. Por tanto, si se tiene en cuenta el valor de la densidad de corriente de intercambio, la temperatura favorece la REH en el níquel de manera importante, mientras que no afecta apenas al Alloy 900 y en poca medida al Alloy 31 y el cromo. Los valores del Alloy 900 son hasta tres órdenes de magnitud mayores que en los otros dos materiales a 25 °C, y conforme aumenta la temperatura esta diferencia se reduce.

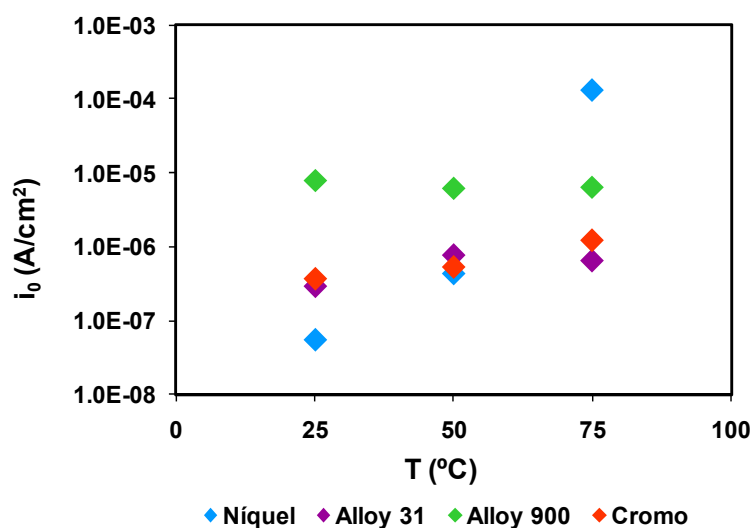


Figura 5.23. Valores de la densidad de corriente de intercambio en función de la temperatura para cada material de trabajo en 992 g/l LiBr.

Los valores de la densidad de corriente de intercambio de la Figura 5.23 se pueden representar en forma semilogarítmica (Figura 5.24), de acuerdo con la ley de Arrhenius, del mismo modo que se hizo en el capítulo anterior con la densidad de corriente de corrosión de acuerdo a la ecuación (4.1). A partir de los valores de la pendiente de la relación $\ln i_0$ vs $1/T$ se obtienen los valores de la energía de activación para la REH en cada material (Tabla 5.12), a excepción del Alloy 900 que no sigue dicha ley. De acuerdo con los valores de la energía de activación, el cromo y el Alloy 31 tienen un comportamiento similar, siendo más activos frente a la REH que el níquel, puesto que la disminución en la actividad de la REH se corresponde con un aumento de la energía de activación [22,30,31].

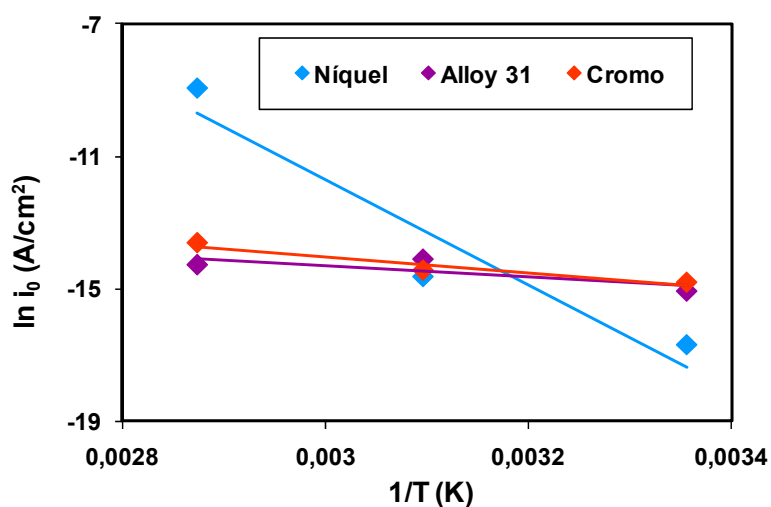


Figura 5.24. Representación de Arrhenius para la densidad de corriente de intercambio del níquel, Alloy 31 y cromo en 992 g/l LiBr.

Tabla 5.12. Valores experimentales de la energía de activación para cada uno de los materiales en 992 g/l LiBr.

	R ²	E _a (KJ/mol)
Níquel	0.90	131.8
Alloy 31	0.64	14.3
Cromo	0.93	20.2

5.3.2.2.1.3 Coeficiente de transferencia, α_c .

La Figura 5.25 muestra los valores del coeficiente de transferencia de carga para cada uno de los materiales de trabajo. Al igual que ocurría con el valor de la pendiente catódica, el valor de α_c no varía de forma considerable ni con la temperatura ni con el material, a excepción del Alloy 31 a 25 °C, que presenta el valor más pequeño. En general, dado que la temperatura no afecta al mecanismo de la REH, se puede decir que en todos los materiales de trabajo, la REH se lleva a cabo a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, [39] valores de α_c alrededor de 0.5. Al igual que sucedía en el caso de la pendiente catódica, es más influyente la elevada concentración de LiBr presente en la disolución que el material de trabajo para la REH.

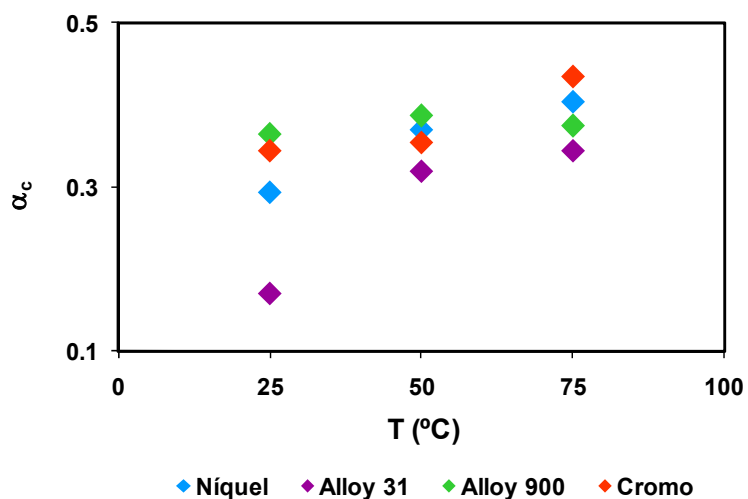


Figura 5.25. Valores del coeficiente de transferencia en función de la temperatura para todos los materiales de trabajo en 992 g/l LiBr.

5.3.2.2.1.4 Potencial y sobrepotencial a -20 mA/cm^2 .

En la Figura 5.26 se representan los valores de potencial y sobrepotencial necesario para alcanzar una densidad de corriente de -20 mA/cm^2 , correspondiendo con el final de las curvas potenciodinámicas catódicas. El níquel presenta los menores potenciales (E_{20}) en valor absoluto, en todo el rango de temperaturas, mientras que el cromo tiene los menores. Al referir estos valores a los correspondientes E_{corr} , Figura 5.26b, se observa que los sobrepotenciales (η_{20}) del Alloy 900 y del cromo poseen la misma tendencia, aumentando ligeramente con la temperatura. Por otra parte, el Alloy 31 y el níquel tienen la tendencia contraria, es decir, disminuyen su η_{20} con la temperatura, por lo que aumentan su actividad hacia la generación de hidrógeno con la temperatura, como ocurre en diversos estudios en medio básico [2,10,27]. Los valores del sobrepotencial del cromo y el Alloy 900 muestran que sobre ellos se ve favorecida la REH por encima de los otros dos materiales de trabajo a las temperaturas estudiadas. El caso del Alloy 900 puede ser debido a la presencia de Fe en la aleación (67.79%) con respecto al níquel (0.02%) y al Alloy 31 (31.43%). Tal y como observaron Dominguez-Crespo y colaboradores [31] con la adición de hierro a las aleaciones con Ni, Mo y Co en KOH se favorece la REH y este hecho se ve favorecido por la temperatura.

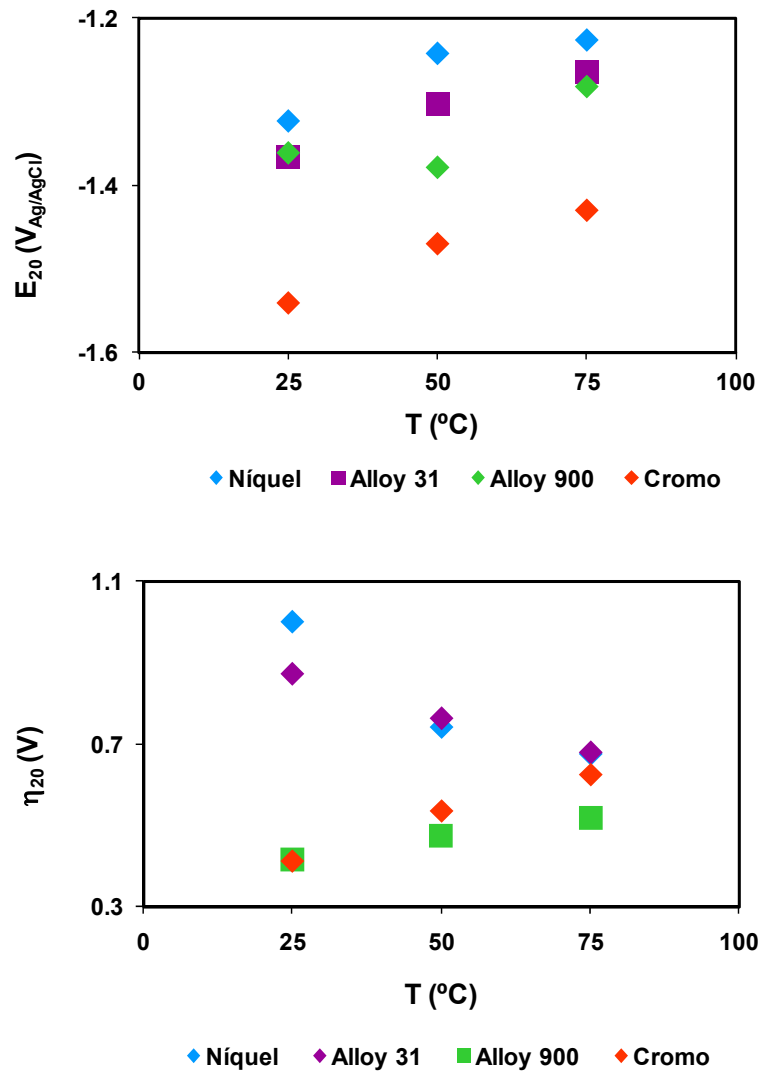


Figura 5.26. Valores de potencial (E_{20}) y sobrepotencial (η_{20}) correspondientes a una densidad de corriente de -20 mA/cm^2 en función de la temperatura para cada material de trabajo en 992 g/l LiBr.

5.3.2.2.1.5 Densidad de corriente, potencial y sobrepotencial de aparición del hidrógeno.

Las Figuras 5.27 y 5.28 representan los datos correspondientes a la densidad de corriente y al potencial y sobrepotencial de aparición de las primeras burbujas de hidrógeno sobre la superficie de los electrodos de trabajo, Tablas 5.5, 5.7, 5.9 y 5.11.

En cuanto a la densidad de corriente de aparición del hidrógeno (Figura 5.27) se observa como a 25 °C el níquel se comporta de manera distinta al resto de materiales ya que presenta la mayor densidad de corriente para la generación del hidrógeno. A 50 °C el Alloy 31 se aproxima al níquel, mientras que a 75 °C el níquel vuelve a presentar la mayor i_{H_2} .

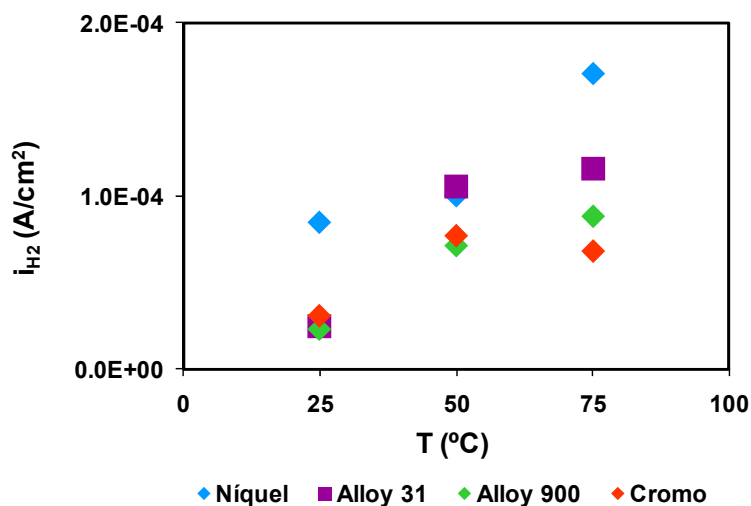


Figura 5.27. Densidad de corriente de aparición de hidrógeno del níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo a cada temperatura en 992 g/l LiBr.

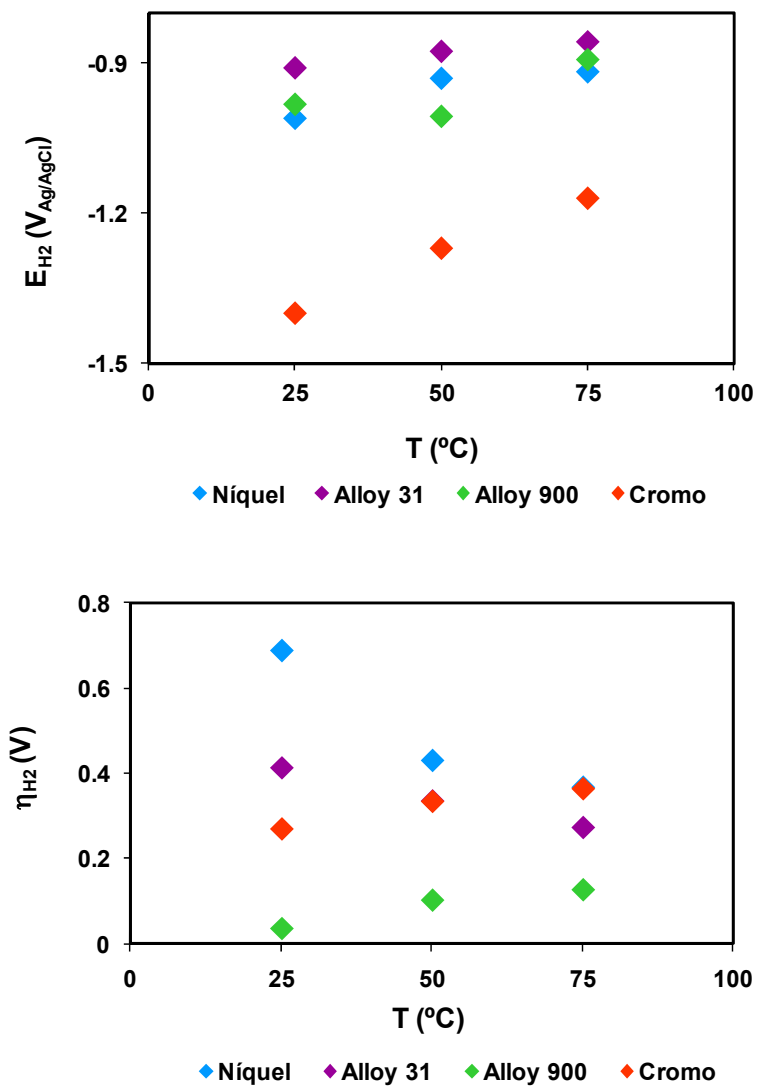


Figura 5.28. Valores de potencial (a) y sobrepotencial (b) de aparición de hidrógeno del níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo a cada temperatura en 992 g/l LiBr.

Como se observa en la Figura 5.28 (a) el níquel, el cromo y el Alloy 31 aumentan su valor de potencial conforme la temperatura aumenta y el Alloy 900 no presenta ninguna tendencia con la temperatura.

En cuanto al sobrepotencial, Figura 5.28 (b), debido al bajo valor de potencial de corrosión del Alloy 900, es éste el que posee los menores valores de sobrepotencial para la generación del hidrógeno, y el níquel presenta los valores mayores. Desde el punto de vista de la formación de hidrógeno el Alloy 900 presenta los menores sobrepotenciales a todas las temperaturas a pesar de que es el níquel el que alcanza las mayores densidades de corriente para la generación de hidrógeno.

Teniendo en cuenta cada uno de los parámetros cinéticos estudiados en este punto, se puede concluir que para todos los materiales de trabajo, la REH se lleva a cabo a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la reacción de Volmer la determinante del mecanismo. Todos los materiales aumentan su actividad con la temperatura de forma general, al igual que ocurría al analizar de los valores del potencial experimental de descarga, mientras que apenas se aprecian diferencias en la cinética de la REH con el material empleado. Sin embargo, así como el potencial experimental de descarga dependía del material estudiado (menor U_{exp} en el caso del níquel) los parámetros obtenidos mediante técnicas de polarización potenciodinámica a partir de una situación de equilibrio, OCP, dependen en mayor medida de la temperatura del medio. El hecho de realizar los ensayos electroquímicos a partir de condiciones iniciales en presencia de óxidos, hace que la respuesta del material a la REH esté muy influenciado por la composición química de la superficie al inicio de dichos ensayos. Se puede concluir por tanto, que no sólo la composición química de las aleaciones sino también la de sus correspondientes películas pasivas determinarán la cinética de la REH.

5.3.3. Rendimiento y energía requeridos para la REH

Como se detalla en el punto 5.2. de la metodología experimental y se ha explicado en el apartado 3.4.4, se han realizado seis ensayos galvanostáticos, a partir de los cuales se han determinado los valores de energía (Q) y rendimiento

(ξ) de la REH para cada uno de los materiales estudiados en la disolución de 992 g/l de LiBr.

En las Tablas 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16 se presentan los datos experimentales de potencial, U, altura (h) y volumen (V) de la disolución de trabajo obtenidos de cada uno de los ensayos para cada intensidad aplicada, mientras que en la Tabla 5.17 se presentan los valores de densidad de la disolución de trabajo y la presión de vapor a cada temperatura estudiada, los cuales se han determinado gracias a los datos teóricos suministrados por la empresa Rotártica.

Tabla 5.13. Datos experimentales de los ensayos galvanostáticos del níquel en 992 g/l LiBr.

-I (mA)	25 °C			50 °C			75 °C		
	U (V)	H (m)	V (ml)	U (V)	h (m)	V (ml)	U (V)	h (m)	V (ml)
10	3.86	0.07	1.0	3.24	0.07	1.1	2.83	0.1	1.2
20	5.72	0.09	2.1	4.59	0.12	2.2	3.89	0.14	2.5
25	6.63	0.16	2.8	5.24	0.19	3.1	4.40	0.21	3.4
30	7.54	0.23	3.0	5.89	0.28	3.4	4.92	0.32	3.7
40	9.32	0.35	4.5	7.18	0.36	4.5	5.95	0.39	4.9
50	11.07	0.41	5.2	8.45	0.44	5.8	6.96	0.47	6.6

Tabla 5.14. Datos experimentales de los ensayos galvanostáticos del Alloy 31 en 992 g/l LiBr.

-I (mA)	25 °C			50 °C			75 °C		
	U (V)	h (m)	V (ml)	U (V)	h (m)	V (ml)	U (V)	h (m)	V (ml)
10	3.85	0.75	1.0	3.26	0.09	1.1	2.87	0.07	1.1
20	5.71	0.11	1.9	4.58	0.15	2.3	3.86	0.17	2.6
25	6.61	0.17	2.8	5.23	0.23	2.9	4.34	0.27	3.2
30	7.50	0.27	3.3	5.89	0.30	3.5	4.87	0.32	3.7
40	9.22	0.35	4.0	7.20	0.35	4.5	5.84	0.39	5.2
50	10.92	0.44	5.8	8.50	0.43	5.7	6.78	0.47	6.4

Tabla 5.15. Datos experimentales de los ensayos galvanostáticos del Alloy 900 en 992 g/l LiBr.

-I (mA)	25 °C			50 °C			75 °C		
	U (V)	h (m)	V (ml)	U (V)	h (m)	V (ml)	U (V)	h (m)	V (ml)
10	3.89	0.07	0.9	3.38	0.06	0.8	2.94	0.10	1.3
20	5.77	0.10	2.0	4.77	0.10	1.8	3.95	0.16	2.2
25	6.70	0.15	2.4	5.44	0.16	2.4	4.45	0.26	3.2
30	7.61	0.23	3.2	6.11	0.26	3.0	4.94	0.35	3.9
40	9.4353	0.33	4.0	7.48	0.31	4.1	5.93	0.39	5.1
50	11.235	0.40	5.5	8.84	0.39	5.1	6.92	0.46	6.2

Tabla 5.16. Datos experimentales de los ensayos galvanostáticos del cromo en 992 g/l LiBr.

-I (mA)	25 °C			50 °C			75 °C		
	U (V)	h (m)	V (ml)	U (V)	h (m)	V (ml)	U (V)	h (m)	V (ml)
10	4,271	0,065	0,9	3,656	0,1	1,15	3,184	0,14	1,2
20	6,196	0,11	2,3	5,046	0,145	2,15	4,163	0,25	2,4
25	7,159	0,16	2,6	5,766	0,25	2,75	4,654	0,285	3,5
30	8,121	0,24	3,1	6,462	0,28	3,35	5,139	0,335	3,85
40	10,07	0,33	3,9	7,875	0,32	4,9	6,159	0,4	5,05
50	13,09	0,41	5,7	9,29	0,44	6,1	7,17	0,47	6,1

Para todos los materiales de trabajo se observa como al aumentar la temperatura de la disolución aumenta la velocidad de reacción, ya que se obtienen menores valores de potencial para una misma intensidad aplicada. Se obtendrán por tanto menores valores de la energía requerida para la generación de hidrógeno con el aumento de la temperatura, puesto que éste último es proporcional al potencial [40].

Tabla 5.17. Valores de densidad y presión de vapor en las condiciones de trabajo.

T (°C)	ρ (g/l)	P_w (atm)
25	1711.5	0.0029
50	1694.6	0.0134
75	1677.8	0.0511

A continuación se presentan los valores de energía y rendimiento obtenidos para el níquel (Tabla 5.18), Alloy 31 (Tabla 5.19), Alloy 900 (Tabla 5.20) y cromo (Tabla 5.21) en la disolución de 992 g/l de LiBr en función de la temperatura y la intensidad aplicada.

Tabla 5.18. Valores de energía y rendimiento del níquel en 992 g/l LiBr.

-I (mA)	25 °C		50 °C		75 °C	
	Q (KJ/mol)	ξ (%)	Q (KJ/mol)	ξ (%)	Q (KJ/mol)	ξ (%)
10	850.1	87.7	706.6	88.6	633.6	86.2
20	1198.8	92.1	999.1	88.6	836.1	89.8
25	1303.1	98.2	1012.2	99.9	844.7	97.8
30	1658.7	87.7	1245.3	91.4	1101.5	88.7
40	1822.9	98.7	1527.6	90.7	1303.1	88.1
50	2342.1	91.2	1743.5	93.5	1415.8	94.9

Tabla 5.19. Valores de energía y rendimiento del Alloy 31 en 992 g/l LiBr.

-I (mA)	25 °C		50 °C		75 °C	
	Q (KJ/mol)	ξ(%)	Q (KJ/mol)	ξ(%)	Q (KJ/mol)	ξ(%)
10	850.6	87.4	716.8	87.9	703.8	78.7
20	1328.5	83.0	962.0	92.0	785.3	94.9
25	1260.0	97.8	1089.0	92.8	900.9	93.1
30	1506.7	96.1	1218.5	93.3	1065.6	88.3
40	2037.3	87.4	1543.6	90.0	1210.3	93.1
50	2115.8	99.6	1798.9	91.2	1428.2	91.7

Tabla 5.20. Valores de energía y rendimiento del Alloy 900 en 992 g/l LiBr.

-I (mA)	25 °C		50 °C		75 °C	
	Q (KJ/mol)	ξ(%)	Q (KJ/mol)	ξ(%)	Q (KJ/mol)	ξ(%)
10	901.5	83.3	1023.8	63.7	607.9	93.4
20	1270.4	87.7	1249.6	73.6	965.9	79.1
25	1504.5	85.9	1345.6	78.0	933.8	92.0
30	1570.2	93.6	1481.9	79.6	1021.2	93.5
40	2074.6	87.7	1747.3	82.6	1248.7	91.7
50	2245.6	96.5	2079.8	82.1	1497.4	89.2

Tabla 5.21. Valores de energía y rendimiento del cromo en 992 g/l LiBr.

-I (mA)	25 °C		50 °C		75 °C	
	Q (KJ/mol)	ξ(%)	Q (KJ/mol)	ξ(%)	Q (KJ/mol)	ξ(%)
10	1032,9	79,7	770,1	91,6	710,0	86,5
20	1172,6	101,9	1137,0	85,6	928,1	86,5
25	1498,1	92,2	1269,3	87,6	889,4	100,9
30	1710,2	91,6	1401,3	88,9	1071,4	92,5
40	2246,7	86,4	1556,6	97,6	1305,0	91,0
50	2498,3	101,1	1843,5	97,2	1571,9	88,0

5.3.3.1 Influencia de la temperatura

En la Figura 5.29 se representa en forma de gráfico radial los valores del energía requerida por mol de hidrógeno generado en la disolución de 992 g/l de LiBr para cada material de trabajo en función de la temperatura y la intensidad de los ensayos galvanostáticos. Se observa que para todos los materiales conforme aumenta la temperatura, la energía disminuye para cada intensidad aplicada, y a su vez, para cada temperatura, la energía también aumenta con la intensidad debido a que son proporcionales de acuerdo con la ecuación (3.5). En el caso de las dos aleaciones la influencia de la temperatura es mayor que para el níquel y el cromo. Como se aprecia en el caso del cromo Figura 5.29(d), el triángulo es más equilátero, a excepción del correspondiente a una intensidad de -10 mA. Para todos los materiales, de forma general, al aumentar la intensidad aplicada, la influencia de la temperatura es mayor, a excepción del Alloy 900, donde se observa la influencia desde los 25 °C. En general, se verifican los resultados obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas catódicas, donde al aumentar la temperatura se favorece la reacción de generación de hidrógeno.

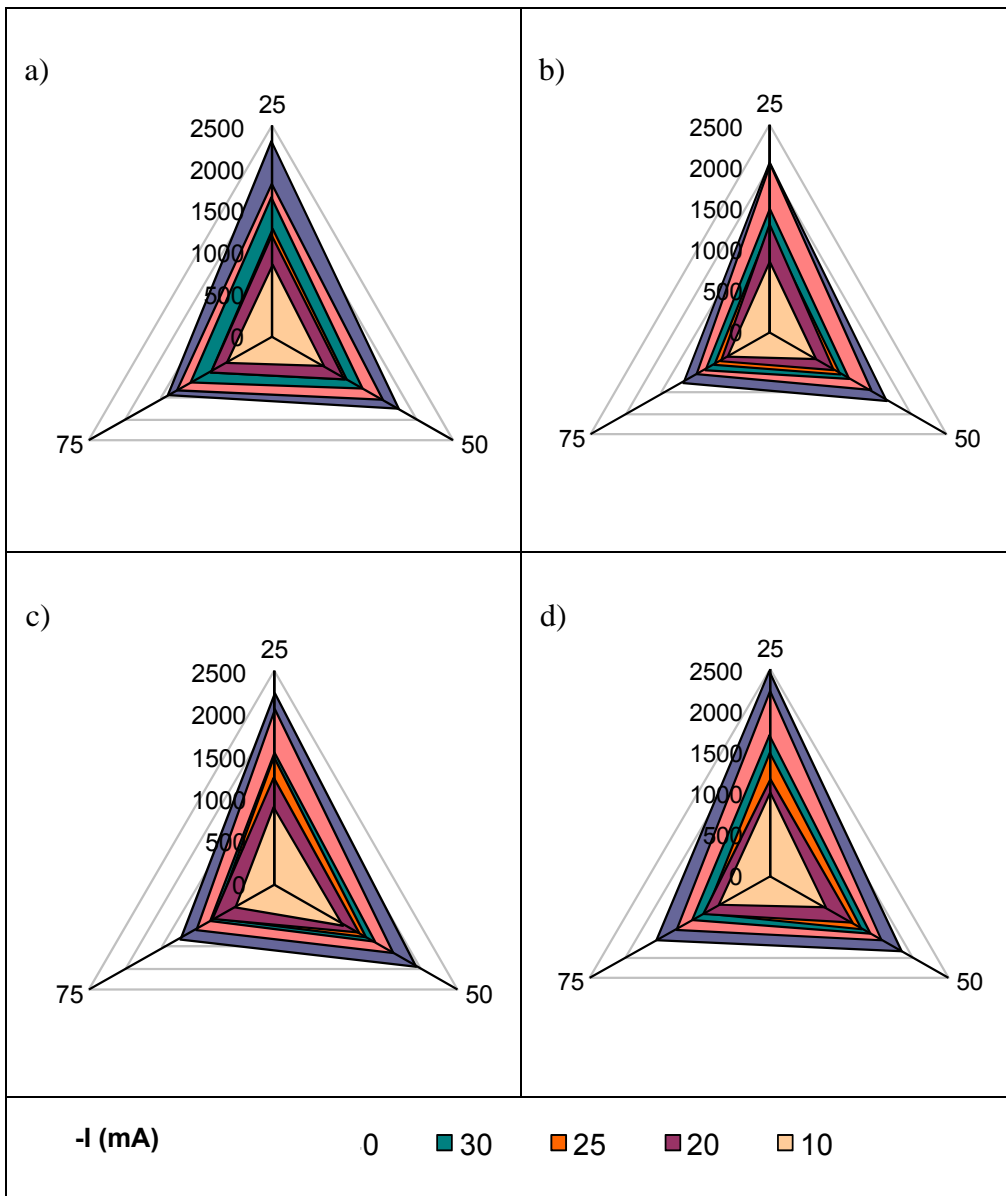


Figura 5.29. Representación radial de los valores de energía (Q, KJ/mol) del níquel (a), Alloy 31 (b), Alloy 900 (c) y cromo (d) en 992 g/l LiBr en función de la temperatura y la intensidad aplicada.

En la Figura 5.30 se representan los valores de la energía en función de la temperatura para todas las intensidades. Se observa como al aumentar la

temperatura disminuye la influencia de la intensidad, ya que existe menos dispersión en los valores de Q independientemente del material de trabajo. Al aumentar la intensidad aplicada, se aumenta la pendiente, lo que significa que la influencia de la temperatura es mayor a menores intensidades.

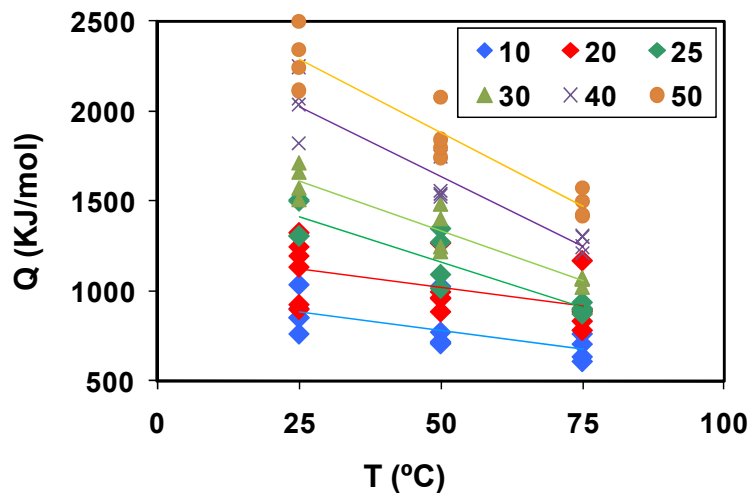


Figura 5.30. Valores de Q para todas las intensidades en función de la temperatura.

5.3.3.2 Influencia del material

En la Figura 5.31 se representan los valores de la energía por mol de hidrógeno producido para cada temperatura de estudio en función del material de trabajo y la intensidad aplicada en la disolución de 992 g/l de LiBr.

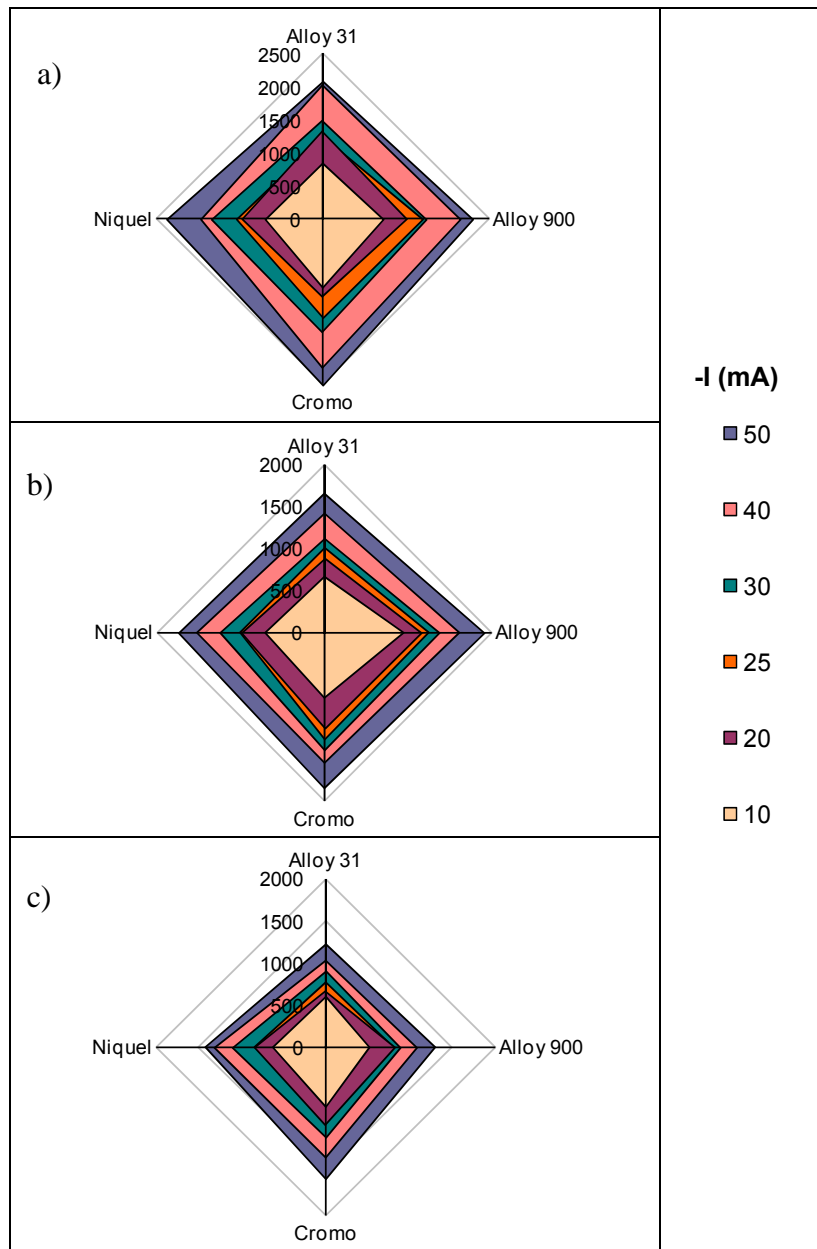


Figura 5.31. Gráfico radial de los valores de la energía requerida para la REH en función del material de trabajo a 25 °C (a), 50 °C (b) y 75 °C (c).

Como se observa en el primer caso, Figura 5.31 (a), a 25 °C el Alloy 31 requiere menores valores de energía para la generación de hidrógeno, sobre todo

a la mayor intensidad, mientras que a bajas intensidades la diferencia entre los materiales es menor. El cromo posee los mayores valores de Q para todas las intensidades, observándose un aumento más uniforme que el resto de materiales con la intensidad. A 50 °C apenas existen diferencias con el material de trabajo, únicamente el Alloy 900 posee valores de energía requerida por mol de hidrógeno generado ligeramente superiores. Por último, a 75 °C las diferencias son incluso menores que a 50 °C. A la mayor intensidad vuelve a ser el cromo el que posee el valor más alto de energía requerida para la REH, y el Alloy 31 presenta los valores más pequeños a intensidades intermedias. En general se puede concluir que el Alloy 900 y el cromo poseen menos actividad para la generación de hidrógeno que el Alloy 31 y el níquel.

En cuanto a los valores del rendimiento obtenido para la generación de hidrógeno, se encuentran en todos los casos entre el 65 y el 100%, Tablas 5.18, 5.19, 5.20 y 5.21. No existe ninguna tendencia clara ni con la temperatura ni con el material de trabajo ni con la intensidad sobre este parámetro.

5.3.3.3 Influencia de la intensidad

En la Figura 5.32 se observa la influencia de la intensidad aplicada para cada una de las temperaturas ensayadas. Se observa como a bajas intensidades la influencia de la temperatura es menor, ya que hay menos diferencias entre los valores de Q obtenidos, mientras que a -50 mA se observa la mayor dispersión en los datos. En cuanto a los valores de las pendientes para cada temperatura, se observa, como al aumentar la temperatura, la pendiente disminuye, lo que corrobora lo observado en la Figura 5.30 donde una mayor temperatura influía en menor medida los valores de Q.

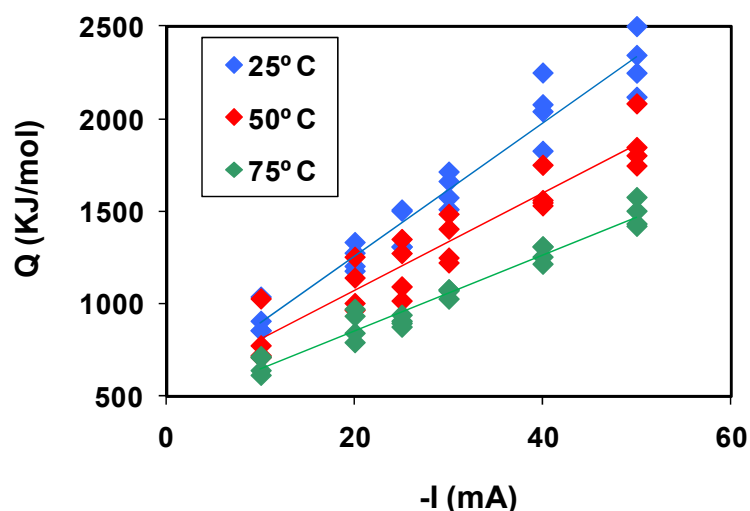


Figura 5.32. Valores de Q para todas las temperaturas en función de la intensidad.

A partir de los resultados obtenidos de energía y rendimiento se concluye que a partir de esta técnica no se observa ninguna tendencia clara con el material de trabajo para la REH en las condiciones de elevada concentración de LiBr, ya que las pequeñas diferencias que existen no son significativas para estimar una mayor actividad en alguno de ellos. En cuanto a la temperatura, al igual que a partir de las dos técnicas anteriores, se corrobora una mayor actividad de la REH, siendo su influencia mayor cuando la intensidad aplicada en el ensayo galvanostático es mayor. Esta intensidad influye negativamente en la REH cuando disminuye, ya que se obtienen menores valores de energía requerida para la descarga de hidrógeno. Cuando se trabaja a bajas temperaturas, la influencia de la intensidad es mayor.

5.3.4. Diferencias de potencial a circuito abierto antes y después de la generación de hidrógeno

Para estudiar la influencia de la generación de hidrógeno sobre el potencial a circuito abierto de cada material ensayado, se realiza un ensayo

galvanostático durante una hora a -20 mA/cm^2 después de la realización de la curva potenciodinámica catódica. A continuación se vuelve a medir durante otra hora el potencial a circuito abierto (OCP_2), el cual se comparará con el OCP inicial (OCP_1).

Las Figuras 5.33, 5.34, 5.35 y 5.36 muestran la evolución temporal de los potenciales a circuito abierto antes y después de la generación del hidrógeno a cada una de las temperaturas ensayadas para cada material de trabajo en la disolución de 992 g/l de LiBr. Los valores de OCP correspondientes se presentan en la Tabla 5.22 y en la Figura 5.38 se representan dichos valores dentro de los rangos de pasividad correspondientes a cada uno de ellos.

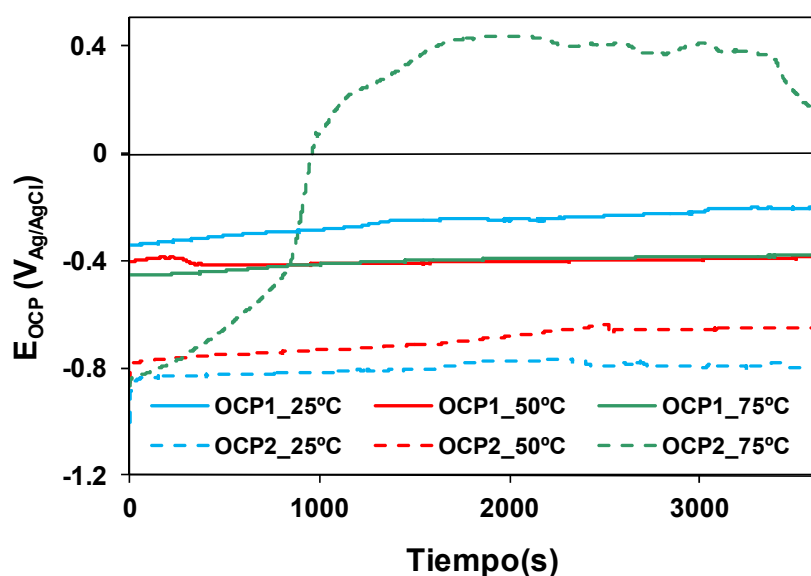


Figura 5.33. Evolución de los potenciales a circuito abierto OCP_1 y OCP_2 del níquel en 992 g/l LiBr.

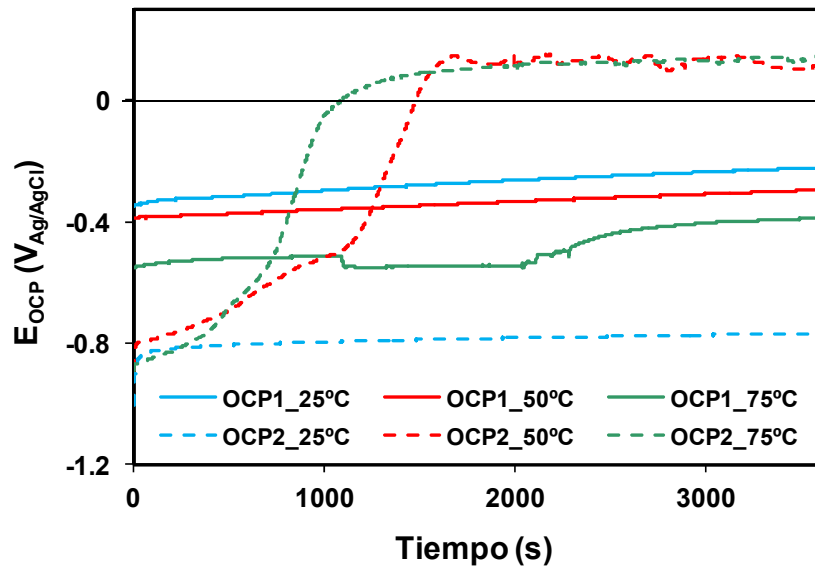


Figura 5.34. Evolución de los potenciales a circuito abierto OCP₁ y OCP₂ del Alloy 31 en 992 g/l LiBr.

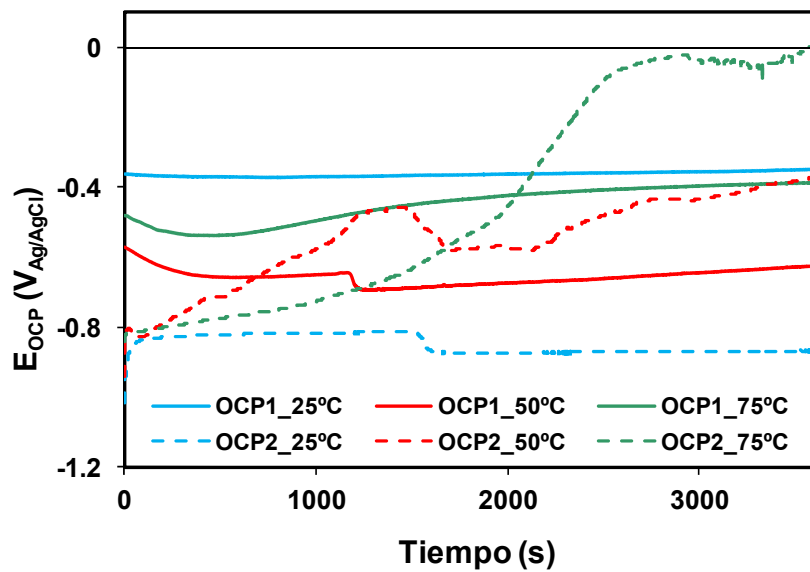


Figura 5.35. Evolución de los potenciales a circuito abierto OCP₁ y OCP₂ del Alloy 900 en 992 g/l LiBr.

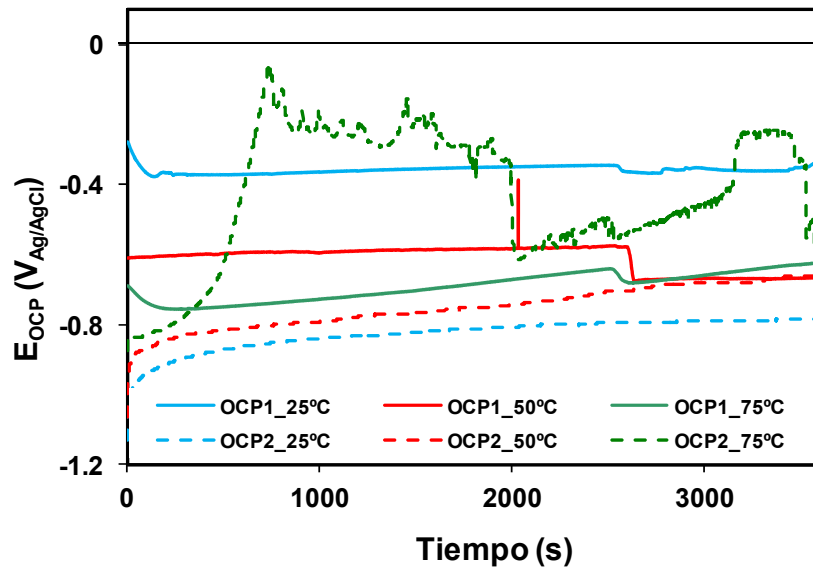


Figura 5.36. Evolución de los potenciales a circuito abierto OCP₁ y OCP₂ del cromo en 992 g/l LiBr.

Para el caso del níquel, los OCPs después de la generación del hidrógeno, OCP₂, comienzan unos 400 mV por debajo de los iniciales (OCP₁). A 25 y 50 °C el OCP₂ se mantiene aproximadamente constante durante la hora de inmersión, mientras que a 75 °C se produce un aumento brusco tras unos 1000 segundos de ensayo, superando el valor del OCP₁ en 600 mV al final del ensayo.

Para el Alloy 31, los OCPs después del ensayo galvanostático comienzan entre 300 y 500 mV por debajo de los iniciales. A 25 °C el OCP₂ se mantiene aproximadamente constante durante todo el ensayo, mientras que a las temperaturas superiores se produce un aumento brusco del potencial, superando los OCP₁ en más de 400 mV a 50 y 75 °C, también tras unos 1000 segundos de ensayo.

En el Alloy 900, los OCPs después de la generación del hidrógeno comienzan todos por debajo de los OCPs iniciales, alrededor de $-0.9 V_{Ag/AgCl}$. A 25 °C sucede lo mismo que en el níquel y en el Alloy 31, que se mantiene unos 500

mV por debajo del OCP_1 . Por otra parte, a 50 °C y 75 °C el OCP_2 aumenta unos 450 y 350 mV por encima de los OCP_1 respectivamente, produciéndose el aumento brusco de OCP hacia los 2000 segundos de ensayo.

En el caso del cromo, al igual que el resto de materiales, después de la generación de hidrógeno, el potencial a circuito abierto comienza por debajo de los iniciales, aunque sólo a 25 °C se mantiene durante toda la hora, mientras que a 50 °C aumenta progresivamente hasta alcanzar el valor del OCP_1 , y a 75 °C aumenta bruscamente y supera enseguida el OCP_1 antes de los 1000 segundos de ensayo. Tras el aumento de OCP_2 se observan oscilaciones y al final del ensayo los valores alcanzados se encuentran próximos al potencial de picadura.

Se ha observado que en todos los ensayos donde el OCP después de la generación de hidrógeno supera los valores iniciales de OCP_1 coincide con la generación de bromo en la disolución y con su difusión hasta el electrodo de trabajo. Para analizar la influencia de la difusión del bromo generado en el desplazamiento del OCP, se ha realizado un ensayo análogo a los descritos anteriormente pero cambiando la disolución de LiBr tras el ensayo galvanostático evitando así la difusión del bromo al electrodo de trabajo. La Figura 5.37 recoge los resultados obtenidos. La línea azul y la línea roja corresponden a la evolución del OCP_1 y OCP_2 respectivamente, análogamente a los resultados mostrados en las Figuras 5.33, 5.34, 5.35 y 5.36. Si a los 600 segundos del registro del OCP_2 se elimina el bromo de la celda electroquímica y se sigue midiendo el potencial (línea verde), el potencial comienza a disminuir hasta alcanzar un valor estable. Este comportamiento se debe al poder oxidante del bromo que hace aumentar el valor de OCP_2 cuando alcanza la superficie del electrodo de trabajo. Tal y como se observa en las representaciones de los OCPs de todos los materiales de trabajo, Figuras 5.33, 5.34, 5.35 y 5.36, de forma general es a las mayores temperaturas cuando el OCP_2 supera al OCP_1 , ya que conforme aumenta la temperatura, el bromo se difunde más rápidamente al electrodo de trabajo.

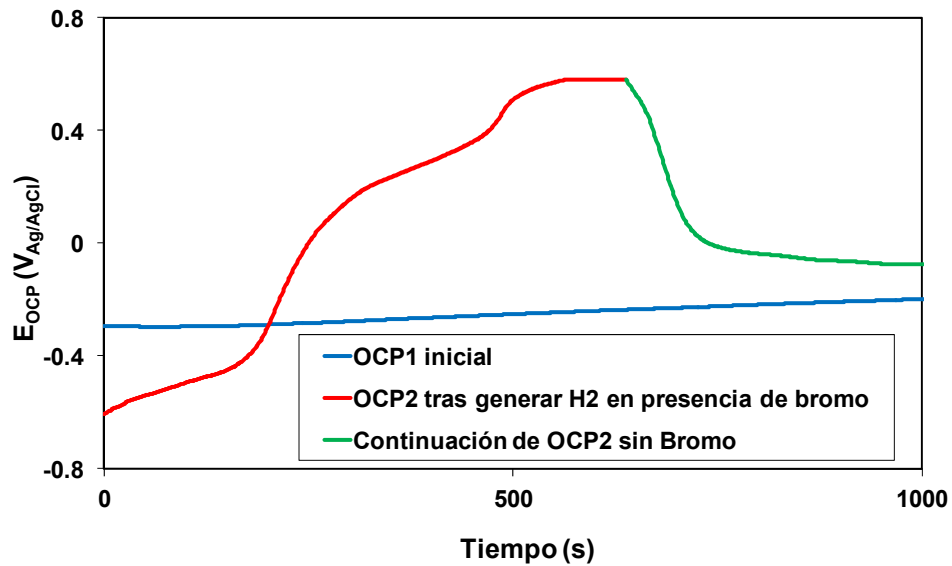


Figura 5.37. Ejemplo de la evolución temporal del OCP del níquel a 75 °C en presencia y ausencia de bromo.

Tabla 5.22. Valores de OCP ($V_{Ag/AgCl}$) antes y después de la generación de hidrógeno en 992 g/l LiBr en función de la temperatura para cada material de trabajo.

	25 °C		50 °C		75 °C	
	OCP 1	OCP 2	OCP 1	OCP 2	OCP 1	OCP 2
Níquel	-0.202	-0.795	-0.391	-0.650	-0.383	0.266
Alloy 31	-0.225	-0.768	-0.300	0.115	-0.390	0.143
Alloy 900	-0.350	-0.866	-0.630	-0.385	-0.388	-0.025
Cromo	-0.350	-0.780	-0.660	-0.660	-0.630	-0.400

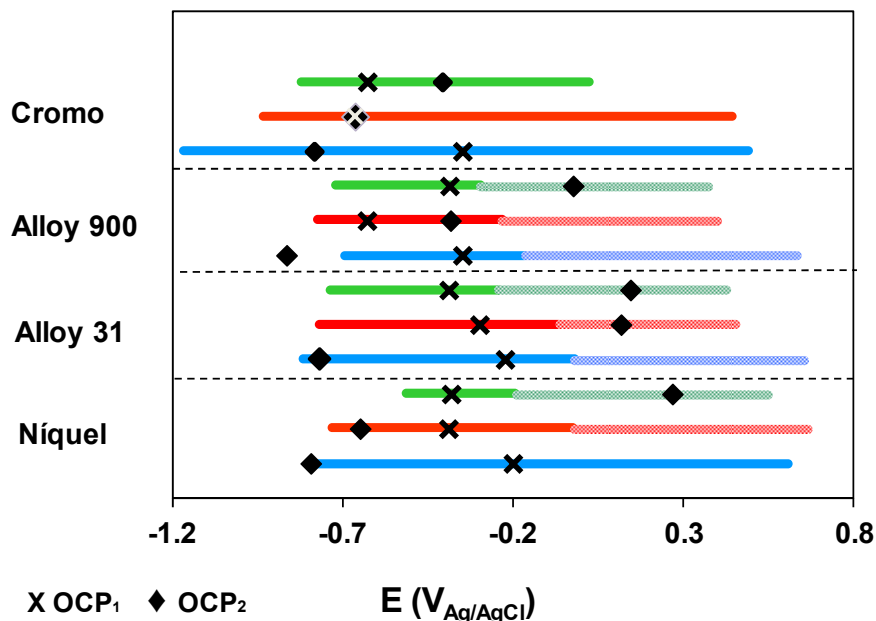


Figura 5.38. Representación de OCP₁ (X) y OCP₂ (♦) de níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo junto con los rangos de pasividad, perfecta (—) e imperfecta (.....), a 25 °C (azul), 50 °C (rojo) y 75 °C (verde).

La Figura 5.38 muestra como los OCPs, antes y después de la generación de hidrógeno se encuentran dentro del rango de pasividad de los materiales de trabajo en la disolución de LiBr, excepto en el caso del Alloy 900 a 25 °C, donde el OCP₂ se sitúa por debajo del rango de pasividad perfecta, a un potencial catódico. En el caso de la evolución de los OCP₂ que sobrepasan los valores iniciales a las mayores temperaturas, todos los OCPs se encuentran en la zona de pasividad imperfecta.

La Figura 5.39 muestra la diferencia entre ambos OCPs (OCP₂ – OCP₁) para todos los materiales de trabajo en función de la temperatura. Se observa como a 25 °C la diferencia siempre es negativa, obteniéndose valores del OCP más activos después de la generación del hidrógeno. Por otro lado, a partir de 50 °C, las diferencias son mayores al aumentar la temperatura. En el caso de las

dos aleaciones, Alloy 31 y Alloy 900, el Alloy 31 posee mayores diferencias entre ambos OCPs. Cuando la difusión del bromo hasta el electrodo de trabajo no tiene lugar y por tanto no aumenta el carácter oxidante del medio, la reducción de la capa pasiva de los materiales hace que el OCP_2 disminuya por debajo del OCP_1 y por tanto puede disminuir su resistencia a la corrosión.

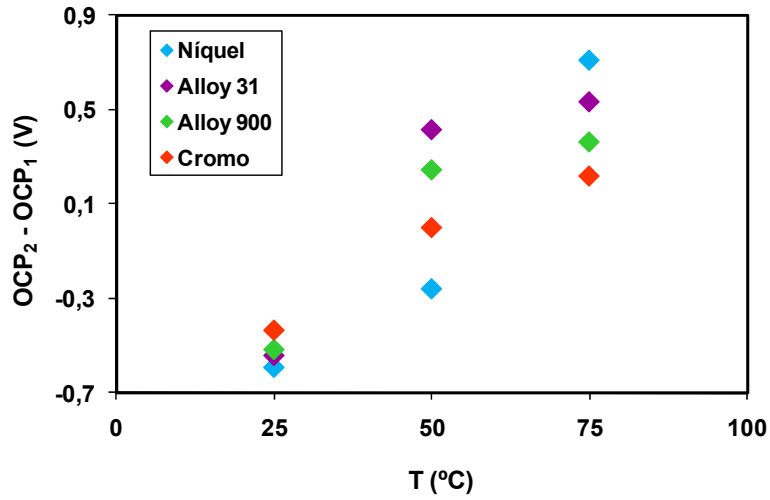


Figura 5.39. Variación entre OCP_2 y OCP_1 para el níquel, Alloy 31 y Alloy 900 a cada temperatura.

5.4. CONCLUSIONES

En el presente capítulo de la Tesis Doctoral se ha estudiado la reacción de evolución de hidrógeno (REH) de los distintos materiales de trabajo, níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo en la disolución de 992 g/l de LiBr en función de la temperatura, a partir de distintas técnicas electroquímicas, como son las curvas potenciodinámicas catódicas y las curvas potenciodinámicas i-U y los ensayos galvanostáticos. Por otro lado se ha analizado la descarga de hidrógeno y su efecto sobre la superficie de los electrodos de trabajo a través de medidas de potencial a circuito abierto antes y después de ensayos galvanostáticos. Con todo ello, a continuación se detallan las siguientes conclusiones:

✓ A partir de las curvas i-U, se observa una mejora en la actividad para la REH con la temperatura para todos los materiales de trabajo. En cuanto al material empleado, se observa como el níquel presenta la mayor actividad para la REH, seguido de las aleaciones de níquel y por último el cromo, el cual posee los mayores sobrepotenciales de descarga de hidrógeno.

✓ Las curvas potenciodinámicas catódicas se han empleado para caracterizar la REH en condiciones de trabajo más parecidas a las reales dentro de las máquinas de absorción. Con esta técnica las diferencias en la actividad hacia la REH en función del material de trabajo son pequeñas mientras que la temperatura favorece dicha reacción. En todos los casos se obtienen coeficientes de transferencia correspondientes al mecanismo controlado por las reacciones de Volmer y Heyrovsky. El estado superficial inicial de los materiales de trabajo, principalmente la presencia de óxidos, hace aumentar la actividad de la REH, en cambio, la elevada concentración de la disolución hacen difícil distinguir la influencia del material empleado sobre la REH.

✓ De los ensayos galvanostáticos se confirma que la temperatura favorece la REH obteniéndose valores de energía menores a 75 °C. En relación al rendimiento de la REH, de forma general no se observan diferencias ni con la temperatura ni con el material, obteniéndose un rendimiento elevado de manera general, superior al 90% de media.

✓ Todos los materiales de trabajo, níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo, se encuentran en estado pasivo en la disolución de 992 g/l de LiBr a todas las temperaturas estudiadas y recuperan el estado pasivo después de la generación de hidrógeno, ya que sus valores de OCP_2 se encuentran en los rangos de pasividad de cada uno de ellos.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.K.Shervedani, A.R.Madram, Electrocatalytic activities of nanocomposite Ni₈₁P₁₆C₃ electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Int. J. Hydrog. Energy*. 33 (2008) 2468-2476.
- [2] L.Birry, A.Lasia, Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 735-749.
- [3] B.Yazici, G.Tatli, H.Galip, M.Erbil, Investigation of Suitable Cathodes for the Production of Hydrogen Gas by Electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy*. 20 (1995) 957-965.
- [4] Zemaitis, J. F., Clark, D. M., Rafal, M, and Scrivner, N. C., *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, 1986.
- [5] C.L.Kusik, H.P.Meissner, Vapor-Pressures of Water Over Aqueous-Solutions of Strong Electrolytes, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*12 (1973) 112-115.
- [6] C.L.Kusik, H.P.Meissner, electrolyte activity coefficients in inorganic processing. *AIChE Symp. Ser.*74 (1978) 14-20.
- [7] H. Meissner. Prediction of Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Systems, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 133 (1980) 495–511.
- [8] C.Hitz, A.Lasia, Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 213-222.
- [9] R.Z.Shervedani, A.Lasia, Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-P Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* (1997)
- [10] W.Hu, Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy*. 25 (2000) 111-118.

- [11] Q.Yang, J.L.Luo, The hydrogen-enhanced effects of chloride ions on the passivity of type 304 stainless steel, *Electrochim. Acta* . 45 (2000) 3927-3937.
- [12] M.C.Tavares, S.A.S.Machado, L.H.Mazo, Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt micro electrodes, *Electrochim. Acta* . 46 (2001) 4359-4369.
- [13] M.Kliskic, J.Radosevic, S.Gudic, Yield of hydrogen during cathodic polarisation of Al-Sn alloys, *Electrochim. Acta*. 48 (2003) 4167-4174.
- [14] A.Savitzky, M.J.E.Golay, Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627-1639.
- [15] Q.Han, K.R.Liu, J.S.Chen, X.J.Wei, A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes, *Int. J. Hydrog. Energy*. 28 (2003) 1207-1212.
- [16] E.Potvin, A.Lasia, H.Menard, L.Brossard, Study of the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Phosphate-Bonded Composite Nickel Electrodes by the Open-Circuit Potential Decay Method, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 900-905.
- [17] A.Lasia, A.Rami, Kinetics of Hydrogen Evolution on Nickel Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 123-141.
- [18] A.Krolikowski, A.Wiecko, Impedance studies of hydrogen evolution on Ni-P alloys, *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 2065-2069.
- [19] I.Milosev, M.Metikos-Hukovic, The behaviour of Cu-xNi (x = 10 to 40 wt%) alloys in alkaline solutions containing chloride ions, *Electrochim. Acta*. 42 (1997) 1537-1548.
- [20] F.Rosalbino, G.Borzzone, E.Arigeni, R.Raggio, Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys, *Electrochim. Acta*. 48 (2003) 3939-3944.
- [21] Y.Choquette, L.Brossard, A.Lasia, H.Menard, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Raney-Nickel Composite-Coated

- Electrode by Ac Impedance Technique, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1723-1730.
- [22] R.Aydin, F.Koleli, Hydrogen evolution on conducting polymer electrodes in acidic media, *Prog. Org. Coat.* 56 (2006) 76-80.
- [23] C.Hitz, A.Lasia, Determination of the kinetics of the hydrogen evolution reaction by the galvanostatic step technique, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 133-140.
- [24] M.J.Muñoz-Portero, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Pourbaix diagrams for nickel in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C, *Corrosion.* 63 (2007) 625-634.
- [25] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Effects of solution temperature on localized corrosion of high nickel content stainless steels and nickel in chromated LiBr solution, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 3349-3374.
- [26] Pierre R.Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill 1999.
- [27] B.Losiewicz, A.Budniok, E.Rowinski, E.Lagiewka, A.Lasia, The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes, *Int. J. Hydrog. Energy.* 29 (2004) 145-157.
- [28] I.Paseka, J.Velicka, Hydrogen evolution and hydrogen sorption on amorphous smooth Me-P(x) (Me=Ni, Co and Fe-Ni) electrodes, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 237-242.
- [29] I.Paseka, Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni-P and Ni-S electrodes and the internal stress in a layer of these electrodes, *Electrochim. Acta.* 47 (2001) 921-931.
- [30] I.Paseka, Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni-P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 4551-4558.
- [31] M.A.Dominguez-Crespo, M.Plata-Torres, A.M.Torres-Huerta, I.A.Ortiz-Rodriguez, C.Ramirez-Rodriguez, E.M.Arce-Estrada, Influence of Fe

- contamination and temperature on mechanically alloyed Co-Ni-Mo electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline water, *Mater. Charact.* 56 (2006) 138-146.
- [32] M.Jafarian, O.Azizi, F.Gobal, M.G.Mahjani, Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrog. Energy.* 32 (2007) 1686-1693.
- [33] C.A.C.Sequeira, D.M.F.Santos, P.S.D.Brito, Electrocatalytic activity of simple and modified Fe-P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media, *Energy*, 36 (2011) 847-853.
- [34] F.Rosalbino, D.Maccio, A.Saccone, E.Angelini, S.Delfino, Fe-Mo-R (R=rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution, *Int. J. Hydrog. Energy.* 36 (2011) 1965-1973.
- [35] S.Martinez, M.Metikos-Hukovic, L.Valek, Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni-15Mo cathodes for the HER in acid solutions: Synergistic electronic effect, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 245 (2006) 114-121.
- [36] G.Kreysa, B.Hakansson, P.Ekdunge, Kinetic and thermodynamic analysis of hydrogen evolution at nickel electrodes, *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 1351-1357.
- [37] S.M.A.Shibli, V.S.Dilimon, Effect of phosphorous content and TiO₂-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrog. Energy.* 32 (2007) 1694-1700.
- [38] J.M.Jaksic, M.V.Vojnovic, A.Lasia, Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes, *Electrochim. Acta* . 45 (2000) 4151-4158.
- [39] O.Azizi, M.Jafarian, F.Gobal, H.Heli, M.G.Mahjani, The investigation of the kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on tin, *Int. J. Hydrog. Energy.* 32 (2007) 1755-1761.
- [40] D.L.Stojic, M.P.Marceta, S.P.Sovilj, S.S.Miljanic, Hydrogen generation from water electrolysis - possibilities of energy saving, *J. Power Sources* . 118 (2003) 315-319.

CAPÍTULO 6

Influencia de la descarga de hidrógeno y la temperatura sobre el comportamiento electroquímico en LiBr

6.1. OBJETIVO

El objetivo del presente capítulo de la Tesis Doctoral consiste en determinar la influencia de la generación de hidrógeno en medio LiBr concentrado sobre la corrosión de metales y aleaciones a diferentes temperaturas. Para ello se emplean diferentes técnicas electroquímicas: espectroscopía de impedancia electroquímica, ensayos potencioestáticos, ensayos galvanostáticos y medidas de potencial a circuito abierto.

La presencia de hidrógeno en los materiales puede modificar las propiedades químicas, físicas y mecánicas de los mismos [1]. Diversos estudios relacionan un aumento en la velocidad de corrosión de los metales, cambios en la estructura de las películas pasivas, disminución de la estabilidad de la capa pasiva y aumentos de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras debido a la presencia de hidrógeno [2-4]. Estos fenómenos son debidos a que el hidrógeno se incorpora en la estructura de las aleaciones durante su producción y fabricación y como producto de procesos electroquímicos como la reacción catódica de corrosión entre otros procesos [5].

6.2. METODOLOGÍA

A partir de las diferentes técnicas electroquímicas descritas en el capítulo 3, se han realizado dos secuencias experimentales, con las cuales se pretende determinar la influencia de la descarga de hidrógeno y la influencia del potencial aplicado sobre el comportamiento electroquímico de los materiales de trabajo en la disolución de bromuro de litio. En todos los casos se ha empleado el dispositivo experimental descrito en el apartado 3.3.1. En la primera secuencia los pasos a seguir son:

Potencial a circuito abierto (OCP_1). Medida del potencial del electrodo de trabajo sin que haya paso de corriente durante una hora. A partir del registro de $E=f(t)$ se obtiene el valor de este primer potencial a circuito abierto que se denominará OCP_1 .

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a OCP_1 . Medida de impedancias en un rango de frecuencias de 10^4 Hz a 10 mHz, a 10 ciclos /década y con una amplitud de onda senoidal de 10 mV. Se realiza al potencial a circuito abierto, sin aplicar ninguna densidad de corriente, correspondiendo con el OCP_1 anterior.

Ensayo galvanostático. Medida del potencial durante 1 hora de ensayo, aplicando una densidad de corriente de -100 mA/cm^2 .

Potencial a circuito abierto (OCP_2). Análogamente al OCP_1 , medida durante una hora del potencial a circuito abierto del sistema a partir del cual se obtendrá el valor de OCP_2 . Antes de la medida de este OCP la disolución de trabajo se cambia por una nueva, previamente nitrogenada, para evitar la presencia de bromo formado durante el ensayo galvanostático anterior y su influencia sobre la respuesta electroquímica del material.

Espectroscopía de impedancia electroquímica a OCP_2 . Medida de impedancias en las mismas condiciones ya descritas al potencial de OCP_2 obtenido en el punto anterior.

Por otro lado, para poder discriminar entre la influencia de la descarga de hidrógeno de la del potencial aplicado sobre el comportamiento electroquímico de los materiales estudiados, se ha realizado otra secuencia en la cual no se descarga hidrógeno sobre los materiales de trabajo, tal y como se detalla a continuación.

Potencial a circuito abierto (OCP_1). Se realiza la medida del potencial del electrodo de trabajo sin que haya paso de corriente durante una hora.

Ensayo potencioestático. Medida de la densidad de corriente durante 1 hora a un potencial constante correspondiente al valor del OCP_2 definido en la secuencia anterior.

Espectroscopía de impedancia electroquímica a potencial aplicado de OCP_2 . Medida de EIS en las condiciones ya descritas al potencial aplicado OCP_2 .

En el caso de la espectroscopía de impedancia electroquímica, los parámetros que caracterizan el sistema electroquímico varían en función del circuito eléctrico equivalente al cual se ajustan los datos experimentales, por eso

se definirán en el punto 6.3.2 los elementos eléctricos de los circuitos equivalentes empleados dependiendo del tipo de los resultados obtenidos.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Comportamiento electroquímico inicial de los materiales de trabajo.

Para poder establecer las condiciones iniciales de equilibrio de los materiales de trabajo, níquel, Alloy 31 y Alloy 900, en la disolución de 992 g/l de LiBr a 25, 50 y 75 °C se van a analizar los resultados obtenidos de las medidas de OCP y la espectroscopía de impedancia electroquímica, observando la influencia sobre el comportamiento electroquímico de dichos materiales tanto de la temperatura como de su composición química.

6.3.1.1 Medidas de potencial a circuito abierto

Tal y como se detalla en la metodología se registra el potencial a circuito abierto durante una hora en la disolución de LiBr. De acuerdo con la norma ASTM G5 [6] se obtienen los valores de OCP_1 como el valor medio de los últimos 5 minutos de ensayo. En la Figura 6.1 se representa la evolución de los potenciales a circuito abierto de cada uno de los materiales de trabajo, níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c) en la disolución de 992 g/l de LiBr a 25, 50 y 75 °C. La Tabla 6.1 recoge los valores de OCP_1 obtenidos a partir de cada uno de los registros.

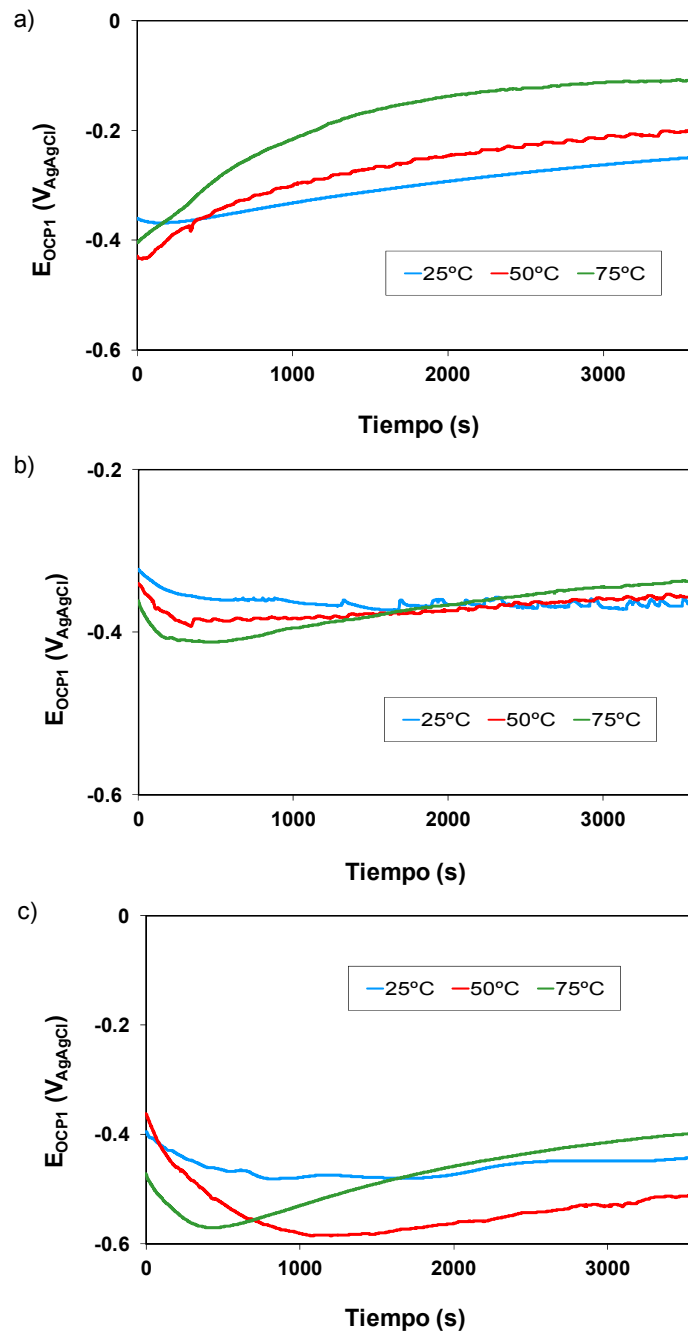


Figura 6.1. Evolución de los potenciales a circuito abierto en 992 g/l LiBr en función de la temperatura para cada material, níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c).

Como se observa en la Figura 6.1, el potencial a circuito abierto disminuye ligeramente al inicio del ensayo y a continuación se recupera aumentando con el transcurso del tiempo en la mayoría de los ensayos realizados, hasta que se estabiliza alcanzando el equilibrio en todos los casos, con una variación menor de 2 mV/min. Al igual que ocurría en la evolución de los OCP iniciales en la caracterización de la REH en el capítulo anterior, el potencial se desplaza con el tiempo hacia valores más positivos, lo que indica el ennoblecimiento de la superficie de los materiales durante su inmersión en la disolución de LiBr [7,8].

Tabla 6.1. Valores de OCP_1 ($V_{Ag/AgCl}$) para el níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

T (°C)	Níquel	Alloy 31	Alloy 900
25	-0.250	-0.360	-0.440
50	-0.200	-0.355	-0.510
75	-0.110	-0.348	-0.400

6.3.1.1.1 Influencia de la temperatura

La Figura 6.2 muestra los valores de OCP_1 en función de la temperatura para todos los materiales de trabajo en la disolución de 992 g/l de LiBr.

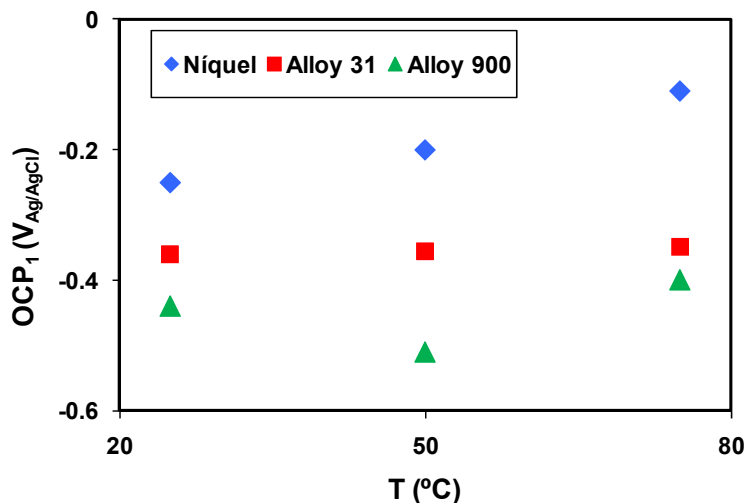


Figura 6.2. Representación de los valores de OCP_1 de los materiales de trabajo a cada temperatura ensayada en 992 g/l LiBr.

Del mismo modo que en el estudio de la corrosión de los materiales del capítulo 4, los valores de OCP_1 a 25° C (Tabla 6.1) son los más activos. En el caso del níquel al aumentar la temperatura se hace más noble, más positivo, debido a la naturaleza pasiva del níquel en la disolución de LiBr [8]. En el Alloy 31 apenas existe influencia de la temperatura y su OCP_1 permanece prácticamente constante, mientras que el OCP_1 del Alloy 900 oscila con la temperatura.

6.3.1.1.2 *Influencia del material*

Observando la evolución de cada uno de los potenciales a circuito abierto de la Figura 6.1, destaca que el níquel posee los mayores valores de OCP_1 , seguido por el Alloy 31 y el Alloy 900. En la Figura 6.3 se representan los valores de OCP_1 en función del contenido en níquel del electrodo de trabajo a 25, 50 y 75 °C. Se observa como al aumentar el contenido en níquel el valor de OCP se

hace más noble, aumentando de forma lineal con el porcentaje en níquel a todas las temperaturas estudiadas.

Como se ha explicado en el capítulo 4, los mayores valores de OCP_1 del Alloy 31 sobre el Alloy 900 pueden ser debido al contenido en cromo de estos materiales, ya que el Alloy 31 presenta un porcentaje del 26.75 % en cromo, frente al 22.34 % del Alloy 900. En ambos casos la capa pasiva está compuesta principalmente de Cr_2O_3 [9], pero del resto de los elementos aleantes, el mayor contenido tanto de Mo, Ni como de N del Alloy 31 hacen que posea mayor resistencia a la corrosión y mejores propiedades pasivas [5,10-12]. Por otro lado el efecto de la microestructura también influye sobre la evolución del OCP. Tal como se ha detallado en el punto 4.3.1.2 la disolución de la fase ferrita debido al efecto galvánico que existe entre la austenita y la austenita presentes en el Alloy 900, hace que disminuya el valor de OCP, volviéndose éste más activo [13-15].

Con el aumento de la temperatura la influencia del contenido en níquel sobre el OCP_1 es mayor.

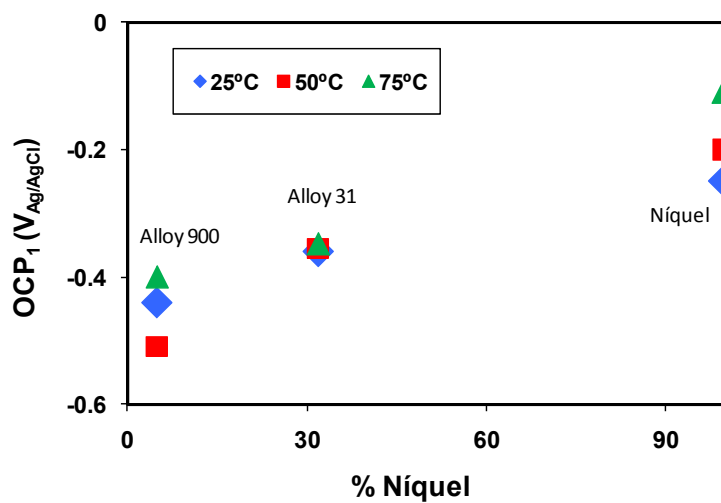


Figura 6.3. Valores de OCP_1 a cada temperatura ensayada en función del contenido en níquel del material en 992 g/l LiBr.

A partir de los resultados mostrados del potencial a circuito abierto, se puede concluir que al aumentar tanto la temperatura como el contenido en níquel del electrodo de trabajo, el material posee un comportamiento más noble en la disolución concentrada de LiBr.

Observando los diagramas de Pourbaix del níquel (Figura 6.4) y el cromo (Figura 6.5) en LiBr se confirma el estado pasivo de todos los materiales. A sus correspondientes potenciales de equilibrio, el níquel se encuentra en forma de $Ni(OH)_2$ mientras que las aleaciones Alloy 31 y Alloy 900 presentarán principalmente Cr_2O_3 y $Ni(OH)_2$ en su capa pasiva.

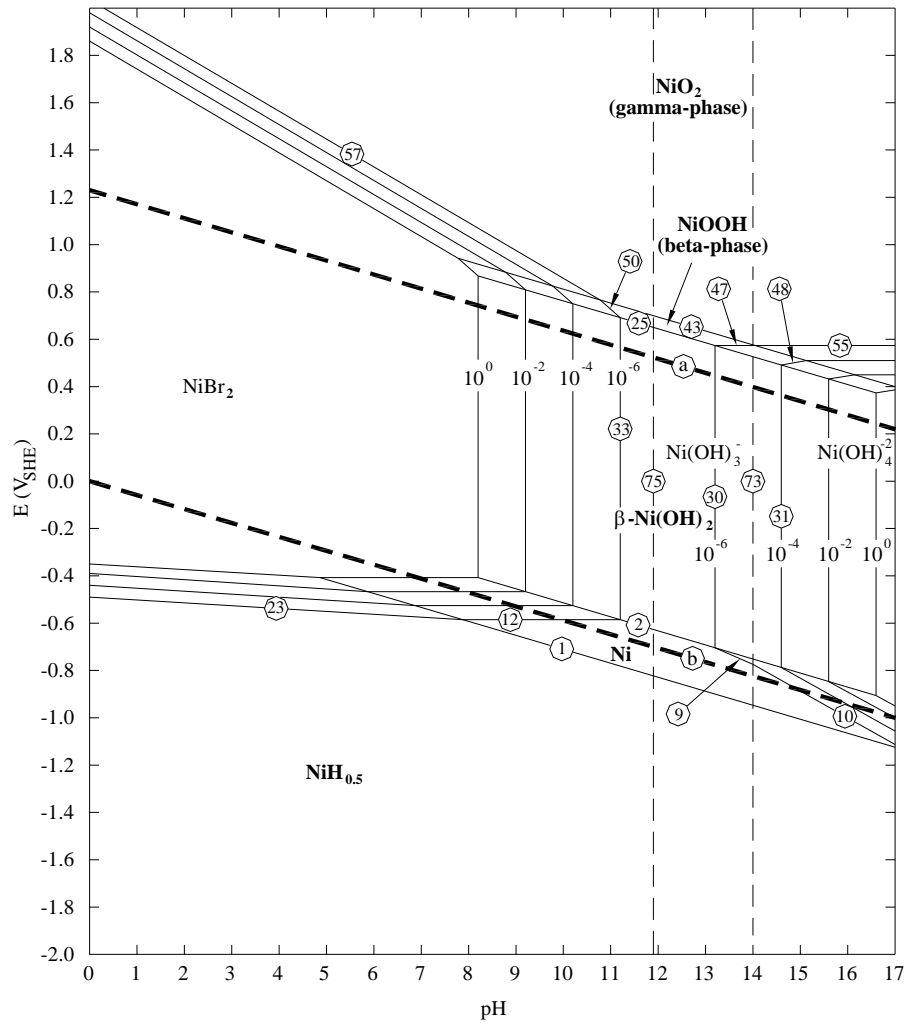


Figura 6.4. Diagrama de Pourbaix del níquel a 25 °C en 850 g/l de LiBr [16].

materiales de trabajo, níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c) a 25, 50 y 75 °C en la disolución de 992 g/l de LiBr.

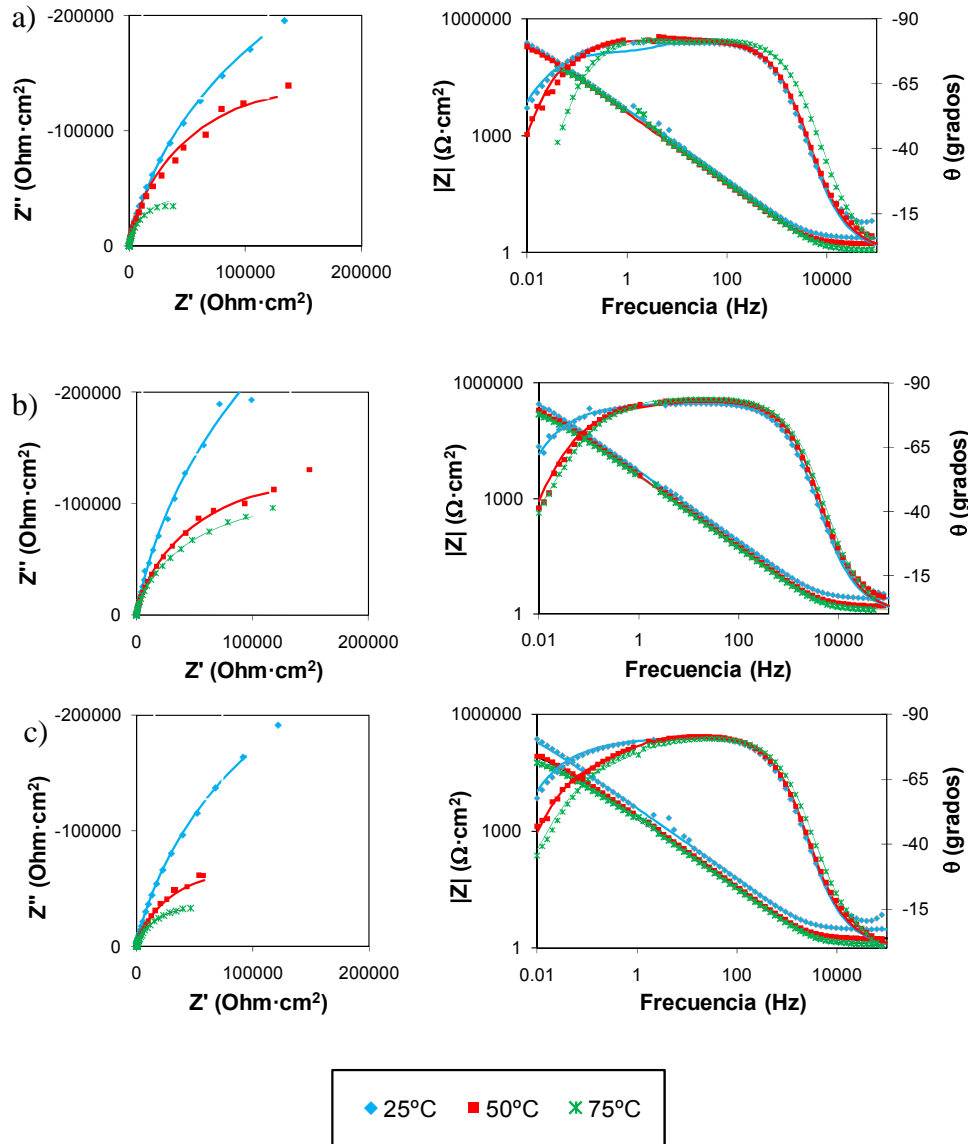


Figura 6.6. Representación de Nyquist y Bode y sus ajustes (—) del níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c) a OCP_1 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

En los diagramas de Nyquist se observa como a bajas frecuencias, el diámetro del semicírculo disminuye con la temperatura. La formación de los arcos del semicírculo se atribuyen al proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, relacionado con cambios en las propiedades de la capa pasiva y su composición [1,5]. En la representación de los diagramas de Bode de los tres materiales se observa el solapamiento de dos máximos en la fase, uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias. Este comportamiento es característico de electrodos metálicos sólidos que presentan dispersión en la frecuencia de los datos de impedancia electroquímica [18,19].

Este tipo de representaciones se puede ajustar a un circuito eléctrico equivalente (CEE) con dos constantes de tiempo en paralelo como se muestra en la Figura 6.7. Dicho circuito es una modificación del circuito propuesto por Armstrong y Henderson [20], en el cual la capacitancia de la doble capa ha sido reemplazada por un elemento de fase constante (CPE) [21,22]. El CPE se define en la representación de la impedancia electroquímica como:

$$Z_{CPE} = [Q \cdot (i \cdot \omega)^n]^{-1} \quad (6.1)$$

Donde Q es la constante del CPE, ω es la frecuencia angular (rad/s), $i^2 = -1$ es el número imaginario y n es el exponente del CPE. El elemento de fase constante es utilizado normalmente para modelizar el comportamiento no ideal de los elementos capacitivos debido a distintos fenómenos como heterogeneidad superficial, dislocaciones o bordes de grano [23]. El circuito equivalente consta de los siguiente elementos: R_s es la resistencia de la disolución, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, CPE_{dl} es la capacitancia de la multicapa de productos de corrosión, CPE_{film} es la capacitancia de la capa pasiva y R_{film} es la resistencia de la capa pasiva. Este modelo asume que la capa pasiva no cubre totalmente el metal y no puede ser considerada homogénea. En realidad, ni las superficies reales de sólidos ni las capas pasivas de sustratos metálicos se pueden considerar como homogéneas [24]. El semicírculo capacitivo a elevadas frecuencias puede estar relacionado con los procesos de transferencia de carga, y el segundo semicírculo

con la capa pasiva [25]. De ahí que este CEE sea el más adecuado para describir el mecanismo producido en la interfase electrolito/capa pasiva/metal en las condiciones y materiales estudiados. De hecho, como se observa en las representaciones de la espectroscopía de impedancia electroquímica, las curvas simuladas se ajustan muy bien a las curvas experimentales (líneas sólidas de la Figura 6.6).

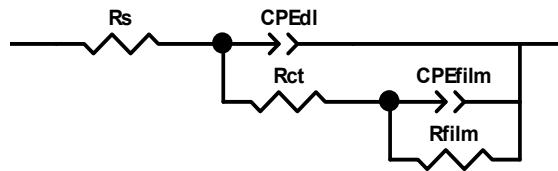


Figura 6.7. Circuito equivalente para el análisis de la espectroscopía de impedancia electroquímica.

Los parámetros del CEE de la Figura 6.7 se obtienen gracias al ajuste realizado con el programa Zview de los datos experimentales. La Tabla 6.2 presenta todos los valores de los parámetros del CEE de las impedancias a OCP_1 en LiBr del níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en función de la temperatura.

Tabla 6.2. Parámetros del CEE a OCP₁ del níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

T (°C)	R _s (Ω·cm ²)	R _{ct} (kΩ·cm ²)	CPE _{dl} (mF/cm ²)	n _{dl}	CPE _{film} (μF/cm ²)	n _{film}	R _{film} (kΩ·cm ²)
Níquel							
25	2.3	10	33	0.93	12	0.72	520
50	1.7	10	46	0.92	3	0.70	300
75	1.2	27	42	0.92	0.6	0.70	65
Alloy 31							
25	2.5	70	33	0.92	5	0.85	580
50	1.6	1	40	0.94	10	0.63	300
75	1.3	10	47	0.94	9	0.45	280
Alloy 900							
25	3.0	2.5	41	0.93	11	0.67	700
50	1.7	20	72	0.92	33	0.70	140
75	1.2	7.4	85	0.91	40	0.60	90

6.3.1.2.1 *Influencia de la temperatura*

Como se observa en los diagramas de Nyquist de la Figura 6.6, para todos los materiales estudiados conforme aumenta la temperatura, el diámetro del semicírculo disminuye, lo que equivale a una disminución de la resistencia a la corrosión del material en 992 g/l LiBr.

En todos los casos se observa que la resistencia de la capa pasiva, R_{film}, es mayor que la resistencia de transferencia de carga, R_{ct}. La R_{film} disminuye con la temperatura mientras que ésta no influye en el valor de R_{ct}. Todos los valores de los exponentes n son menores de 1, siendo los de n_{film} inferiores a los de n_{dl} y en algunos casos cercanos a 0.5, lo que indica un proceso de difusión el cual tiene lugar en la interfase metal/electrolito a través de la capa pasiva. n_{dl} es mayor de 0.9 en todos los casos, lo que sugiere una fuerte respuesta capacitiva del sistema

metal/electrolito. La inversa de la capacitancia es directamente proporcional al espesor de la capa pasiva de acuerdo con la siguiente ecuación [26-28]:

$$d = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{C} \quad (6.2)$$

donde d es el espesor (cm), ϵ es la constante dieléctrica de la capa pasiva (F/cm), ϵ_0 es la permitividad del vacío, $8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm y C la capacitancia de la capa pasiva (F). Como el valor de ϵ dentro de la capa pasiva es difícil de estimar, la variación de la capacitancia de la capa pasiva puede ser un indicador del cambio en el espesor de la capa pasiva [29].

El CPE_{dl} permanece prácticamente constante en el caso del níquel y el Alloy 31, mientras que en el Alloy 900 el CPE_{dl} aumenta con la temperatura, lo que equivale a una disminución del espesor de la doble capa, al igual que ocurre con el CPE_{film} en el caso del Alloy 900, disminuyendo el espesor de la capa pasiva conforme aumenta la temperatura [8,29]. En cambio en el níquel y el Alloy 31 no se observa un aumento en CPE_{film} con la temperatura, disminuyendo ligeramente en el caso del níquel o permaneciendo prácticamente constante en el Alloy 31, a pesar de que sí que se observa una disminución en la resistencia de la capa pasiva. En todos los materiales, la CPE_{film} es menor que el CPE_{dl} , puesto que la primera describe el transporte catiónico a través de la capa de óxido más o menos conductora. En el caso del níquel, la disminución del CPE_{film} con la temperatura puede ser debido a la formación de una capa más compacta de NiO, de ahí que disminuya el espesor, tal como justifican Ismail y colaboradores en níquel y aleaciones de níquel/cobre en medio básico de sulfato sódico al obtener la mayor resistencia de la capa pasiva en el níquel, a pesar de poseer también el mayor valor de la capacitancia de la capa y de ahí un menor espesor [27].

En la Tabla 6.3 se presenta la resistencia de polarización (R_p) determinada como la suma de las resistencias de transferencia de carga (R_{ct}) y de la capa pasiva (R_{film}), la cual está relacionada con la resistencia a la corrosión del material, ya que R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. La Figura 6.8 muestra los valores de R_p en función de la temperatura para cada uno de los

materiales de trabajo. Se observa como al aumentar la temperatura todos ellos disminuyen su resistencia de polarización, aumentando su velocidad de corrosión.

Tabla 6.3. Valores de R_p (kΩ·cm²) para el níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

T (°C)	Níquel	Alloy 31	Alloy 900
25	660	650	702
50	310	301	160
75	92	290	97

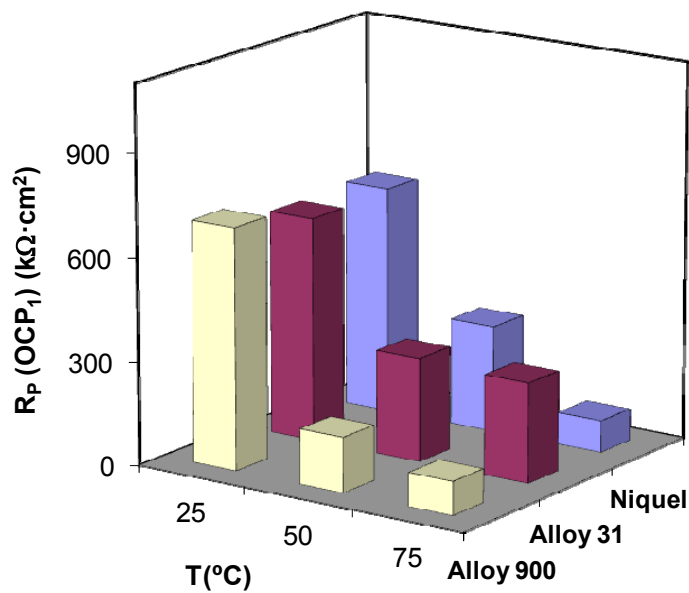


Figura 6.8. Representación de los valores de R_p en función de la temperatura y del material de trabajo en LiBr.

6.3.1.2.2 Influencia del material

A partir de los resultados obtenidos de resistencia de polarización, Tabla 6.3, se observa como a 25 °C todos los materiales tienen un comportamiento muy similar, en cambio a medida que aumenta la temperatura se aprecian más diferencias entre los materiales. El Alloy 31 es el que mayor resistencia presenta a elevadas temperaturas, como se observa en la Figura 6.8, mientras que el níquel y el Alloy 900 a 75 °C presentan prácticamente la misma R_p . Los resultados son análogos a los obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas cíclicas del capítulo 4, donde se relaciona la mayor resistencia a la corrosión del Alloy 31 con la composición química y su estructura a potencial a circuito abierto, Cr_2O_3 principalmente [30].

6.3.2. Comportamiento electroquímico de los materiales de trabajo después de la descarga de hidrógeno

Como se ha detallado en la metodología experimental, tras el OCP_1 se procede a generar hidrógeno sobre la superficie de los materiales a través de un ensayo galvanostático. Después de la generación de hidrógeno sobre los electrodos de trabajo, se ha sustituido la disolución de LiBr por una nueva para evitar que la presencia de bromo generado en el electrodo auxiliar durante el ensayo galvanostático y que puede difundir hacia el electrodo de trabajo altere las medidas electroquímicas. Ya se ha observado en el capítulo anterior (apartado 5.3.4) que el poder oxidante del bromo hace aumentar los OCP de los materiales si éste difunde hacia el electrodo de trabajo durante el ensayo. De forma análoga a la caracterización del estado de equilibrio inicial de los materiales en LiBr, se ha medido el potencial a circuito abierto (OCP_2) y la impedancia a ese OCP_2 .

6.3.2.1 Medidas de potencial a circuito abierto

En la Figura 6.9 se representa la evolución de los potenciales a circuito abierto después de la generación de hidrógeno sobre cada uno de los materiales de trabajo, níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c) en la disolución de 992 g/l de LiBr a 25, 50 y 75 °C. La Tabla 6.4 recoge los valores de OCP_2 obtenidos a partir de cada uno de los registros según la norma ASTM G5.

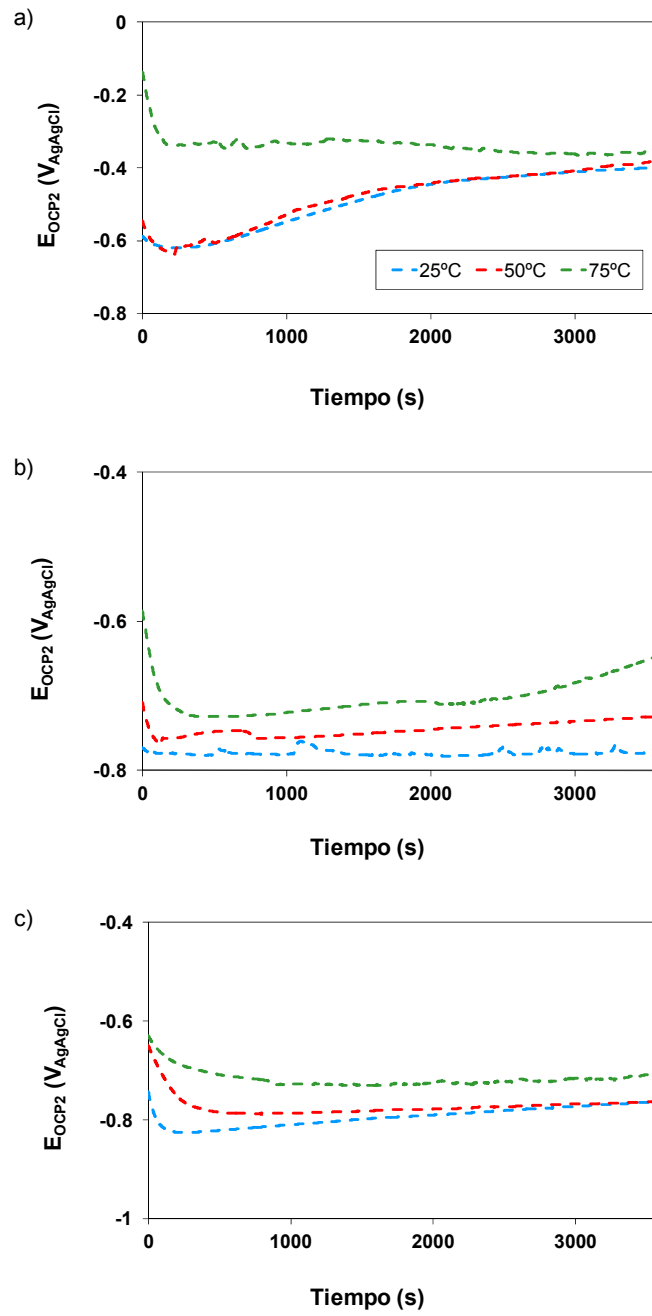


Figura 6.9. Evolución de los potenciales a circuito abierto después de la descarga de hidrógeno en 992 g/l LiBr en función de la temperatura para cada material, níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c).

Como se observa en la Figura 6.9, el potencial a circuito abierto disminuye ligeramente al principio del ensayo, debido a la activación de la superficie tras el ensayo galvanostático, y a continuación se recupera aumentando con el transcurso del tiempo hasta que se estabiliza alcanzando el equilibrio en la mayoría de los casos. Se observa como la evolución de los OCP_2 es similar a los obtenidos para OCP_1 .

Tabla 6.4. Valores de OCP_2 ($V_{Ag/AgCl}$) para el níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

T (°C)	Níquel	Alloy 31	Alloy 900
25	-0.400	-0.770	-0.760
50	-0.380	-0.730	-0.760
75	-0.350	-0.645	-0.710

6.3.2.1.1 Influencia de la temperatura

La Figura 6.10 presenta los valores de OCP_2 en función de la temperatura para cada material estudiado. Todos los materiales de trabajo aumentan ligeramente su OCP_2 con la temperatura, siendo el aumento más pronunciado en el Alloy 31, con una pendiente de 2.5 mV/°C, mientras que el níquel y el Alloy 900 apenas aumentan 50 mV en todo el rango de temperaturas.

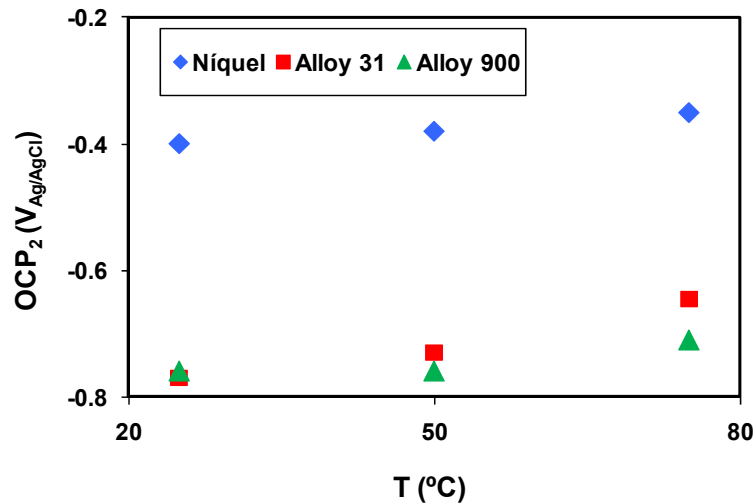


Figura 6.10. Representación de los valores de OCP_2 de los materiales de trabajo a cada temperatura ensayada en 992 g/l LiBr.

6.3.2.1.2 *Influencia del material*

En los registros de OCP_2 se observa como el níquel se sitúa unos 300 mV por encima del OCP de las otras dos aleaciones, las cuales presentan OCP_2 muy similares. Lo mismo ocurría en la evolución de los OCP_1 aunque después de la generación de hidrógeno las diferencias entre ambas aleaciones son menores y aumentan con respecto al níquel. En la Figura 6.11 se representan los valores de OCP_2 en función del contenido en níquel del electrodo de trabajo a 25, 50 y 75 °C. Se observa como al aumentar el contenido en níquel el valor de OCP se hace más noble.

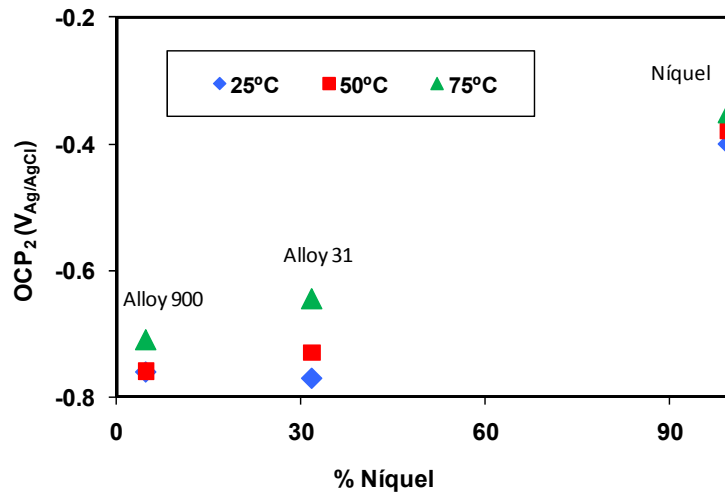


Figura 6.11. Representación de los valores de OCP_2 a cada temperatura ensayada en función del contenido en níquel del material en 992 g/l LiBr.

Este comportamiento más noble del níquel incluso después de la generación de hidrógeno, junto a sus bajos sobrepotenciales para la generación de hidrógeno obtenidos en el capítulo anterior, es una de las características que hacen que el níquel se emplee como cátodo para la generación de hidrógeno. El níquel muestra una alta estabilidad frente a la generación de hidrógeno incluso en ensayos de larga duración. A continuación, en el apartado 6.3.3.1, se verá como la diferencia de comportamiento de los materiales antes y después de la generación de hidrógeno puede ser producida bien por la misma generación de hidrógeno sobre el electrodo de trabajo, como es el caso del níquel, o bien por la diferencia de potencial a circuito abierto alcanzado después del ensayo galvanostático, como en el caso del Alloy 31 y el Alloy 900.

6.3.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Después de la medida de OCP_2 tras la descarga de hidrógeno, se realiza la espectroscopia de impedancia electroquímica a dicho potencial. En la Figura 6.12 se representan los diagramas de Nyquist y Bode de los datos de impedancias obtenidos a OCP_2 para el níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c) en función de la temperatura de la disolución de 992 g/l de LiBr .

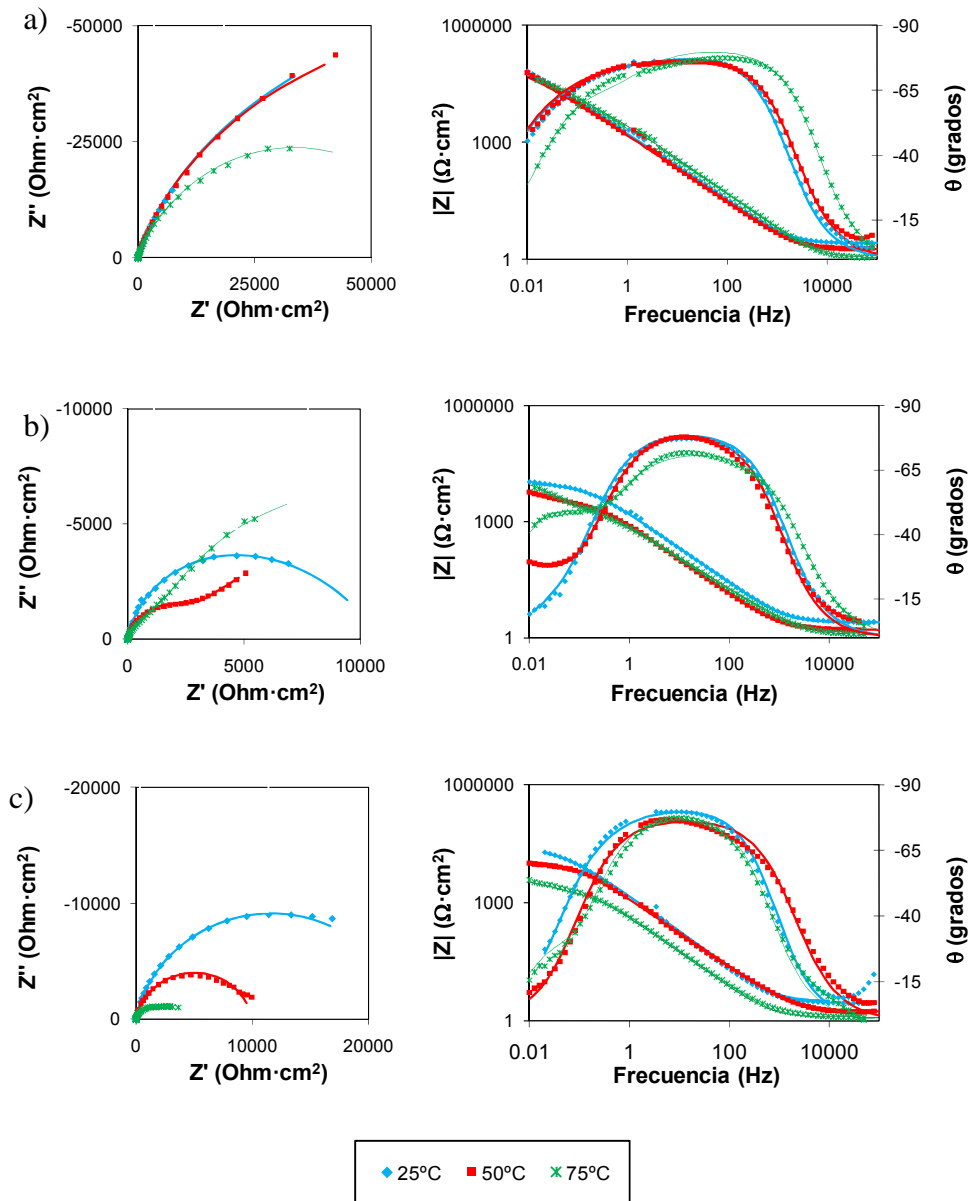


Figura 6.12. Representación de Nyquist y Bode y sus ajustes (—) a OCP_2 para el níquel (a), Alloy 31 (b) Alloy 900 (c) en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

En el caso del níquel la diferencia de comportamiento electroquímico se observa cuando la temperatura aumenta de 50 a 75 °C, ya que entre 25 y 50 °C el

espectro de impedancia electroquímica obtenido es muy similar, como también lo son los valores de OCP_2 . A 75 °C disminuye el radio del semicírculo, de ahí que la resistencia a la corrosión del níquel sea menor. En el Alloy 900 la influencia de la temperatura es muy evidente, aumentado la velocidad de corrosión con la temperatura, mientras que en el Alloy 31 se distinguen dos comportamientos distintos a altas y bajas frecuencias. Sólo a altas frecuencias la temperatura influye acelerando los procesos de corrosión.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se ha realizado el ajuste de los datos experimentales con el CEE de dos constantes de tiempo en paralelo, Figura 6.7. En la Tabla 6.5 se presentan los datos de cada uno de los parámetros del CEE del ajuste realizado con el Zview.

Tabla 6.5. Parámetros del CEE a OCP_2 del níquel, Alloy 31 y Alloy 900 a 25, 50 y 75 °C en 992 g/l LiBr.

T (°C)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} (mF/cm^2)	n_{dl}	CPE_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{film}	R_{film} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Níquel							
25	2.6	0.5	100	0.89	38	0.54	180
50	1.8	0.2	120	0.87	32	0.5	175
75	1.1	7.5	62	0.9	52	0.7	60
Alloy 31							
25	2.5	8	120	0.89	1170	0.8	2.6
50	1.6	3.2	230	0.89	1900	0.71	11
75	1.2	2.7	290	0.81	620	0.79	16
Alloy 900							
25	3.2	7	120	0.91	50	0.6	17
50	1.7	0.05	160	0.86	5	0.82	10
75	1.2	2.2	450	0.89	4000	0.9	1.8

6.3.2.2.1 Influencia de la temperatura

Después de la generación de hidrógeno la influencia de la temperatura sobre el comportamiento electroquímico de los materiales no es tan significativo como antes de la generación de hidrógeno.

De los valores de los parámetros de la Tabla 6.5 se observa como la R_{film} disminuye con la temperatura en el caso del Alloy 900 y en el níquel de forma más acusada de 50 a 75 °C, mientras que en el Alloy 31 aumenta ligeramente. Los valores más bajos de R_{film} coinciden con elevados valores de CPE_{film} , lo que justifica la mayor conductividad catiónica a través de la capa pasiva en dichos materiales. Los valores de CPE_{dl} aumentan un orden de magnitud con respecto a los obtenidos a OCP_1 (Tabla 6.2). Los valores de n_{dl} están muy próximos a 1, por lo que la desviación de la capacitancia de la doble capa del comportamiento capacitivo ideal es muy pequeña. En la Tabla 6.6 se muestran los valores de R_p obtenidos a OCP_2 para cada uno de los materiales, cuya representación en función de la temperatura se muestra en la Figura 6.13. Se observa como el níquel posee un valor prácticamente constante hasta 50 °C y a continuación disminuye, de ahí que disminuya su resistencia a la corrosión después de la generación de hidrógeno a las mayores temperaturas. En cambio, el Alloy 31 y el Alloy 900 aumenta y disminuye ligeramente respectivamente, aunque en ambos casos las diferencias con la temperatura después de la generación de hidrógeno son muy pequeñas.

Tabla 6.6. Valores de R_p ($k\Omega \cdot cm^2$) a OCP_2 para el níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en 992 g/l LiBr en función de la temperatura.

T (°C)	Níquel	Alloy 31	Alloy 900
25	180	10	24
50	175	14	10
75	67	18	4

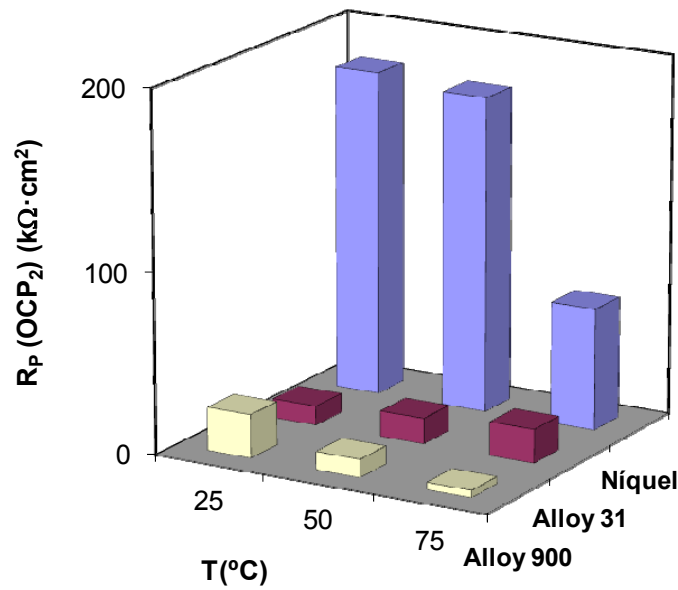


Figura 6.13. Representación de la resistencia de polarización en función de la temperatura y del material de trabajo en LiBr tras la generación de hidrógeno

6.3.2.2.2 Influencia del material

A diferencia de lo que ocurría en el estado de equilibrio inicial, en este caso sí que se aprecian diferencias de comportamiento electroquímico a OCP_2 con el material de trabajo en la disolución concentrada de LiBr, por eso en la Figura 6.14 se representan las curvas de impedancias electroquímicas a 25 (a), 50 (b) y 75 °C (c) en función del material de trabajo. En general, las mayores diferencias se encuentran entre el níquel y ambas aleaciones. Este hecho coincide con los valores de OCP_2 obtenidos, donde el níquel posee unos valores alrededor de $-0.4 V_{Ag/AgCl}$ y las dos aleaciones alrededor de $-0.7 V_{Ag/AgCl}$.

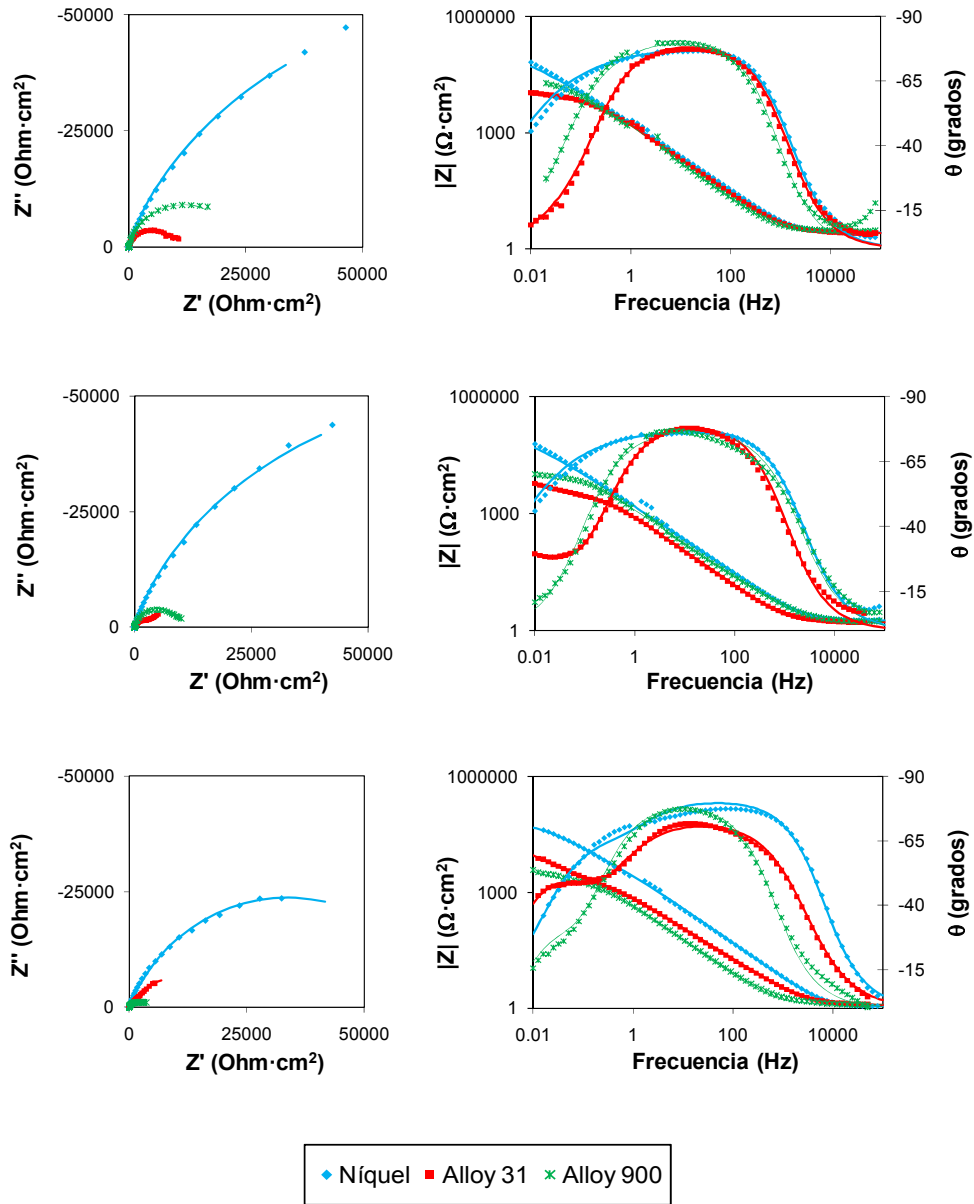


Figura 6.14. Representación de Nyquist y Bode y sus ajustes (—) a OCP₂ a 25 (a), 50 (b) y 75 °C (c) en función del material de trabajo en 992 g/l LiBr.

De acuerdo con los resultados de la espectroscopía de impedancia electroquímica a OCP_2 , se puede concluir que el níquel posee la mayor resistencia a la corrosión en el medio empleado una vez generado el hidrógeno. Si se tienen en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo 4 donde el níquel no sufría daño en los estudios de corrosión realizados, se puede constatar que el níquel posee el mejor comportamiento frente a la corrosión incluso después de la descarga de hidrógeno. En la Figura 6.13 se observa tanto la influencia del material como de la temperatura en la R_p , observándose la gran diferencia de comportamiento entre las aleaciones y el níquel después de la generación de hidrógeno.

6.3.3. Influencia de la descarga de hidrógeno en el comportamiento electroquímico de los materiales de trabajo en LiBr

Una vez establecidas las condiciones de equilibrio tanto del estado inicial a potencial a circuito abierto de los materiales de trabajo en la disolución de 992 g/l de LiBr como en el equilibrio alcanzado después de la generación de hidrógeno sobre cada uno de ellos, se va a estudiar la influencia de dicha descarga en el comportamiento electroquímico de los materiales a través de la comparación de ambas situaciones.

Para estudiar la influencia de la generación de hidrógeno sobre los materiales de trabajo en las condiciones de estudio, hay que establecer a su vez la influencia del potencial en las medidas de impedancias electroquímicas, ya que los valores de OCP alcanzados después de la generación de hidrógeno no coinciden con los valores iniciales. Para ello se ha realizado la espectroscopía de impedancia electroquímica sobre los electrodos de trabajo a un potencial aplicado correspondiente al valor de OCP_2 . En primer lugar se analizará la influencia a través de las medidas de OCP y a continuación se estudiará la influencia tanto de la descarga de hidrógeno como del potencial a través de las medidas de EIS.

6.3.3.1 Variación de OCP con la descarga de hidrógeno.

La Figura 6.15 muestra la evolución de los potenciales a circuito abierto antes (OCP_1) y después (OCP_2) de la generación de hidrógeno sobre el níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c) en la disolución de 992 g/l de LiBr en función de la temperatura. Se observa como en todos los materiales disminuye el OCP entre 200 y 400 mV después de la generación de hidrógeno, siendo el Alloy 31 el que presenta las mayores diferencias en su potencial.

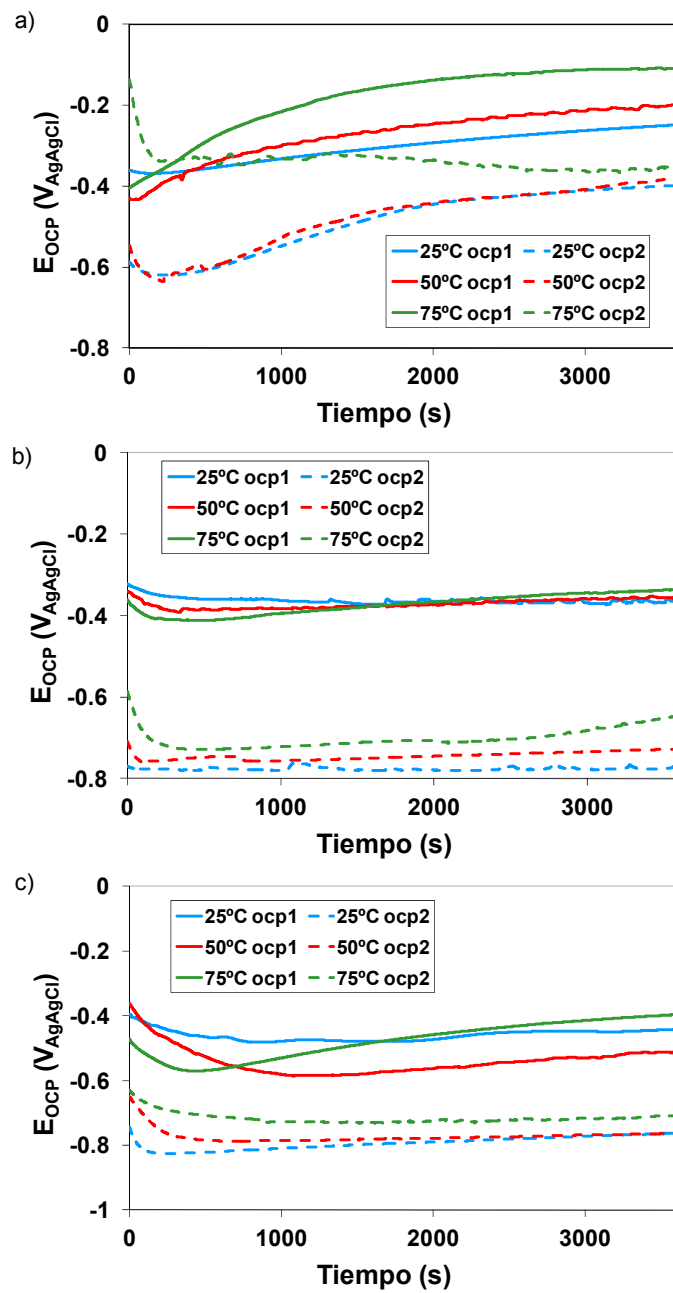


Figura 6.15. Evolución de los potenciales a circuito abierto antes (OCP_1) y después (OCP_2) de la generación de hidrógeno en LiBr sobre níquel (a), Alloy 31 (b) y Alloy 900 (c) en función de la temperatura.

En la Figura 6.16 se presentan las diferencias de los valores medios de OCP antes y después de la generación de hidrógeno ($\Delta OCP = OCP_1 - OCP_2$) en función de la temperatura para cada uno de los materiales de trabajo. Se observa como el Alloy 31 presenta las mayores desviaciones, disminuyendo con la temperatura, mientras que el níquel posee menor variación de OCP como consecuencia de la generación de hidrógeno y ésta aumenta ligeramente con la temperatura. Ningshen y Mudali [5] observaron la misma disminución del OCP de un acero inoxidable 316L debido a la generación de hidrógeno en NaCl.

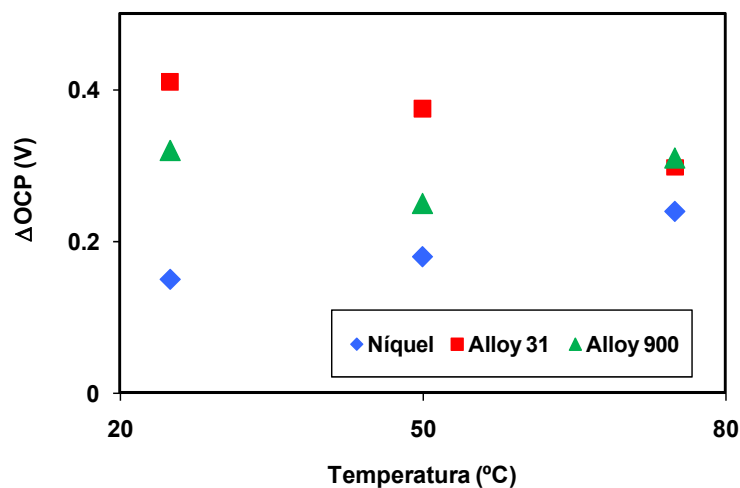


Figura 6.16. Variación del OCP con la temperatura para el níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en 992 g/l LiBr.

En la Figura 6.17 se representan los rangos de pasividad de cada uno de los materiales determinados a partir de las curvas potenciodinámicas cíclicas del capítulo 4, junto con los potenciales a circuito abierto antes y después de la generación de hidrógeno obtenidos en función de la temperatura en la disolución de 992 g/l de LiBr.

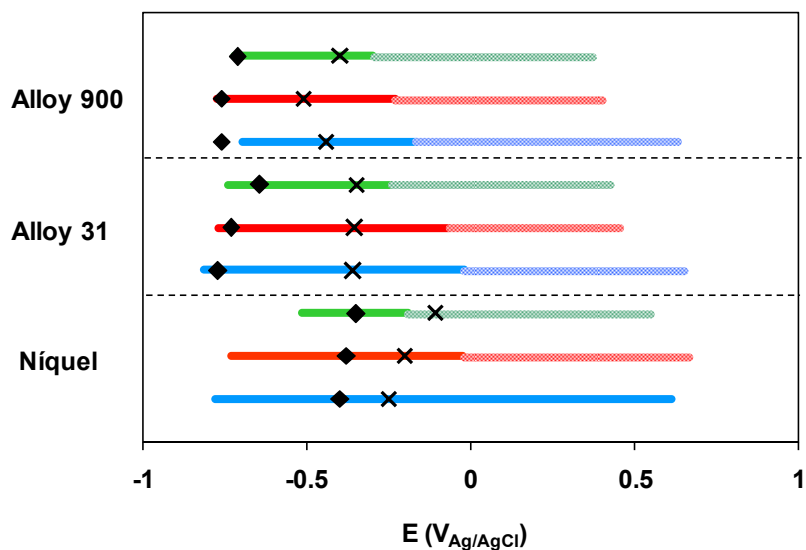


Figura 6.17. Representación de OCP₁ (X) y OCP₂ (◆) de níquel, Alloy 31 y Alloy 900 junto con los rangos de pasividad, perfecta (—) e imperfecta (.....), a 25 °C (azul), 50 °C (rojo) y 75 °C (verde).

Se observa como después de la generación de hidrógeno todos los OCPs de todos los materiales se sitúan por debajo del OCP inicial, pero se mantienen dentro de los rangos de pasividad perfecta, a excepción del Alloy 900 a 25 °C que se sitúa en la zona de transición activa-pasiva. A pesar de encontrarse todos los materiales en estado pasivo, conforme disminuye el contenido en níquel, el material se acerca más al estado de transición activo-pasivo, lo que corrobora lo observado en el apartado 1.3.2.2.2 donde el níquel presentaba mayor resistencia a la corrosión una vez se ha realizado la descarga de hidrógeno sobre su superficie. Hay que tener en cuenta que conforme aumenta el potencial también lo hace el espesor de la capa pasiva tanto en los aceros inoxidable como en el óxido de níquel [31], de ahí que un mayor OCP coincida con mayor resistencias de polarización. A la vista de los diagramas de Pourbaix del níquel y el cromo de las Figuras 6.4 y 6.5 respectivamente todos los OCPs medidos antes y después de la descarga de hidrógeno se encuentran en las zonas de pasividad del níquel y del

cromo. Durante los ensayos galvanostáticos se alcanzan valores de potencial entre -1.3 y -1.7 $V_{Ag/AgCl}$ por lo que los óxidos formados durante el primer OCP se reducen parcial o totalmente. Sin embargo, tras cesar la polarización, los materiales son capaces de regenerar su pasividad, tal como muestran los OCP₂ que corresponden nuevamente a las zonas de estabilidad del Ni(OH)₂ y el Cr₂O₃ [16,17].

6.3.3.2 Variación de la respuesta electroquímica tras la generación de hidrógeno.

Se ha visto que el hidrógeno produce una variación de los OCP de los materiales estudiados y, por otra parte, se sabe que las EIS dependen del potencial []. Por tanto, se ha comparado los resultados de las EIS medidas a OCP₁ y OCP₂ y al potencial de OCP₂ sin generar hidrógeno sobre los materiales para diferenciar entre la influencia del potencial y la influencia de la descarga de hidrógeno en cada uno de los materiales considerados. Para ello, se ha realizado la espectroscopía de impedancia electroquímica a cada uno de los materiales al valor de sus correspondientes OCP₂ pero sin la previa generación de hidrógeno.

En la Figura 6.18 se muestran los resultados y se observan las diferencias en los diagramas de impedancias del níquel correspondientes a las medidas realizadas antes (OCP₁) y después (OCP₂) de la generación de hidrógeno y la medida realizada al potencial de OCP₂ sin generar hidrógeno previamente a 25 °C (a), 50 °C (b) y 75 °C (c) en la disolución de 992 g/l de LiBr. Las Figuras 6.19 y 6.20 muestran los resultados análogos obtenidos para el Alloy 31 y el Alloy 900. Los parámetros del CEE calculados para los espectros de impedancias electroquímicas a OCP₁ y OCP₂ se han mostrado en las Tablas 6.2 y 6.5 respectivamente, mientras que los correspondientes a los parámetros obtenidos al potencial OCP₂ sin generación de hidrógeno previa se presentan en la Tabla 6.7. En este último caso, se ha empleado el mismo CEE que en los casos anteriores, Figura 6.7.

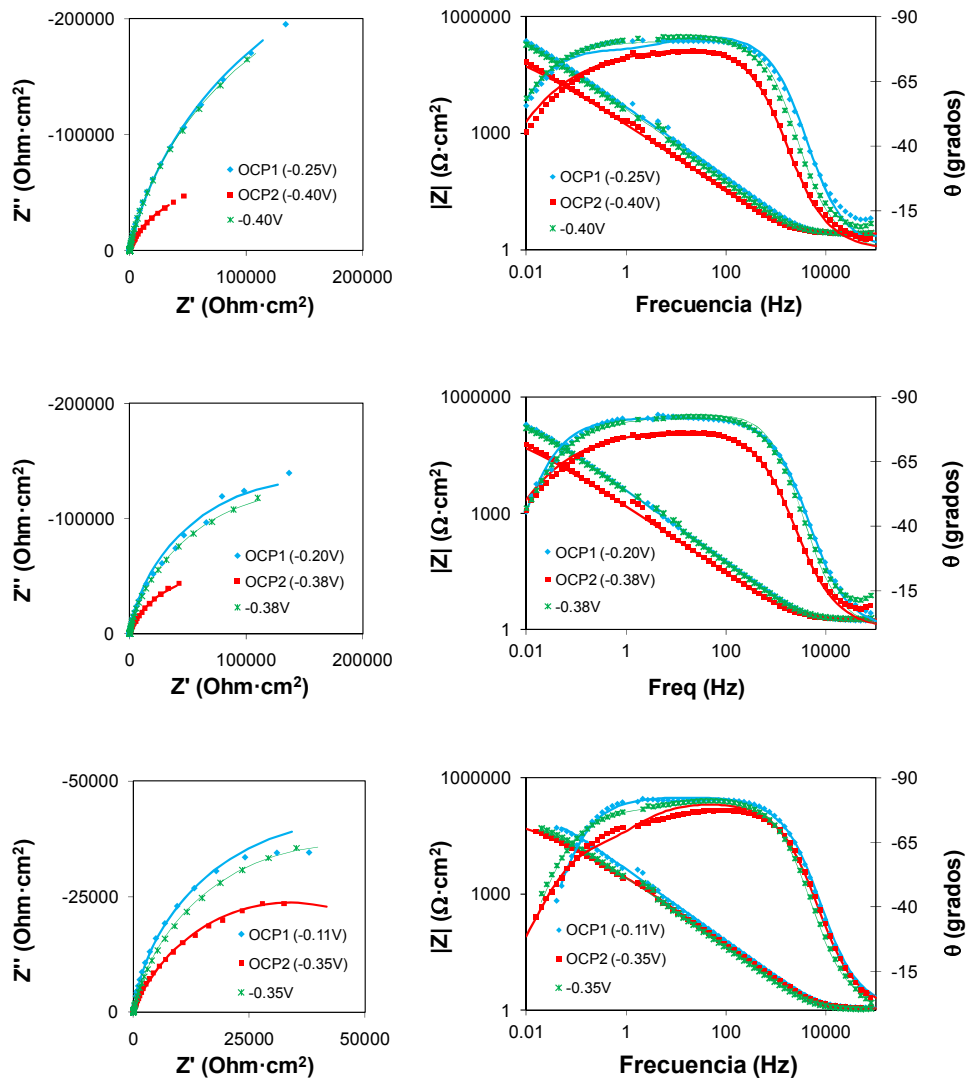


Figura 6.18. Representación de Nyquist y Bode y sus ajustes (—) para el níquel a OCP₁, OCP₂ y al potencial aplicado correspondiente a OCP₂ a 25 (a), 50 (b) y 75 °C (c) en 992 g/l LiBr.

En general sobre el níquel la mayor variación de EIS es debida a la descarga de hidrógeno, aunque esta influencia disminuye con la temperatura.

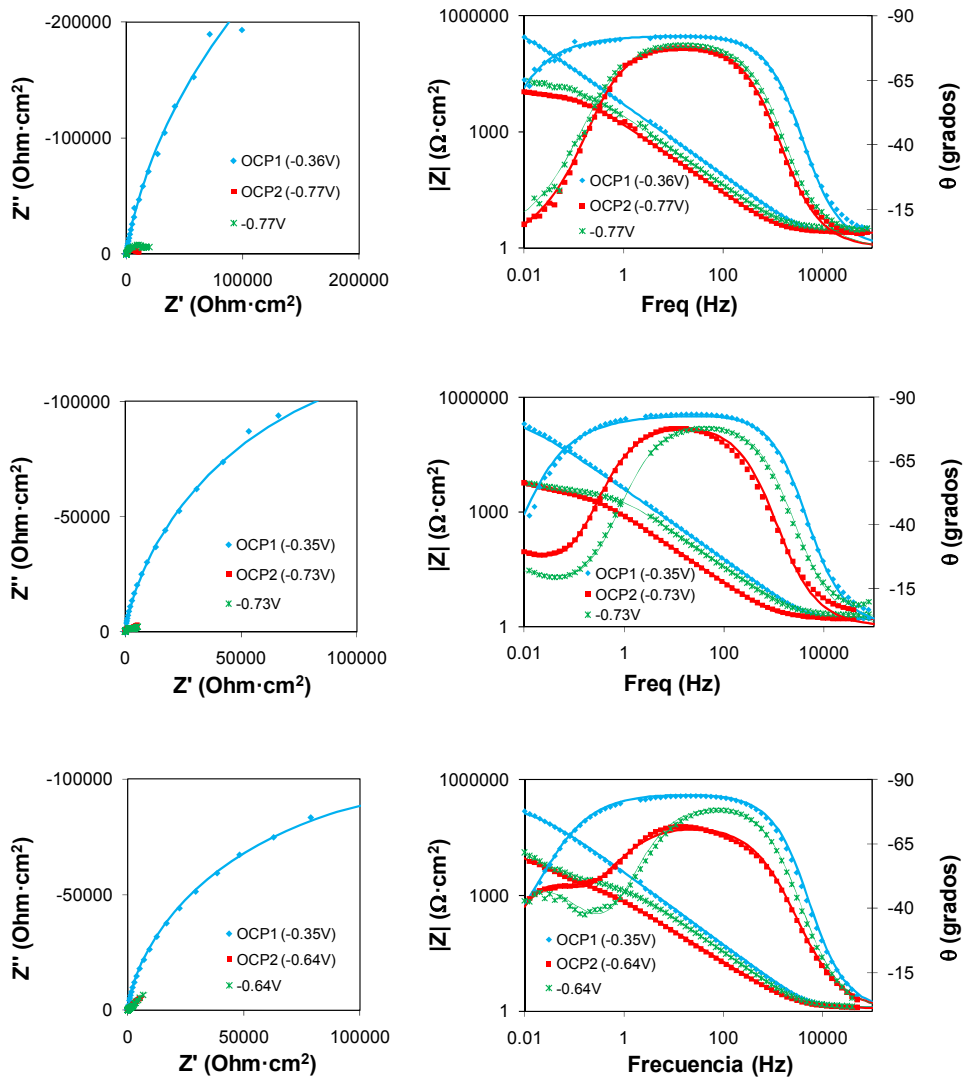


Figura 6.19. Representación de Nyquist y Bode y sus ajustes (—) para el Alloy 31 a OCP₁, OCP₂ y al potencial aplicado correspondiente a OCP₂ a 25 (a), 50 (b) y 75 °C (c) en 992 g/l LiBr.

A diferencia de lo que ocurre en el níquel, en el Alloy 31 la generación de hidrógeno tiene menor influencia sobre su comportamiento electroquímico que el potencial tal como se observa en los espectros de impedancia electroquímica,

donde apenas existen diferencias en los registros obtenidos a OCP_2 y al potencial de OCP_2 sin descarga de hidrógeno. A 25 °C las diferencias entre la respuesta electroquímica al mismo potencial antes y después de la generación de hidrógeno son despreciables. Sin embargo, a 50 y 75 °C, aunque la R_p sea similar en ambos casos, el hidrógeno desplaza el máximo desfase a menores frecuencias y el valor de CPE_{dl} lo aumenta un orden de magnitud, lo que supone una mayor facilidad al transporte eléctrico en la doble capa de Helmholtz.

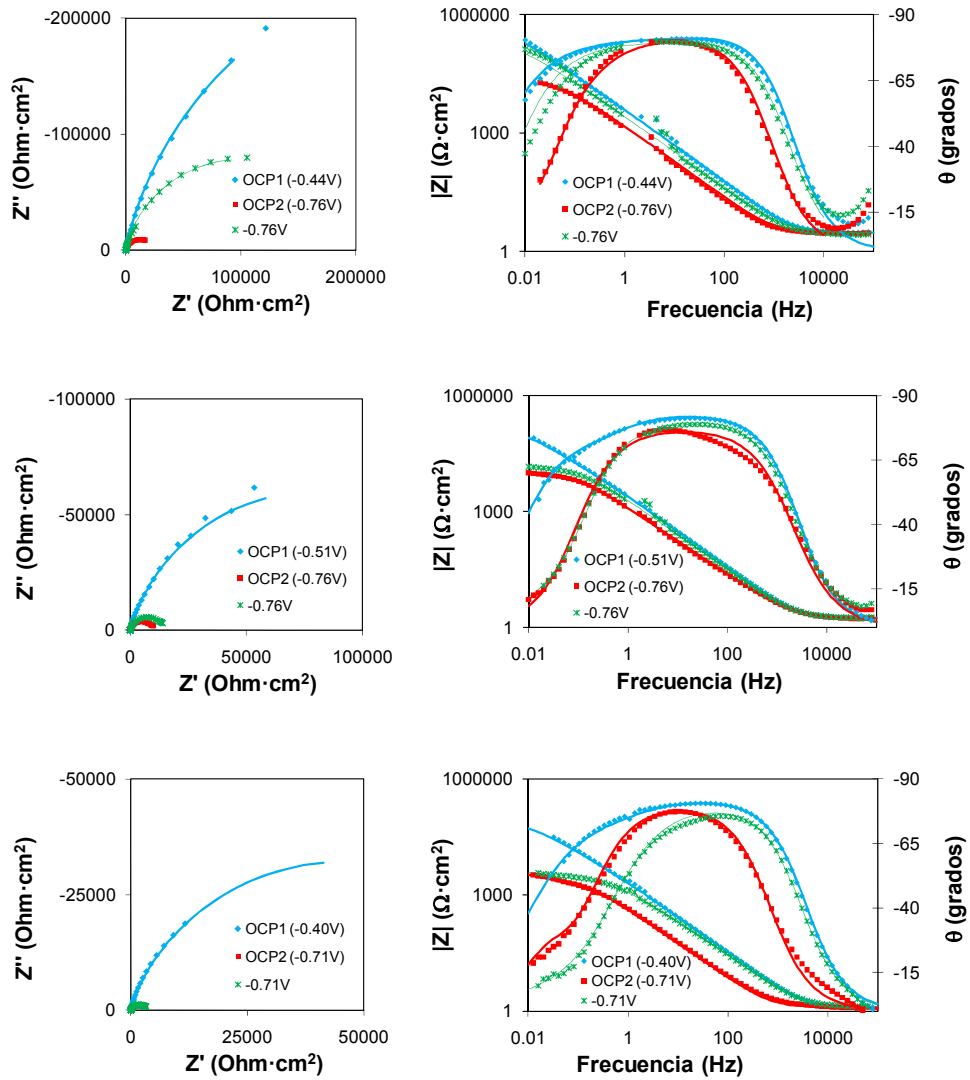


Figura 6.20. Representación de Nyquist y Bode y sus ajustes (—) para el Alloy 900 a OCP₁, OCP₂ y al potencial aplicado correspondiente a OCP₂ a 25 (a), 50 (b) y 75 °C (c) en 992 g/l LiBr.

Análogamente al Alloy 31, el comportamiento electroquímico del Alloy 900 es más susceptible al potencial aplicado que a la generación de hidrógeno, pero a diferencia del acero austenítico, la generación de hidrógeno modifica las

propiedades de la interfase metal/electrolito a 25 °C, sobretodo a elevadas temperaturas, donde se observa como la R_p a OCP_2 y al potencial de OCP_2 sin descarga de hidrógeno son muy similares. Nuevamente la generación de hidrógeno aumenta CPE_{dl} .

Tabla 6.7. Parámetros del CEE al potencial aplicado de OCP_2 para el níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en función de la temperatura en 992 g/l LiBr.

T (°C)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{dl} (mF/cm^2)	n_{dl}	CPE_{film} ($\mu F/cm^2$)	n_{film}	R_{film} ($k\Omega \cdot cm^2$)
Níquel							
25	2.6	12	50	0.93	9	0.65	580
50	1.8	5	50	0.93	10	0.65	300
75	1.1	1	60	0.93	23	0.74	88
Alloy 31							
25	3.2	10	70	0.9	110	0.4	18
50	2	3.1	80	0.9	1100	0.54	14
75	1.3	2	88	0.9	570	0.73	30
Alloy 900							
25	2.84	7.5	70	0.9	10	0.6	200
50	1.7	12	98	0.89	1500	0.76	4
75	1.3	0.6	120	0.89	200	0.3	4.5

Si se consideran los parámetros de los CEE a OCP_2 con (Tabla 6.5) y sin (Tabla 6.7) someter al electrodo a la generación de hidrógeno se observa como en las aleaciones los valores de la resistencia de polarización presentan muy pocas diferencias, mientras que en el caso del níquel las resistencias son muy similares obtenidas a OCP_1 . Diversos estudios realizados por Ningshen y colaboradores en diferentes aceros inoxidables 316L en NaCl [1,5] relacionan la disminución del diámetro del semicírculo en la representación de Nyquist con un aumento en la

velocidad de corrosión debido a una menor estabilidad de la capa pasiva; siendo a su vez más susceptibles al ataque por picaduras.

6.3.3.3 Influencia de la descarga de hidrógeno en la resistencia de polarización

Para ver cómo influye la generación de hidrógeno sobre la resistencia de polarización de los materiales de trabajo en la disolución de 992 g/l de LiBr se ha representado en la Figura 6.21 la variación de R_p de cada uno de los materiales entre su valor inicial en el equilibrio a OCP_1 , y el correspondiente al equilibrio alcanzado después de la generación de hidrógeno a OCP_2 , en función de la temperatura.

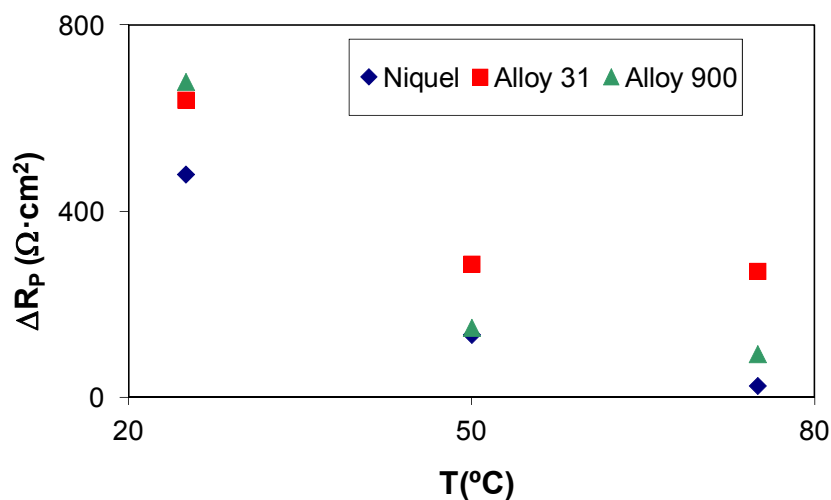


Figura 6.21. Variación de R_p entre OCP_1 y OCP_2 del níquel, Alloy 31 y Alloy 900 con la temperatura en 992 g/l LiBr.

Se observa como al aumentar la temperatura, la variación de R_p antes y después de la generación de hidrógeno es menor. Esto significa que el aumento de la velocidad de disolución pasiva al aumentar la temperatura (apartado 4.3)

hace menos acusada la pérdida de pasividad debida a la generación de hidrógeno. Si se tiene en cuenta que los valores de OCP a los cuales se ha medido la impedancia electroquímica no coinciden antes ni después de la generación de hidrógeno, en realidad lo que muestra la figura es la variación de resistencia de polarización debida tanto a la generación de hidrógeno sobre el material como a la diferencia de potencial al cual se realiza la medida de impedancia electroquímica. En la Figura 6.22 se representa la variación de R_p entre el valor obtenido sobre el material sin generación de hidrógeno y el de la R_p a OCP_2 , por lo que se cuantifica únicamente la variación de resistencia de los materiales con la temperatura debido a la descarga de hidrógeno en la disolución de LiBr.

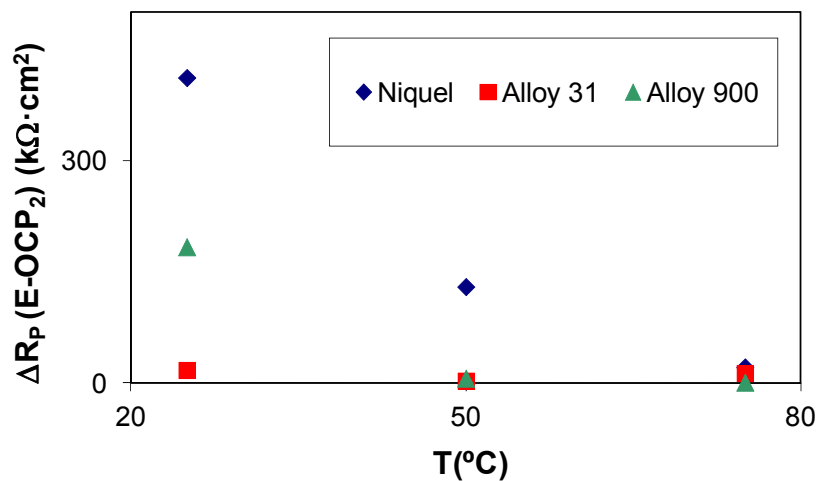


Figura 6.22. Variación de R_p debida a la generación de hidrógeno en níquel, Alloy 31 y Alloy 900 en función de la temperatura en 992 g/l LiBr.

En este caso se observa como al aumentar la temperatura el hidrógeno influye en menor medida a la resistencia de los materiales frente a la corrosión en LiBr, siendo el níquel el material más sensible a la descarga de hidrógeno sobre su superficie, sobretodo a 25 °C donde se obtiene una diferencia mayor de 400 $k\Omega \cdot cm^2$. Se observa como el Alloy 31 es el material que mantiene su

capacidad pasiva a todas las temperaturas porque no sufre variaciones de R_p como consecuencia de la posible fragilización/reducción de la capa pasiva debida al hidrógeno. En la Figura 6.23 se muestra la influencia del hidrógeno y del potencial aplicado sobre la resistencia de polarización en cada uno de los materiales en función de la temperatura y en la Figura 6.24 se presentan dichas influencias en forma porcentual la contribución de la influencia del potencial. Se comprueba como el Alloy 31 es el material sobre el cual la generación de hidrógeno ejerce menos influencia, entorno al 5%, mientras que en el níquel dicha influencia supera el 90%. Esto significa que la posible generación de hidrógeno sobre el níquel modificará de forma acusada su comportamiento electroquímico, traduciéndose en una pérdida de pasividad.

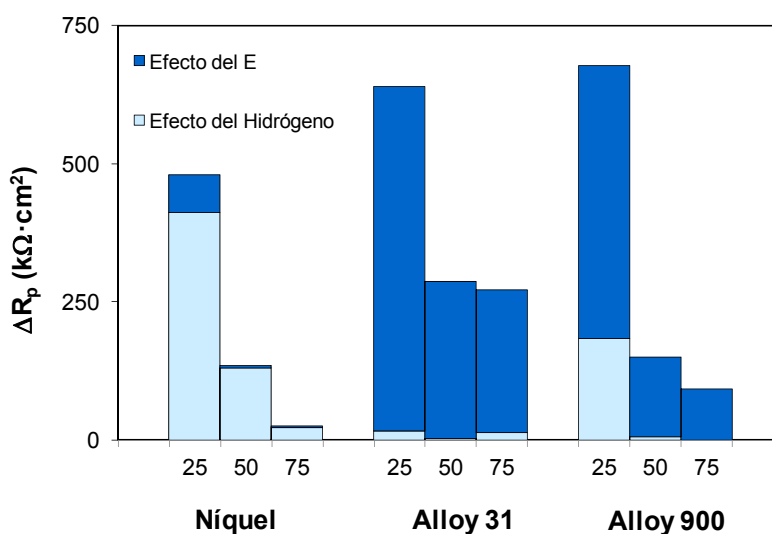


Figura 6.23. Distinción entre la variación de R_p debida al efecto del hidrógeno y del potencial aplicado (E) en los materiales de trabajo en LiBr.

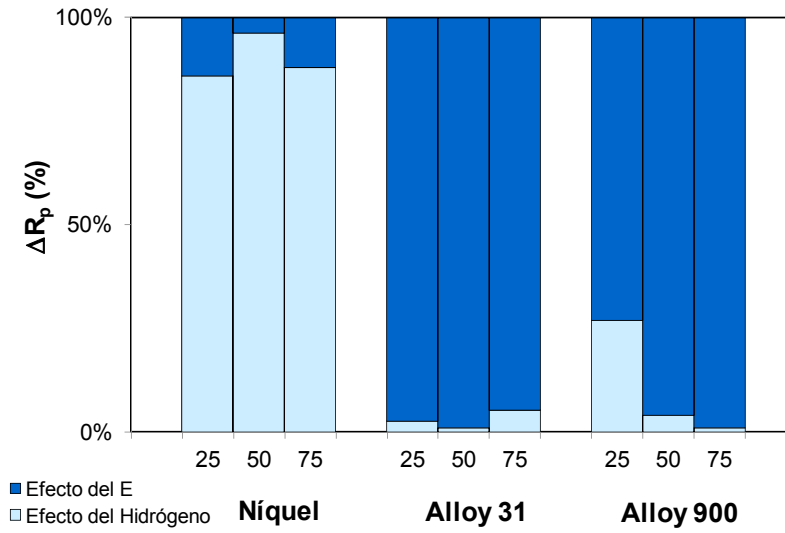


Figura 6.24. Variación de R_p en % para el níquel, el Alloy 31 y el Alloy 900 en función de la temperatura en LiBr.

6.4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos del presente capítulo se establecen las siguientes conclusiones acerca de la influencia de la descarga de hidrógeno y el potencial aplicado sobre el níquel, el Alloy 31 y el Alloy 900 en la disolución de LiBr concentrado en función de la temperatura.

✓ Todos los materiales estudiados se encuentran en estado pasivo, siendo más resistentes a la corrosión a bajas temperaturas. Todos ellos aumentan su velocidad de disolución pasiva con la temperatura cuando se encuentran en un estado de equilibrio inicial.

✓ La descarga de hidrógeno sobre la superficie de los materiales hace disminuir sus correspondientes OCPs, lo que supone una disminución de la resistencia de polarización. Esta disminución de la resistencia de polarización es debida al efecto del potencial y del hidrógeno generado sobre ellos, siendo cada uno de estos dos efectos más relevante en función del material. En el níquel es la generación de hidrógeno la que hace disminuir la resistencia de polarización mientras que en el Alloy 31 y el Alloy 900 es el potencial el mayor responsable de la disminución de la resistencia de polarización.

✓ Después de la generación de hidrógeno, níquel y Alloy 31 recuperan el estado pasivo, mientras que el Alloy 900 se traslada a su zona de transición activa-pasiva, más susceptible a la corrosión que los otros dos materiales.

✓ Con todos los resultados obtenidos, se puede concluir que el Alloy 31 es el material con mejor resistencia a la generación de hidrógeno.

6.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S.Ningshen, U.K.Mudali, G.Amarendra, P.Gopalan, R.K.Dayal, H.S.Khatak, Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility of nitrogen containing type 316L stainless steels, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 1106-1121.
- [2] J.G.Yu, J.L.Luo, P.R.Norton, Effects of hydrogen on the electronic properties and stability of the passive films on iron, *Appl. Surf. Sci.* 177 (2001) 129-138.
- [3] M.Z.Yang, J.L.Luo, Q.Yang, L.J.Qiao, Z.Q.Qin, P.R.Norton, Effects of hydrogen on semiconductivity of passive films and corrosion behavior of 310 stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2107-2112.
- [4] Q.Yang, L.J.Qiao, S.Chiovelli, J.L.Luo, Critical hydrogen charging conditions for martensite transformation and surface cracking in type 304 stainless steel, *Scr. Mater.* 40 (1999) 1209-1214.
- [5] S.Ningshen, U.K.Mudali, Hydrogen effects on pitting corrosion and semiconducting properties of nitrogen-containing type 316L stainless steel, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 6374-6382.
- [6] ASTM International, ASTM G-5. Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 1994
- [7] A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Effects of solution temperature on localized corrosion of high nickel content stainless steels and nickel in chromated LiBr solution, *Corrosion Sci.* 48 (2006) 3349-3374.
- [8] V.Guiñón-Pina, A.Igual-Muñoz, J.García-Antón, Influence of temperature and applied potential on the electrochemical behaviour of nickel in LiBr solutions by means of electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 2406-2415.

- [9] Pierre R.Roberge, Handbook of corrosion engineering, 1999.
- [10] I.Olefjord, L.Wegrelius, The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels, Corrosion Sci. 38 (1996) 1203-1220.
- [11] C.O.Olsson, The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS, Corrosion Sci. 37 (1995) 467-479.
- [12] F.E.T.Heakal, A.A.Ghoneim, A.M.Fekry, Stability of spontaneous passive films on high strength Mo-containing stainless steels in aqueous solutions, J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 405-413.
- [13] R.Leiva-García, M.J.Muñoz-Portero, J.García-Antón, Evaluation of Alloy 146, 279, 900, and 926 sensitization to intergranular corrosion by means of electrochemical methods and image analysis, Corrosion Sci. 51 (2009) 2080-2091.
- [14] D.M.García-García, J.García-Antón, A.Igual-Muñoz, E.Blasco-Tamarit, Effect of cavitation on the corrosion behaviour of welded and non-welded duplex stainless steel in aqueous LiBr solutions, Corrosion Sci. 48 (2006) 2380-2405.
- [15] E.Symniotis, Galvanic Effects on the Active Dissolution of Duplex Stainless-Steels, Corrosion. 46 (1990) 2-12.
- [16] M.J.Muñoz-Portero, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Pourbaix diagrams for nickel in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25 °C, Corrosion. 63 (2007) 625-634.
- [17] M.J.Muñoz-Portero, J.García-Antón, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz, Pourbaix diagrams for chromium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25 °C, Corrosion Sci. 51 (2009) 807-819.

- [18] K.Juttner, Electrochemical Impedance Spectroscopy (Eis) of Corrosion Processes on Inhomogeneous Surfaces, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1501-1508.
- [19] M.A.Ameer, A.M.Fekry, F.E.T.Heakal, Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions, *Electrochim. Acta.* 50 (2004) 43-49.
- [20] R.D.Armstrong, M.Henderson, Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 81-90.
- [21] L.Birry, A.Lasia, Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 735-749.
- [22] A.Lasia, A.Rami, Kinetics of Hydrogen Evolution on Nickel Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 123-141.
- [23] F.B.Growcock, R.J.Jasinski, Time-Resolved Impedance Spectroscopy of Mild-Steel in Concentrated Hydrochloric-Acid, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2310-2314.
- [24] P.Girault, J.L.Grosseau-Poussard, J.F.Dinhut, L.Marechal, Influence of a chromium ion implantation on the passive behaviour of nickel in artificial sea-water: an EIS and XPS study, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 174 (2001) 439-452.
- [25] N.Pabere, M.Duprat, M.Dabosi, A.Lattes de Savignac, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 225-236.
- [26] K.M.Ismail, A.A.El Moneim, W.A.Badawy, Stability of sputter-deposited amorphous Mn-Ta alloys in chloride-free and chloride-containing H_2SO_4 solutions, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C81-C87.

- [27] K.M.Ismail, A.M.Fathi, W.A.Badawy, The influence of Ni content on the stability of copper-nickel alloys in alkaline sulphate solutions, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 823-831.
- [28] R.M.El Sherif, K.M.Ismail, W.A.Badawy, Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 5139-5150.
- [29] K.M.Ismail, S.S.El Egamy, M.Abdelfatah, Effects of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behaviour of brass in borate solutions, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 663-670.
- [30] N.B.Hakiki, S.Boudin, B.Rondot, M.Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Sci.* 37 (1995) 1809-1822.
- [31] C.-O.A.Olsson, D.Landolt, Passive films on stainless steels--chemistry, structure and growth, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1093-1104.

CAPÍTULO 7

Conclusiones

En el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se han generado gran variedad de resultados, por lo que se ha optado por indicar las conclusiones de cada capítulo al final de cada uno de ellos. En este capítulo se resumen las principales conclusiones del estudio del comportamiento electroquímico de los materiales estudiados en la disolución de 992 g/l de LiBr.

✓ Todos los materiales de trabajo, níquel, cromo, Alloy 31 y Alloy 900, se pasivan espontáneamente en la disolución de 992 g/l de LiBr a todas las temperaturas consideradas (25-75 °C).

✓ A partir de la adquisición de imágenes en tiempo real de la superficie de los electrodos realizada simultáneamente al registro de la señal de intensidad y potencial en los ensayos electroquímicos ha sido posible determinar la morfología de la corrosión originada en cada uno de los materiales. El cromo y el níquel no presentan daño al final de los ensayos, mientras que ambas aleaciones, Alloy 31 y Alloy 900, inician su corrosión de forma localizada, por picaduras, dando lugar a una corrosión generalizada conforme aumenta el potencial.

✓ Todos los materiales presentan una elevada resistencia a la corrosión, que disminuye ligeramente con la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius. La cinética del mecanismo de control de la corrosión, la disolución pasiva, depende del material. El níquel y el cromo, como elementos de aleación, contribuyen a disminuir la velocidad de la disolución pasiva.

✓ La acción combinada de los distintos elementos de aleación, como el cromo, molibdeno y nitrógeno, hacen del Alloy 31 el material más resistente a la corrosión y el que presenta mejor capacidad de repasivación (mayores E_{rp} , mayor dominio de pasividad perfecta y menores i_{rp}).

✓ Del estudio de la REH a partir de diferentes técnicas electroquímicas se deduce de todas ellas que la temperatura dificulta el buen funcionamiento de las máquinas de absorción a vacío, ya que se favorece dicha reacción.

✓ En todos los casos el mecanismo de la REH está controlado por las reacciones de Volmer y Heyrovsky. El estado superficial inicial de los materiales de trabajo, principalmente la presencia de óxidos, hace aumentar la actividad de la REH. La elevada concentración en LiBr presente en la disolución empleada hacen difícil distinguir diferencias de velocidad de la REH en función del material empleado. En cualquier caso, en ausencia de óxidos superficiales, el níquel favorece la REH.

✓ Todos los materiales de trabajo, níquel, Alloy 31, Alloy 900 y cromo, recuperan el estado pasivo después de la generación de hidrógeno sobre sus superficies, ya que sus valores de OCP después de soportar la reacción de evolución de hidrógeno se encuentran en los rangos de pasividad de cada uno de ellos.

✓ La descarga de hidrógeno sobre los materiales estudiados desplaza el valor de OCP hacia valores menores asociados a una disminución de su resistencia de polarización. En cambio en función del material considerado, esta disminución es debida al efecto del potencial alcanzado y/o a la propia generación de hidrógeno. En el níquel la generación de hidrógeno hace disminuir su resistencia de polarización mientras que en el Alloy 31 y en el Alloy 900 el potencial alcanzado es el que produce una disminución de la resistencia de polarización debido a una reducción parcial de la capa pasiva.

✓ El níquel y el Alloy 31 recuperan el estado pasivo después de la generación de hidrógeno mientras que el Alloy 900 es más susceptible a una corrosión posterior.

✓ Con todos los resultados obtenidos, el Alloy 31 es el material más idóneo para ser utilizado en las máquinas de absorción en las condiciones de trabajo empleadas debido a su buen comportamiento frente a corrosión y resistencia a la generación de hidrógeno.

RESUMEN

Las máquinas de absorción de bromuro de litio trabajan en condiciones de elevadas concentraciones de LiBr y temperatura que favorecen la corrosión de los materiales que constituyen dichas máquinas y la evolución de hidrógeno como consecuencia de la reacción catódica asociada a la corrosión, con la consiguiente pérdida de eficiencia.

Los objetivos fundamentales de la presente Tesis Doctoral que tiene por título "**Estudio de la influencia de la polarización anódica y catódica sobre el comportamiento electroquímico de níquel, cromo y aceros inoxidable en LiBr**" son estudiar el comportamiento frente a la corrosión, de níquel, cromo, un acero inoxidable austenítico (con base níquel) y un acero inoxidable dúplex en una disolución concentrada de 992 g/l de LiBr en un rango de temperaturas de 25 a 75 °C y estudiar la reacción de evolución del hidrógeno (REH) sobre cada uno de los materiales en dichas condiciones. Por otra parte se estudia la influencia que la reacción de generación de hidrógeno tiene sobre el comportamiento electroquímico de los materiales en LiBr. Todo ello se ha llevado a cabo mediante el uso de técnicas electroquímicas, como son las medidas de potencial a circuito abierto, las curvas de polarización o la espectroscopía de impedancia electroquímica entre otras. Este estudio permitirá establecer criterios de selección de materiales que posean buenas propiedades para su empleo en las máquinas de absorción.

Para completar los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímicas, se ha llevado a cabo el análisis morfológico de la superficie de los materiales estudiados a través de la adquisición de imágenes en tiempo real de los mismos de forma simultánea al registro de la señal electroquímica. Este análisis permite visualizar los cambios que tienen lugar sobre la superficie del electrodo ensayado como consecuencia de la corrosión.

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que todos los materiales estudiados poseen buen comportamiento frente a la corrosión, pasivándose de manera espontánea en la disolución de 992 g/l de LiBr y mostrando elevados sobrepotenciales para la REH. Entre los materiales

ensayados, la aleación en base níquel es el material que combina las mejores propiedades electroquímicas junto con la menor modificación de sus propiedades pasivas como consecuencia de la generación de hidrógeno sobre su superficie, lo que le hace el material más idóneo para su utilización en las máquinas de absorción.

RESUM

Les màquines d'absorció de bromur de liti treballen sota condicions d'elevades concentracions de LiBr i temperatura que afavoreixen la corrosió dels materials que constitueixen aquestes màquines així com la reacció d'evolució d'hidrogen com a conseqüència de la reacció catòdica associada a la corrosió, fet que provoca una pèrdua d'eficiència.

Els objectius fonamentals d'aquesta Tesi Doctoral que té com a títol **“Estudi de la influència de la polarització anòdica i catòdica sobre el comportament electroquímic de níquel, crom i acers inoxidable en LiBr”** són estudiar el comportament front a la corrosió de níquel, crom, un acer inoxidable austenític (amb base níquel) i un acer inoxidable dúplex en una dissolució concentrada de 992 g/l de LiBr dins d'un interval de temperatures de 25 a 75 °C i estudiar la reacció d'evolució de l'hidrogen (REH) sobre cadascun dels material en les condicions esmentades anteriorment. Per una altra banda s'estudia la influència que la reacció de generació d'hidrogen presenta sobre el comportament electroquímic dels materials en LiBr. L'estudi s'ha dut a terme mitjançant l'ús de tècniques electroquímiques, com són les mesures de potencial a circuit obert, les corbes de polarització o l'espectroscopia d'impedància electroquímica entre d'altres. Aquest estudi permetrà establir criteris de selecció de materials que posseïsquen bones propietats per a la seua utilització en les màquines d'absorció.

Amb la finalitat de completar els resultats obtinguts mitjançant les tècniques electroquímiques, s'han realitzat anàlisis morfològics de la superfície dels materials estudiats a través de l'adquisició d'imatges en temps real d'aquests de forma simultània al registre de la senyal electroquímica. Aquest anàlisis permet visualitzar els canvis que es donen sobre la superfície de l'elèctrode de treball com a conseqüència de la corrosió d'aquest.

En funció dels resultats obtinguts es pot concloure que tots els materials estudiats posseeixen un bon comportament front a la corrosió, perquè es passiven de forma espontània en la dissolució de 992 g/l de LiBr i mostren elevats sobrepotencials per a la REH. Entre els materials assajats, l'aliatge en base níquel és el material que combina les millors propietats electroquímiques així com la

menor modificació de les seues propietats passives conseqüència de la generació d'hidrogen sobre la seua superfície, fet que el converteix en el material més idoni per a la seua utilització en les màquines d'absorció.

ABSTRACT

Lithium bromide absorption machines work under high LiBr concentrations and temperature, which favour the corrosion of the constituent materials of the absorption machines and favour the hydrogen evolution reaction as a consequence of the cathodic reaction associated to the corrosion phenomenon, resulting in the reduction of the efficiency.

The main objectives of the thesis “**Study of the influence of anodic and cathodic polarization on the electrochemical behavior of nickel, chromium and stainless steels in LiBr**” are to study the corrosion behavior of nickel, chromium, an austenitic stainless steel (nickel base alloy) and a duplex stainless steel in heavy brine LiBr solution of 992 g/l at temperatures between 25 and 75 °C and to study the hydrogen evolution reaction (HER) of those materials in such conditions. On the other hand the influence of the hydrogen evolution reaction is studied on the electrochemical behavior of the materials in LiBr. Different electrochemical techniques, as open circuit potential measurements, polarization curves or electrochemical impedance spectroscopy, are used. This study will give one information to select suitable materials for the design of LiBr absorption machines.

The simultaneous acquisition of real-time images corresponding to the electrode surfaces and of the electrochemical data allows one to relate the electrochemical phenomenon to the corrosion morphology of the material.

On the basis of the obtained results it is concluded that all the studied materials present good corrosion behavior, being spontaneously passive in 992 g/l LiBr solution and that they present high overpotentials for the HER. The nickel base alloy presents the best electrochemical behavior and it recovers passivity after the hydrogen generation on its surface; therefore is the most suitable among all the studied materials for its use in LiBr absorption machines.

