UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS CONDICIONES DE FLUJO DE HIDROGENO A TRAVES DE ACEROS AL CARBONO

Por:

FELIPE ARTURO REYES VALDES

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

Ciudad Universitaria Junio de 2004

TD
Z5853
.M2
FIME
2004
.R49

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS CONDICIONES DE FLUJO DE HIDROGENO A TRAVES DE ACEROS AL CARBONO

F.A.R.V.

1(20131318

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS CONDICIONES DE FLUJO DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE ACEROS AL CARBONO

POR

FELIPE ARTURO REYES VALDÉS

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA JUNIO DE 2004

TD
2 5 5
.Ma
F H
.P 9

FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS CONDICIONES DE FLUJO DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE ACEROS AL CARBONO

POR

FELIPE ARTURO REYES VALDÉS

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA JUNIO DE 2004

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **"Efecto de la Microestructura en las Condiciones de Flujo de Hidrógeno a Través de Aceros al Carbono"** realizada por el M.C. Felipe Arturo Reyes Valdés, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Director de Tesis
Dr. Rafael Colás Ortiz

Co-asesor
Dr. Alberto Javier Pérez Unzueta

Co-asesor
Dr. Carlos Vera Mendoza

Revisor
Dr. Alberto Martínez Villafañe

Revisor
Dr. Hugo López Ferreira

Vo. Bo.
Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
División de Estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Junio del 2004.

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Silvia que ha estado conmigo en los momentos más difíciles de mi vida, principalmente por su apoyo en los momentos más difíciles de mi vida.

A mis hijos, Arturito y Carlitos quienes han llenado mi vida de alegría y son mi motor para seguir adelante

A mi hermano Héctor que se desprendió de una parte de él para que yo pudiera seguir viviendo.

A mi hermana Magdalena por haber estado dispuesta a todo con tal de que yo siguiera viviendo

A mis hermanos: Humberto, José y Alejandro y mi hermana Dalia, que nunca me han dejado solo.

A mis Madre, Magdalena y mi Padre, José Refugio a quienes les debo no solo la vida sino al haberme dado una educación que me ha permitido conducirme adecuadamente por la vida.

A mi familia política, quienes ahora son mis hermanos y hermanas, y que siempre estuvieron conmigo dándome su apoyo tanto a mí como a mi esposa e hijos.

Al Dr. Casanova, Dr. Esparza, Dr. Vicencio, Dr. Niño, Dr. Aguilar, Dr. Moye de la Clínica de Especialidades No. 25 del IMSS en Monterrey, N.L., así como a todo el equipo de enfermeros, enfermeras, residentes y trabajadores de éste excelente hospital.

Al Dr. Pérez del Centro Renal de Monterrey, así como a su excelente equipo de enfermeras y enfermeros, especialmente a Juanny, Ricardo, Francis, Maye, Patty, Claudia, Aurelio y Carlos.

A los médicos de la Clínica #2 del IMSS de Saltillo, Coah.

A todo el personal de COMIMSA que me dio su apoyo y nunca dejó de creer en mí.

A mis sinodales y asesores de tesis, Dr. Colás, Dr. Pérez, Dr. Vera, Dr. Martinez y Dr. López.

Y a todos mis amigos quienes nunca me dejaron solo.

Al Dr. Fernando Ávila por su gran ayuda en el aspecto matemático del proyecto, además de su gran amistad

PROLOGO

Este trabajo es el resultado de algunos años de trabajo en el que se conjuntaron diferentes especialistas en el área de materiales, así como en corrosión, mecánica de fractura, mecánica y química. Se muestra como un trabajo llevado a cabo con la metodología correcta y con el soporte adecuado, tanto técnico como económico tiene una alta probabilidad de terminar en forma exitosa, y dar pie para que otros o los mismos investigadores continúen con este tipo de temas, que son de gran utilidad en la industria de México y del mundo.

Una característica muy importante de este trabajo es que ayuda en el control de uno de los más comunes y dañinos mecanismos de fragilización y falla de materiales expuestos a ambientes agresivos, es decir es una investigación que se usa y no queda solo como un buen escrito.

Capítulo Página

1. SÍNTESIS 4

2. INTRODUCCIÓN..... 6

2.1. OBJETIVO, JUSTIFICACIÓN, PLANTEAMIENTO, HIPÓTESIS Y LIMITACIONES..... 6

2.2. GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SÍMBOLOS..... 6

3. ANTECEDENTES..... 11

3.1. CORROSIÓN..... 13

3.2. TUBERÍAS Y REACTORES, IMPORTANCIA Y DAÑOS POR CORROSIÓN..... 16

3.3. AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HIC). 20

3.4. CONSIDERACIONES ATÓMICAS..... 28

3.5. FUENTES DE HIDROGENO EN LOS ACEROS PARA CAUSAR DAÑO POR HIDRÓGENO A BAJA TEMPERATURA..... 42

3.6. CORROSION BAJO ESFUERZOS..... 43

3.7. ATAQUE DE HIDROGENO A BAJA TEMPERATURA..... 44

3.8. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LA DUCTILIDAD..... 46

3.9. AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS E HIDRÓGENO 50

3.10. FUNDAMENTOS DE LAS SOLUCIONES AL ATAQUE POR HIDRÓGENO EN LOS ACEROS..... 51

3.11. OBTENCIÓN DE ACEROS RESISTETES AL HIC..... 67

3.12. EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE LOS ACEROS AL HIC..... 69

3.13. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA MEDICIÓN DE FLUJO Y PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO..... 70

3.14. MECÁNICA DE FRACTURA..... 71

3.15. INVESTIGACIONES REALIZADAS..... 81

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL..... 90

4.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES..... 90
4.2. SUSCEPTIBILIDAD AL HIC..... 90
4.3. PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO..... 91
4.4. MODELACIÓN ESTADÍSTICA..... 110

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 116

5.1. CRACTERIZACIÓN DE MATERIALES..... 116
5.2. SUSCEPTIBILIDAD AL HIC..... 132
5.3. PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO..... 152
5.4. MEDELACIÓN ESTADÍSTICA..... 155
5.5. DISCUSIÓN..... 164

6. CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES..... 176

7. TRABAJOS POSTERIORES..... 177

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 178

9. LISTADO DE TABLAS..... 188

10. LISTADO DE FIGURAS..... 190

11. APÉNDICES..... 194

12. RESÚMEN AUTOBIOGRÁFICO..... 206

1. SÍNTESIS

Esta tesis muestra el desarrollo y los resultados de la investigación realizada para determinar el efecto de la microestructura de los aceros al carbono, tipo API 5L X56, 60 y 70 con los parámetros de difusión de hidrógeno.

La investigación se realizó utilizando la técnica de permeación de hidrógeno con el sistema de celda electroquímica, propuesta por Devanathan y Stachursky. Con esta técnica se logra determinar el coeficiente de difusón de hidrógeno a través de la red cristalina del acero, así como el flujo en estado estable, además de un perfil unidireccional de concentración de hidrógeno.

Se realizó un análisis estadístico de regresión multivariable, correlacionando los valores de difusión, con las características metalúrgicas del acero, tales como composición química, dureza, esfuerzo de tensión, esfuerzo de cedencia, inclusiones, fases, tamaño de grano, etc. para conocer el efecto de la microestructura de los aceros estudiados con los parámetros de difusión de hidrógeno,

El resultado de la regresión multiple muestra que el factor metalúrgico que más influencia tiene en la difusión de hidrógeno es el contenido de inclusiones no metálicas, sin embargo, éste presenta un factor de correlación bajo, cuando se hace un análisis estadístico de regresión simple, ya que se encontró que la difusión de hidrógeno, depende del conjunto de situaciones de las diferentes variables metalurgicas, esto es, que no es posible predecir el comportamiento difusivo del hidrógeno tomando en cuenta solo una o dos variables metalúrgicas, sino de todo el conjunto.

El alcance de este trabajo no contempla el definir el tipo de trampas de hidrógeno (reversibles o irreversibles), por lo que se recomienda realizar estudios posteriores, para determinar el efecto de este parámetro, así como la cinética de difusión.

Un estudio importante que se recomienda realizar es la determinación de la relación de la difusión de hidrógeno con el factor de intensidad de esfuerzos (K_{IC}), y otros parámetros de mecánica de fractura.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. OBJETIVO, JUSTIFICACIÓN, PLANTEAMIENTO, HIPÓTESIS Y LIMITACIONES

Objetivo.- Determinar el efecto de las características metalurgicas de aceros al carbono sobre la difusión y permeación de hidrógeno, a través de la red cristalina.

Justificación.- En la industria química, principalmente en la petrolera, el efecto del hidrógeno es altamente dañino, ya que éste difunde a través de la red cristalina de los materiales y genera presiones internas de tal magnitud, que provoca la cedencia del material, lo que promueve ampollamiento, agrietamiento y rotura, concluyendo, en muchas ocasiones, con explosiones catastróficas que tienen como resultado pérdidas económicas, de tiempo y desgraciadamente, pérdidas humanas.

Planteamiento.- Se plantea realizar la investigación, seleccionando aceros al carbono de mayor uso en la fabricación de tuberías de conducción, y hacer pasar hidrógeno atómico a través de todo su espesor, mediante la técnica electroquímica de acuerdo a ASTM G148, posteriormente, se plantea realizar un análisis estadístico de correlación mulivariable.

Hipótesis.- El comportamiento difusivo del hidrógeno se rige por los parámetros metalúrgicos del material en su conjunto y no solo de uno, sino de. No se cuenta con el conocimiento cuantitativo del efecto de estas variables.

Limitaciones.- Las principales limitantes de este estudio son que no se obtendrá información de la cinética de agrietamiento, solamente será cualitativo y por atributos (sucederá la falla o no). Además, la técnica es muy

sensible a cualquier variación en los parámetros utilizados, lo que provoca que la repetibilidad no se dé fácilmente. Otra limitante es la preparación de la muestra, la cual debe estar libre de imperfecciones superficiales.

2.2. GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SÍMBOLOS.

Definiciones:

Átomos de hidrógeno móviles.- Átomos de hidrógeno que son asociados con sitios cercanos a la red.

Captación de hidrógeno.- Concentración de hidrógeno absorbido dentro del metal (por ejemplo, g/cm^3 o mol/cm^3)

Carga.- Método de introducción de átomos de hidrógeno en un metal, por carga galvanostática (corriente de carga constante), Carga potenciostática (potencial de electródo constante), corrosión libre o exposición gaseosa.

Caída de corriente.- Caída de corriente de oxidación del átomo de hidrógeno, debido a una disminución en la carga de corriente.

Celda de carga.- Compartimiento en el cual se generan los átomos de hidrógeno en la superficie de la muestra. Esto incluye tanto carga gaseosa como acuosa.

Celda de oxidación.- Compartimiento en el cual los átomos de hidrógeno de la muestra metálica se oxidan.

Corriente de permeación.- Medida de corriente en la celda de oxidación, ésta se asocia con la oxidación de los átomos de hidrógeno.

Especie de recombinación.- Especie química presente cerca del ambiente del ensayo en la celda de carga que incrementa la absorción de hidrógeno ya que retarda la combinación de átomos de éste para formar la molécula.

Flujo de hidrógeno.- Cantidad de hidrógeno que pasa a través de la muestra metálica por unidad de área en función del tiempo. Las unidades son típicamente en concentración por unidad de área por unidad de tiempo.

Segunda Ley de Fick.- Ecuación diferencial de segundo orden, que describe la concentración de la especie que difunde como función de la posición y el tiempo. La ecuación es de la forma: $\partial/\partial x D1 \partial/\partial x[C(x,t)]$ para difusión en la red en una dimensión

Trampa irreversible.- Sitio microestructural en el cual un átomo de hidrógeno tiene un tiempo de residencia infinito o extremadamente largo, comparado con la escala de tiempo para el ensayo de permeación a temperatura relevante. Esto es resultado de una franja de energía relativamente larga comparada con la energía de migración para difusión.

Trampa reversible.- Sitio microestructural en el cual un átomo de hidrógeno tiene un tiempo de residencia finito, y es pequeño en relación al tiempo para alcanzar la permeación en estado estable, como resultado de la baja banda de energía.

Transitorio de permeación.- a) Incremento de la corriente de permeación con el tiempo, desde el comienzo de la carga hasta llegar al estado estable, o a la modificación de las condiciones de carga (esto es transitorio de ascenso). B) La disminución de la corriente de permeación con el tiempo resulta de una disminución en la corriente de carga (esto es transitorio de caída).

Símbolos:

A = Área expuesta de la muestra en la celda de oxidación (cm^2).

C(x,t) = Concentración de hidrógeno en la red como función de la posición y del tiempo (mol/cm^3)

Co = Concentración sub-superficial de hidrógeno atómico, en el lado de carga de la muestra (mol/cm^3).

D_{eff} = Difusión efectiva de hidrógeno atómico, tomando en cuenta tanto las trampas revesibles como las irreversibles (cm^2/s).

Dl = Coeficiente de difusión de hidrógeno atómico en la red (cm^2/s).

F = Constante de Faraday (9.6485×10^4 C/mol).

I(t) = Corriente de permeación de hidrógeno, dependiendo del tiempo (μA).

J(t) = Flujo de permeación de hidrógeno atómico, dependiente del tiempo medido en el lado de oxidación de la muestra ($mol/s/cm^2$)

Jss = Flujo de permación de hidrógeno atómico en el estado estable ($mol/s/cm^2$)

L = Espesor de la muestra (cm)

t	= Tiempo transcurrido desde el comienzo de la carga de hidrógeno (s).
t_b	= Tiempo transcurrido extrapolando la porción lineal del ascenso del transitorio de corriente de permeación hasta J(t) = 0 (s).
t_{lag}	= Tiempo requerido para llegar a J(t)/Jss = 0.63 (s).
x	= Distancia en la muestra desde la superficie de carga, medida en la dirección del espesor (cm).
τ	= Tiempo normalizado (D_1t/L^2)
τlag	= Tiempo normalizado para llegar a un valor de j(t)/Jss = 0.63(s).

3. ANTECEDENTES.

La corrosión siempre ha sido un punto de importancia para la industria petrolera, tanto en las operaciones de transportación como en refinación y petroquímica. Aún que ciertos problemas con los materiales en esta industria son causados por otros factores, predominan aquellos relacionados con la corrosión.

Los problemas causados por la corrosión incrementan sustancialmente los costos de operación y mantenimiento. Los paros programados y no programados para reparación de daños por corrosión tanto en tuberías como recipientes y otros equipos pueden ser extremadamente caros, además de dejar de producir por paro en el proceso y cualquier esfuerzo que logre que los procesos operen en forma segura y efectiva por largo tiempo, da grandes beneficios.

Una gran parte de los problemas de corrosión son generados durante los paros, ya que el equipo se abre a la atmósfera para inspección y reparación, generando que el metal se ataque mediante diversos mecanismos de corrosión.

Muchos de los procesos de refinación, petroquímica y transporte de fluidos, involucran especies agresivas a los materiales, generando que éstos se vayan degradando a medida que pasa el tiempo en el que se encuentran en operación, provocando que sus propiedades mecánicas disminuyan considerablemente hasta un punto en que puede ocurrir una falla.

Uno de los mecanismos de daño de materiales en este tipo de industria se refiere al daño por hidrógeno. La corrosión por soluciones acuosas de ácido sulfhídrico o fluidos amargos, de aceros al carbono y baja aleación da como

resultado uno o más tipos de daño por hidrógeno. Estos incluyen la pérdida de ductilidad, formación de ampollas o cavidades internas y agrietamiento espontáneo de aceros de alta resistencia o de alta dureza.

Las fallas generadas por daño por hidrógeno en la industria petrolera y petroquímica, así como la química, han traído como consecuencia altos costos de reparación y sustitución de nuevos equipos, así como los paros en la producción, lo que se traduce en altas pérdidas económicas y, desgraciadamente en ocasiones se ha tenido que lamentar la pérdida de vidas humanas.

La industria química, petroquímica y petrolera, consciente de la importancia que tiene el daño por hidrógeno, se ha apoyado con los ingenieros y científicos de universidades y centros de investigación, con el propósito de desarrollar tecnología para la implementación de técnicas de desarrollo de nuevos materiales resistentes al hidrógeno, así como para la obtención de técnicas de monitoreo para determinar el estado real de los equipos en contacto con ambientes amargos o soluciones de hidrógeno acuoso, para contar con los datos adecuados para tomar decisiones acerca del mantenimiento predictivo y preventivo de estos materiales, obteniendo además el conocimiento científico de cómo los diferentes parámetros de los materiales afectan en el comportamiento de un equipo ante estos medios agresivos.

Año con año se están desarrollando diferentes técnicas de monitoreo de equipos y algo de suma importancia, se está generando el conocimiento científico del comportamiento del hidrógeno tanto en la superficie como dentro de la red cristalina de los metales.

3.1. Corrosión.

La corrosión[1] es una de las principales causas de la alteración y destrucción de los materiales, así mismo constituye uno de los costos más grandes en los que incurre la industria y la sociedad actual. Las fracturas en los tubos de escape, explosiones por fugas en tanques y gasoductos, roturas en tuberías conductoras de productos químicos, el derrumbe de un puente son solo algunos de los problemas causados por la corrosión que se encuentran a menudo.

Se vive en una civilización basada en el metal por lo que se requiere que sean estables en la atmósfera terrestre y que estén en uso durante varios años.

Sin embargo se sabe que los cosas no son así. Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo, de muy diversas maneras, dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades decorativas o mecánicas. Algunos simplemente se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve.

Definición de corrosión.

La corrosión[2] puede ser definida de diferentes formas:

a) Destrucción o deterioración de un material debido a la reacción con su ambiente.
b) Destrucción de materiales por medios no mecánicos.
c) Metalurgia extractiva en reversa (figura 1).

Las definiciones (a) y (b) se prefieren, ya que en ellas se involucran cerámicos, plásticos, cauchos y otros materiales no metálicos. Por ejemplo el

deterioro de una pintura por exposición a la luz solar o agentes químicos o el ataque de un metal por otro metal en estado líquido se consideran daños por corrosión. En algunos casos la corrosión ha sido restringida solamente a metales.

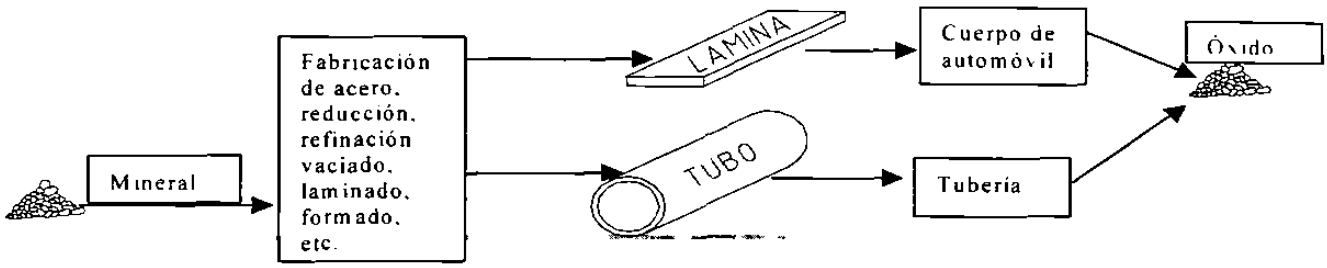


Figura 1. Esquema que ilustra la definición concerniente a la metalurgia extractiva (c).

Por definición, la corrosión se puede llevar a cabo cuando existe un cátodo, un ánodo, un electrolito y un flujo de electrones del ánodo hacia el cátodo. En el cátodo se lleva a cabo una reacción de reducción y en el ánodo se realiza la reacción de oxidación. Por ejemplo, en la figura 2, se aprecia que si se sumerge un trozo de zinc en ácido clorhídrico diluido, ocurre una reacción vigorosa, se genera hidrógeno gas y se disuelve el zinc, formando una solución de cloruro de zinc; la reacción total es:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \qquad (1)$$

Nótese que el ion cloruro no se involucra en la reacción, por lo que esta reacción se puede escribir en forma simplificada:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2 \qquad (2)$$

De esta manera el zinc reacciona con los iones de hidrógeno de la solución ácida para formar iones zinc e hidrógeno gas. Examinando la reacción anterior, puede observarse que, durante la reacción, el zinc se oxida a iones zinc y los iones hidrógeno se reducen a hidrógeno molecular. De esta forma, la reacción total puede dividirse en dos reacciones, la de oxidación del zinc y la de reducción del hidrógeno:

Oxidación (reacción anódica) $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$ (3)

Reducción (reacción catódica) $2H + 2e \rightarrow H_2$ (4)

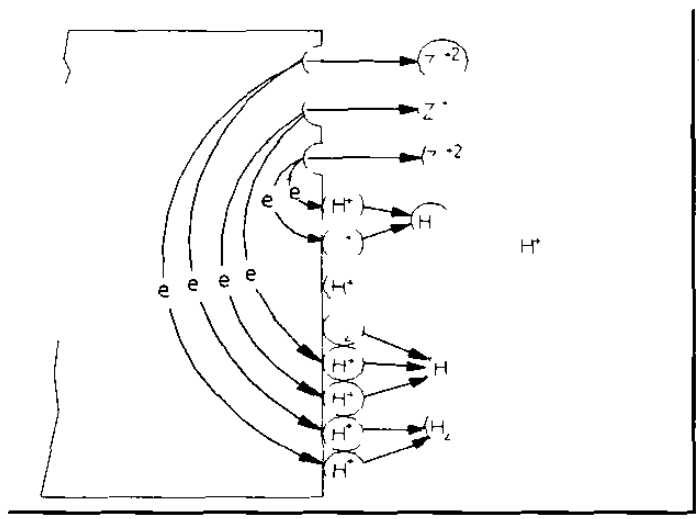


Figura 2.- Esquema del mecanismo general de la corrosión.

3.2. TUBERÍAS Y REACTORES: IMPORTANCIA Y DAÑOS POR CORROSIÓN.

En las industrias de la actualidad[3], el transporte de fluidos, como petróleo o gas natural, juega un papel muy importante y uno de los medios más apropiados para efectuarlo son los grandes sistemas de tuberías, tanto por el aspecto de la seguridad como por el económico, como por las grandes cantidades de fluido que pueden transportar. Debido a este último aspecto, con el paso del tiempo los equipos han llegado a tener un diámetro grande y a trabajar con niveles de presión más elevados, requiriendo de aceros con mayor resistencia y tenacidad. Es por eso que se ha investigado la susceptibilidad de los aceros al daño por corrosión tanto externa como interna.

Además, los problemas de corrosión afectan tanto en tuberías como en plataformas y refinerías (figuras 3, 4 y 5), ya que manejan fluidos altamente corrosivos.

Figura 3.- Líneas de conducción en Alaska. (Trans Alaska).

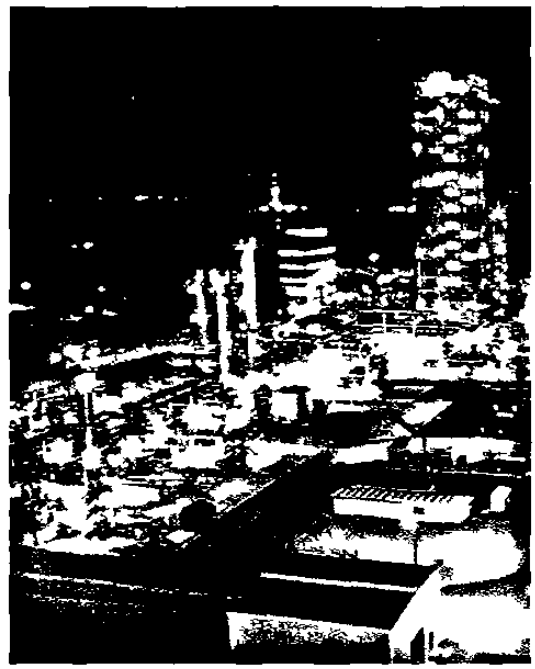


Figura 4.- Aspecto de una refinería.

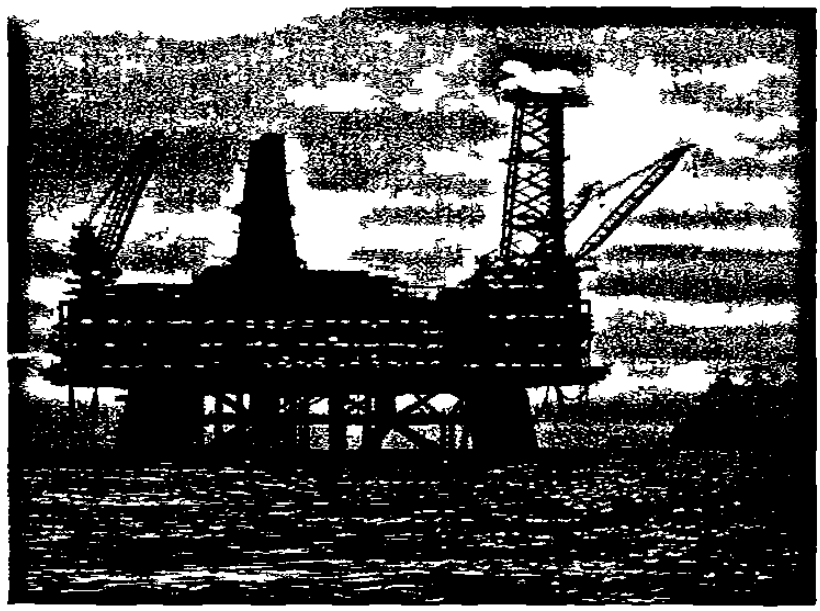


Figura 5.- Plataforma marina de producción petrolera.

Existen muchos mecanismos de daño por corrosión en tuberías y recipientes, como se muestra en la figura 6, los cuales pueden causar daños irreparables y catastróficos. Estos problemas de corrosión han generado que día a día se trabaje en el desarrollo de nuevas tecnologías para entender y controlar los mecanismos de corrosión.

A medida que pasa el tiempo, el hombre ha tratado de optimizar sus procesos y evitar pérdidas por fugas en las tuberías, lo cual ha incrementado la demanda de tecnología para la mejor solución de problemas técnicos y científicos.

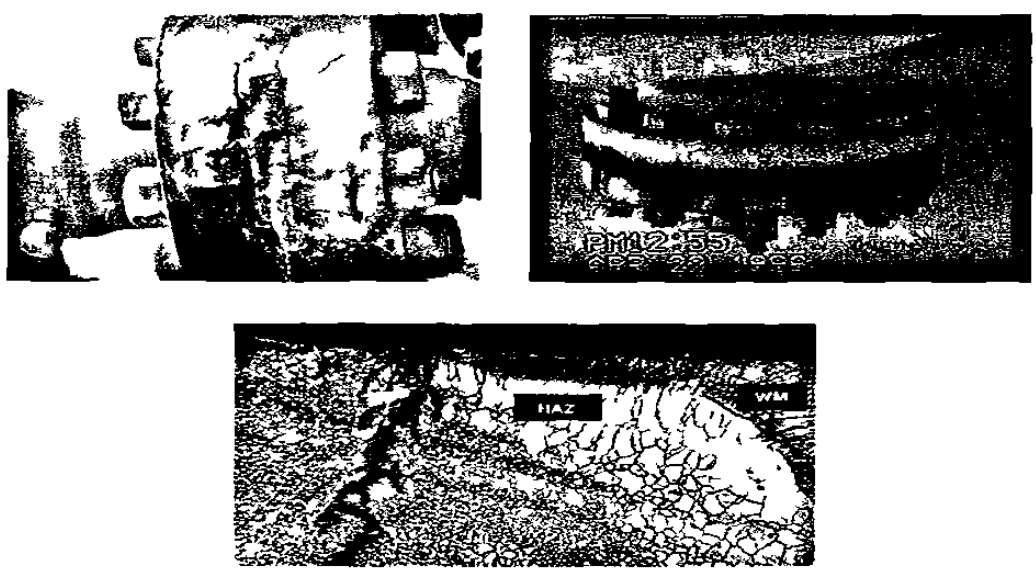


Figura 6.- Aspecto de daños por corrosión, tanto macro como microscópicos.

Uno de los problemas más importantes en la industria del petróleo, es el efecto del hidrógeno en el acero, principalmente la corrosión en presencia de sulfuro de hidrógeno en el crudo, gas o en general en procesos de

hidrogenación. Muchas de las operaciones de transporte de hidrocarburos, así como las plantas de refinación de petróleo y químicas involucran procesos en presencia de hidrógeno a diferentes presiones y temperaturas.

En algunos procesos específicos el contenido de hidrógeno en el ambiente es controlable, sin embargo, cuando el hidrógeno se produce a causa de la corrosión del acero en presencia de H_2S el fenómeno puede ser incontrolable.

Durante los últimos 100 años se ha estudiado el efecto del hidrógeno en los metales. Esto ha generado un estado del arte en el entendimiento de cómo el hidrógeno interactúa con la red cristalina metálica y los defectos microestructurales de éstos. Sin embargo, no ha sido posible lograr controlar o asegurar la integridad de una estructura por un tiempo definido o el desarrollar una tecnología que permita evaluar una estructura y determinar si puede continua en servicio.

Uno de los daños más comunes que provoca el hidrógeno en los aceros se le conoce como agrietamiento inducido por hidrógeno (hydrogen induced cracking, HIC). Un ejemplo se ve en la figura 7.

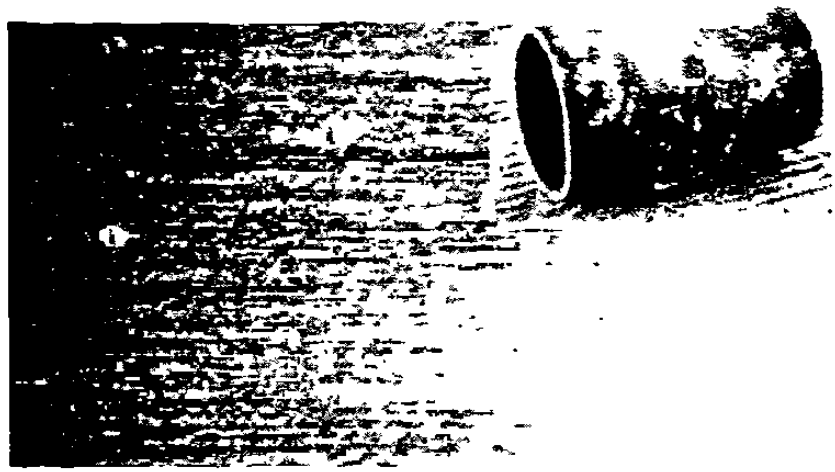


Figura 7.- Aspecto de un tramo de tubo dañado por ampollamiento por hidrógeno.

3.3. AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HIC)

Definición.

El daño por hidrógeno[3] es, en general, un término que se refiere al daño mecánico de un metal causado por la presencia o interacción con hidrógeno. El daño por hidrógeno puede clasificarse en cuatro tipos[1]:

a. Ampollamiento
b. Fragilización
c. Decarburización
d. Ataque por hidrógeno.

La fragilización por hidrógeno resulta de la penetración del hidrógeno atómico dentro del metal. El resultado es una deformación local y, en casos extremos, la destrucción total de la pared.

El agrietamiento por hidrógeno también es causado por la penetración de éste en el metal, lo que resulta en una disminución en la ductilidad y la resistencia a la tensión.

La decarburización o la eliminación del carbono se produce por hidrógeno húmedo a altas temperaturas y disminuye la resistencia a la tensión del acero. El ataque por hidrógeno se refiere a la interacción entre el hidrógeno y alguno de los componentes de la aleación y se lleva a cabo a altas temperaturas.

El agrietamiento y la fragilización por hidrógeno pueden ocurrir en el acero durante la exposición con petróleo, en diferentes procesos químicos durante operaciones por soldadura o como resultado de la corrosión.

El ampollamiento es uno de los daños más comunes que se presentan en los aceros que están en contacto con H_2S y humedad, a este medio se le conoce como ambiente amargo.

Mecanismo.

El ampollamiento por hidrógeno resulta de la penetración de ésteen el metal[1,3]. El resultado es una deformación local y, en casos extremos, la destrucción completa de la pared del tubo o recipiente.

En la figura 8 se presenta un corte de la sección transversal de la pared de un tubo o de un recipiente, en donde se muestra esquemáticamente el mecanismo de ampollamiento por HIC. En el interior del recipiente o del tubo, se encuentra un electrolito ácido y, por el exterior está en contacto con la atmósfera. La evolución de hidrógeno sed presenta en la superficie interior como resultado de una reacción de corrosión. A cualquier tiempo existe una concentración fija de átomos en la superficie interna y algunos de estos difunden en el metal, combinándose para formar moléculas.

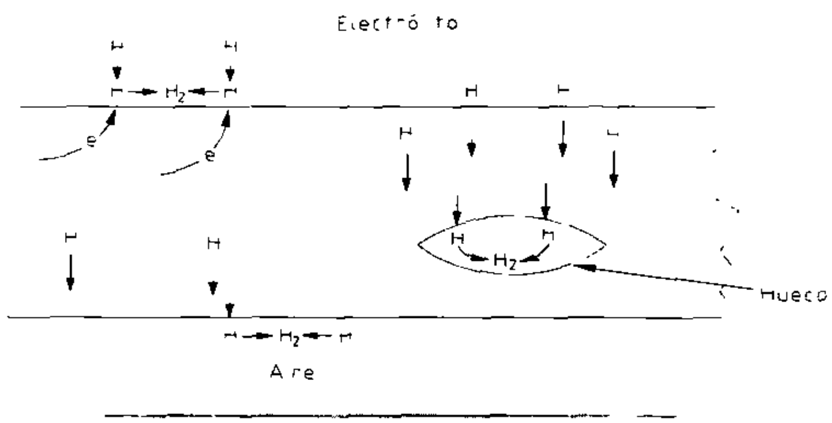


Figura 8.- Esquema de la penetración del hidrógeno a través de la pared de acero.

El átomo de hidrógeno difunde fácilmente en el acero, dado que es muy pequeño comparado con el tamaño de los espacios interatómicos de la red cúbica del hierro, como se ve en la figura 9.

Mucho del hidrógeno que difunde en el acero se combina para formar hidrógeno molecular en la superficie exterior. Si el hidrógeno que difunde en el acero, se encuentra con una cavidad, inclusión alargada, fase dura, defectos de laminación o cualquier otra discontinuidad, se atrapa en esta zona formando ahí el hidrógeno molecular. Dado que el hidrógeno molecular no puede difundir, la concentración y la presión del hidrógeno gas se incrementa en las zonas en donde anidó. La presión de equilibrio del hidrógeno molecular en contacto con el hidrógeno atómico es del orden de cientos de miles de atmósferas, lo cual es suficiente para vencer la resistencia a la cedencia de los aceros utilizados en las tuberías y reactores.

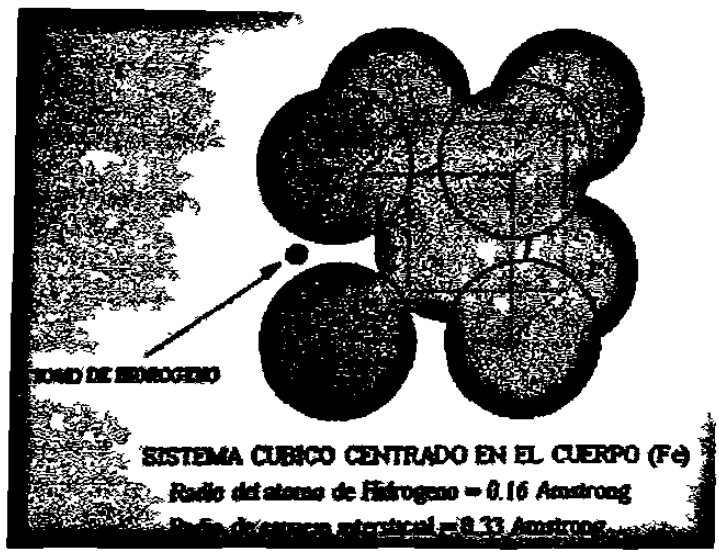


Figura 9.- Relación de tamaños del átomo de hidrógeno y los espacios intersticiales de la red del Fe.

Condiciones para que se lleve a cabo el HIC.

- Generalmente está asociado a las inclusiones no metálicas de sulfuro de manganeso sin globulizar.
- El agrietamiento también se presenta en bandas duras formadas por la segregación de aleantes o impurezas en aceros de baja resistencia.
- No se requiere la aplicación de tensión externa para provocar el *agrietamiento.*
- Ocurre en medios severos (con alta fugacidad de hidrógeno).
- Se presenta en aceros de alta y baja resistencia por lo cual no puede evitarse reduciendo la dureza del material.

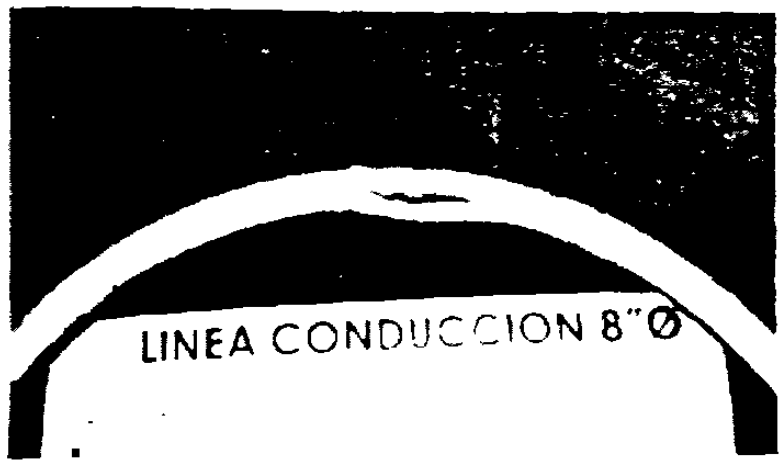


Figura 10.- Aspecto de una tubería dañada por HIC. Corte transversal.

El HIC como un mecanismo de corrosión.

De acuerdo a la definición y los conceptos de corrosión[3], ésta se lleva a cabo en el ánodo y se genera por una reacción de oxidación. El H_2S gas que se encuentra en algún fluido, como el crudo, se combina con la humedad de acuerdo a la reacción[4]:

$$H_sS_{(gas)} + H_2O \rightarrow H_2S_{(acuoso)} \qquad (5)$$

El H_2S reacciona entonces con el hierro del acero, de acuerdo a la reacción:

$$\text{(Reacción general) } Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2 \qquad (6)$$

$$\text{(Reacción anódica) } Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^- \qquad (7)$$

(Reacción catódica) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (8)

El FeS es una capa que se forma en la superficie como producto de corrosión. Una gran cantidad del H_2 formado se disocia en el agua formando iones H^+. Así mismo el H_2S en medio acuoso se disocia en iones H^+. Si el hidrógeno no se disociara en átomos, no se llevaría a cabo el mecanismo del daño.

El hidrógeno atómico (H^+) es la única especie capaz de difundir a través del acero y otros metales. La forma molecular del hidrógeno (H_2) no puede difundir a través de los metales. De esta manera, el daño por hidrógeno se produce solamente por la forma atómica del hidrógeno. Existen varias fuentes en que el hidrógeno atómico se genera- humedad en atmósferas a alta temperatura, procesos de corrosión y electrólisis. La reducción de los iones hidrógeno involucra la producción de átomos de hidrógeno y la subsecuente formación de moléculas.

El hidrógeno atómico se presenta en la mayoría de los procesos de la industria petrolera debido a las siguientes reacciones sulfhídricas:

$Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2H^o$ (9)

$H^+ + e^- \rightarrow H^o$ (pH < 7) (10)

$HS^- + e^- \rightarrow H^o + S^{-2}$ (pH > 7) (11)

El hidrógeno atómico está directamente relacionado con el agrietamiento de aceros por la presencia de H_2S húmedo, ya que difunde en el acero y puede:

1. difundir a través del espesor y salir por la otra superficie.

2. recombinarse y formar H_2 en inclusiones y otras discontinuidades microestructurales provocando la formación de ampollas y agrietamientos (HIC) o agrietamiento sobre esfuerzos orientados (SOHIC).

3. producir corrosión por esfuerzos (SSC) en función de las características del material.

Dado que el hidrógeno atómico que causa el HIC se genera principalmente por procesos de corrosión, a éste mecanismo de daño se le cataloga y se considera dentro de los mecanismos de corrosión.

Características de los materiales susceptibles al HIC.

Como se explicó anteriormente[3], el hidrógeno que difunde a través de la red cristalina del hierro, se atrapa en zonas preferenciales como lo son las discontinuidades generadas por defectos durante la fabricación. Algunas de estas discontinuidades son las inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso. El sulfuro de manganeso (MnS) es un compuesto no metálico que se genera durante la fabricación del acero, en la etapa de fusión. El hidrógeno se atrapa con mayor facilidad en las inclusiones que están alargadas. Si las inclusiones se encuentran en forma de esferas (globulizadas), figura 11, entonces el hidrógeno no se atrapa ya que por la morfología de la esfera, este sitio es inestable.

Los aceros se componen de diferentes fases las cuales tienen propiedades particulares. En los aceros denominados de alta resistencia, es común encontrar fases frágiles que presentan alta dureza, estas fases son también sitios preferenciales para que el hidrógeno se atrape. Las cavidades o poros, cualquiera que sea su tamaño en los aceros son sitios de atrapamiento para el hidrógeno.

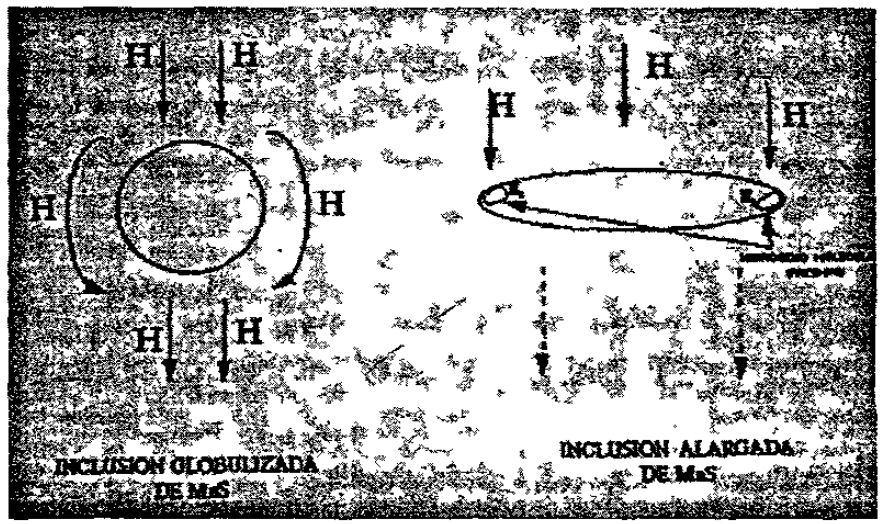


Figura 11.- Efecto de la forma de las inclusiones de FeS en la permeación de hidrógeno.

3.4. CONSIDERACIONES ATÓMICAS.

Introducción.

En esta sección se describe la solubilidad, difusión y permeación del hidrógeno en aceros, los mecanismos propuestos de fragilización y ataque por hidrógeno, algunos de los efectos del hidrógeno en las propiedades y comportamiento de los aceros y algo del entendimiento de las formas en las cuales el hidrógeno interactúa con los aceros. Los aspectos básicos del problema involucran los límites de solubilidad de hidrógeno, la adsorción de hidrógeno en el acero tanto en superficie externa como interna, la absorción dentro de la red del acero, el transporte de hidrógeno por difusión y por el movimiento de dislocaciones y la localización del hidrógeno en los sitios internos del metal. Esta localización podría ser como átomos de hidrógeno absorbido en la red, como hidrógeno molecular que ejerce una presión de gas en espacios vacíos o como hidrógeno intersticial en solución. El conocimiento para entender completamente estos mecanismos aun son incompletos, sin embargo, la siguiente explicación permite ver el problema y clasificar el comportamiento observado, así como los efectos del hidrógeno en los aceros.

Antecedentes.

El hidrógeno es un problema en el acero[3], porque tiene una alta movilidad como átomo (ion) y puede difundir a través de la red y ser transportado por las dislocaciones. El hidrógeno interactúa con el metal de muchas maneras, de tal forma que involucra inclusiones precipitadas, límites de grano y otras imperfecciones en la red. Se han logrado progresos importantes en entender los mecanismos que involucran estas interacciones.

El hidrógeno causa problemas a temperaturas cercanas al ambiente, a la cual se llevan a cabo la fragilización y el ampollamiento por hidrógeno, así como a elevadas temperaturas en donde puede ocurrir ataque por hidrógeno por la exposición del acero a gas hidrógeno a alta presión. La fragilización puede ser por la pérdida de ductilidad o por un fenómeno de agrietamiento. Frecuentemente el agrietamiento involucra un período de tiempo que se requiere para la difusión y acumulación de hidrógeno en sitios críticos y genera fallas inesperadas en los aceros.

Esta fragilización se promueve principalmente por la alta fugacidad del hidrógeno que puede resultar en la superficie del hierro y del acero en contacto con ciertos ambientes acuosos.

Por la razón anterior es de gran interés la solución de problemas para aceros y la información se presenta bajo tres temas: obtención del acero, fabricación de producto y en servicio.

Solubilidad.

El hidrógeno gas[2] (H_2), así como otros gases moleculares comunes (N_2 y 0_2), se observa que tienen una concentración en los metales (C_H) que es proporcional a la raíz cuadrada de la presión del gas. Esta observación expresada matemáticamente se conoce como la Ley de Sieverts[6,7]:

$$C_H=K\,(P_{H2})^{1/2} \qquad (12)$$

donde K es un coeficiente que depende de la temperatura otros parámetros estructurales.

Aparte del efecto de la presión, la solubilidad del hidrógeno en el hierro está afectado por la temperatura y la estructura cristalina, como se observa en la figura No. 12[8] Este es el diagrama de equilibrio hierro-hidrógeno basado en las medidas de solubilidad a una atmósfera de presión del hidrógeno gas a temperatura arriba de 100°C. Las isobaras que se muestran para las otras tres presiones se calcularon con la Ley de Sieverts. El comportamiento a baja temperatura se extrapola de los resultados en los valores medidos disponibles. Esta figura ilustra que la solubilidad en el hierro líquido es mucho mayor que en cualquiera de las fases del hierro sólido y la solubilidad en el sólido fcc (γ) es mucho mayor que en el bcc (α). Tanto en el hierro gama como en el alfa la solubilidad del hidrógeno disminuye con la caída de temperatura, pero la diferencia C_H^{γ}-C_H^{α} es mayor a menor temperatura.

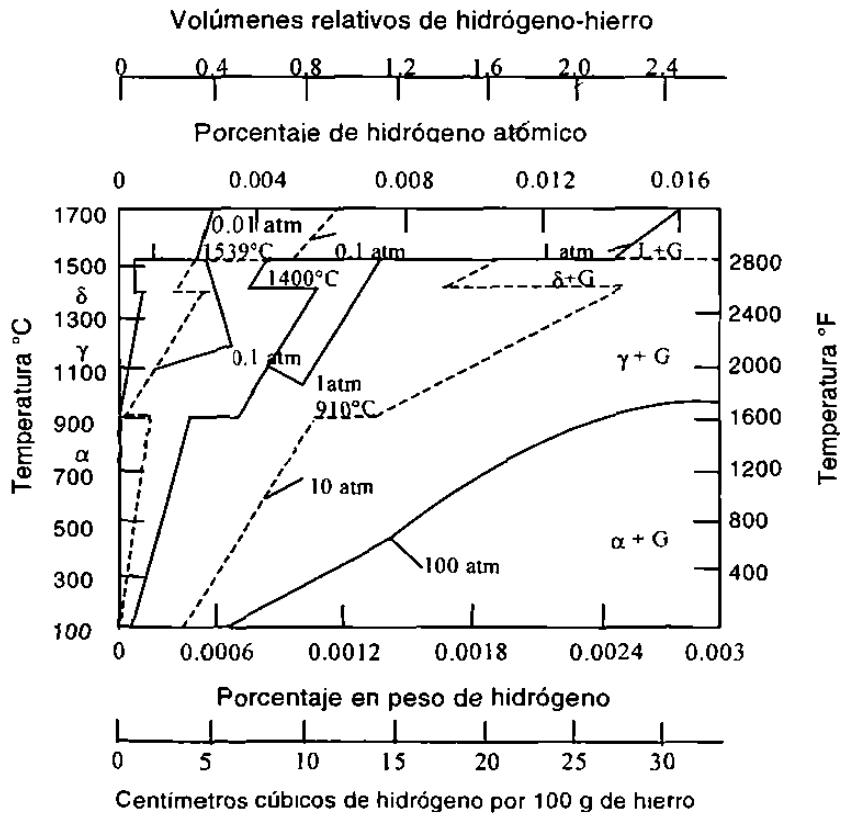


Figura 12.- Diagrama de equilibrio para el sistema hierro-hidrógeno

A temperatura arriba de los 400°C, el cual es el límite inferior de los valores medidos en los que se basó esta gráfica, el hidrógeno disuelto está contenido como hidrógeno atómico en los intersticios de la red del metal y los valores extrapolados (a temperaturas menores), son representativos de la solubilidad en la red, no la concentración contenida en otros sitios diferentes a la red cristalina.

Cuando la solubilidad del hidrógeno en el hierro se mide a temperaturas debajo de 400°C, los valores obtenidos son generalmente mucho mayores que los que se predicen a partir de una extrapolación de los resultados a alta temperatura. Este comportamiento se ilustra en la figura No. 13[9], para solubilidad a 100 atmósfera (~10MPa) de presión de hidrógeno, para muestras en hierro puro. El incremento en la solubilidad observada a temperaturas debajo de 400°C se explica en la base de que a bajas temperaturas el exceso de hidrógeno, además del que es soluble (y de esta manera disuelto) intersticialmente, se retiene en otros sitios del acero, referenciados como trampas. De esta manera, el contenido de hidrógeno y la solubilidad aparente, pueden ser mayores que el límite de solubilidad de la red y la cantidad en exceso de hidrógeno se atrapa en en sitios que aparentemente no afectan la solubilidad a altas temperaturas. Por esto, a temperatura ambiente, el hidrógeno disuelto puede ser sólo una pequeña fracción del contenido total de hidrógeno.

Los factores del material, tales como trabajado en frío o la presencia de inclusiones no metálicas, las cuales tienen a incrementar el número de sitios de atrapamiento, o el área o volumen de poros internos, pueden incrementar marcadamente la solubilidad aparente.

Desken y Smith[11] presentan que mientras una barra de acero sin trabajar tiene una concentración de saturación baja, con el incremento de trabajado en

frío, la concentración de saturación se incrementa. Estos autores muestran también que la solubilidad aparente está afectada por factores ambientales, gobernados por la presión y la temperatura. Para aceros en los cuales los sitios de atrapamiento son presumiblemente constantes, tanto la concentración de saturación y la velocidad de absorción de hidrógeno puede afectarse grandemente por el pH del medio acuoso. En esta instancia, la concentración de saturación de hidrógeno se incrementa desde 1 ppm a un pH de 8 hasta alrededor de 30 ppm a un pH de 1.4. Tal comportamiento es típico de un incremento característico en la presión de hidrógeno efectiva, así como el pH de la solución disminuye dentro del rango ácido. Generalmente se tipifica el comportamiento del acero cuando se expone a ambientes acuosos efectivos en promover la absorción de hidrógeno.

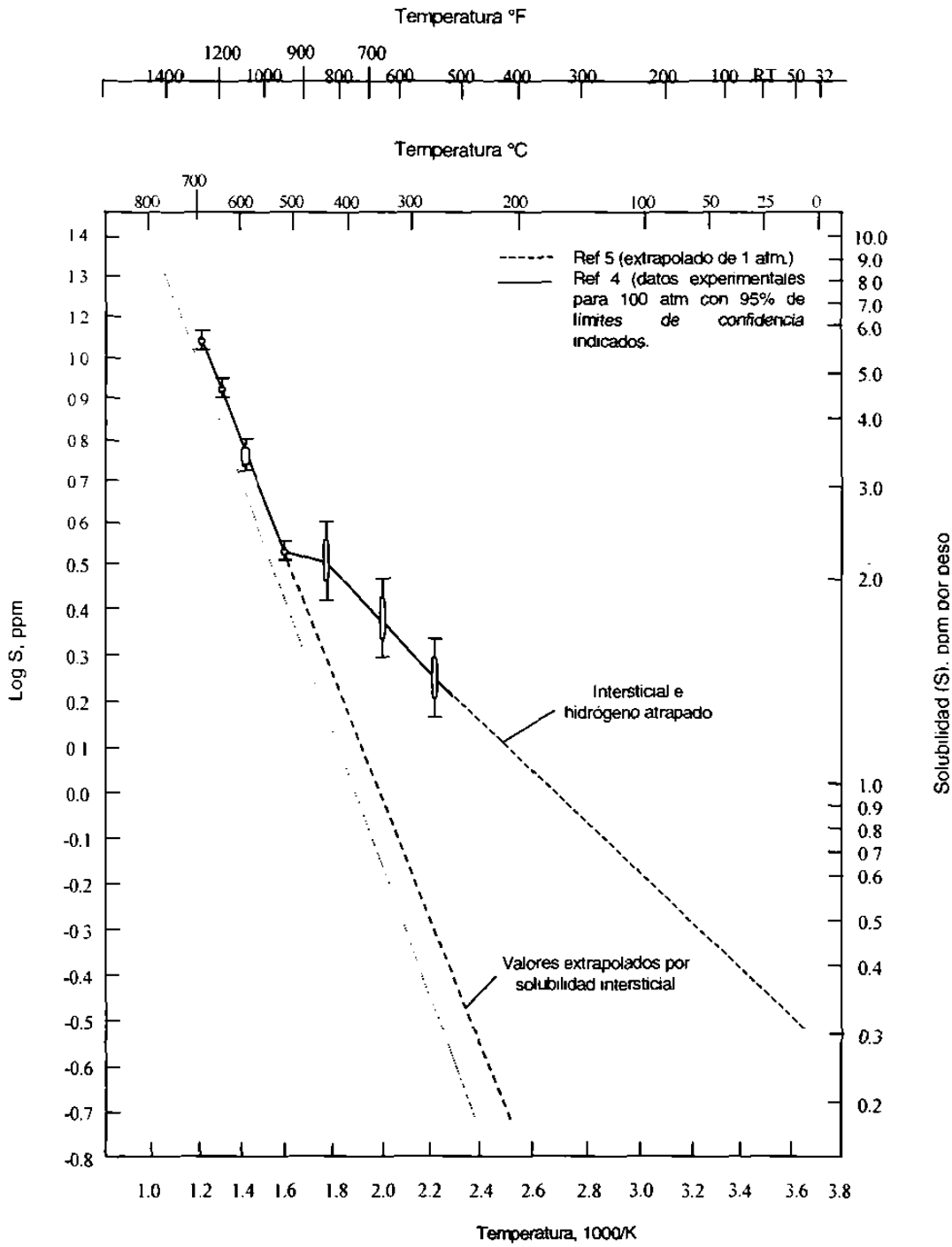


Figura 13.- Solubilidad del hidrógeno en hierro α a 100 atm de gas hidrógeno

Difusividad

El movimiento de hidrógeno en el acero ocurre por la migración de átomos a través de la red. Las moléculas de hidrógeno son relativamente grandes y solamente la pequeña forma atómica del hidrógeno puede difundir efectivamente a través de la red, o de un gradiente en el componente hidrostático de un campo de esfuerzo elástico[6]. La difusión de hidrógeno[12] puede ser motivada por un gradiente en el campo eléctrico (por electromigración o electrólisis del estado sólido) o por un gradiente en la temperatura.

El hidrógeno difundirá desde una región de alto potencial químico hacia una de bajo potencial, hasta que el potencial químico de hidrógeno sea uniforme. Por ejemplo, cuando existe un gradiente de concentración en un cuerpo que no está sometido a esfuerzos y a temperatura uniforme, los átomos de hidrógeno difundirán desde una región de alta concentración intersticial. De acuerdo a la Ley de Fick, esta difusión continuará hasta que el gradiente de concentración haya sido eliminado. La velocidad de difusión se relaciona con el gradiente en la concentración de hidrógeno y la difusividad en la red, D. De aquí se nota que localmente esta fuerza puede ser opuesta por un gradiente de esfuerzos. Estas fuerzas de manejo provistas por gradiente de concentración son esfuerzos que actúan independientemente. La localización de hidrógeno en regiones con esfuerzos triaxiales son factores de mucha importancia en las características del comportamiento de falla de aceros conteniendo hidrógeno.

El hidrógeno difunde hacia un campo de esfuerzos elásticos tensiles. De esta manera, el gradiente de esfuerzos, tales como los que se producen por muesca, defectos como inclusiones y grietas, momentos de bandeo así como el campo de esfuerzos elásticos de una dislocación, pueden proveer una fuerza para la difusión. En una región de triaxialidad, la energía del hidrógeno intersticial es baja[6], iniciando un flujo neto de hidrógeno dentro de esta región con solubilidad incrementada localmente.

Cuando se aplican esfuerzos, el potencial químico del hidrógeno puede ser temporalmente menor que el valor de equilibrio, porque como resultado de esfuerzos de tensión, la solubilidad se incrementa localmente en estos sitios. De esta manera, los átomos de hidrógeno difunden estas regiones. La cantidad de hidrógeno (flux) que difunde será proporcional al componente triaxial de los esfuerzos.

El incremento local en concentración de hidrógeno no implica supersaturación local, mientras que se mantenga el estado de esfuerzos. Sin embargo, la supersaturación podría resultar en estos sitios después de que el estado de esfuerzos disminuye, por ejemplo, como resultado de la extensión de una grieta próxima y el acompañamiento del relevado de esfuerzos. Solamente entonces existirá una mayor tendencia para que el hidrógeno precipite desde la solución en la red o reaccione químicamente. La difusividad de la red, D, y la solubilidad, S, varían con la temperatura en la misma manera general y puede expresarse por la ecuación de Arrhenius, ver figura 14. Esta reacción de difusividad es:

$$D=D_o\, e^{-Q/RT} \tag{13}$$

Donde D_o es un término pre-exponencial, Q es la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Los valores de

difusividad medidos a bajas temperaturas y la mayor energía de activación para difusión a temperaturas alrededor de 200°C se explica en base que la difusión intersticial se impide a bajas temperaturas por la presencia de trampas que capturan y retardan la migración de átomos de hidrógeno. La figura 14 presenta algunos resultados de difusividad medidos en hierro α, un acero ferrítico, hierro γ y acero inoxidable[13].

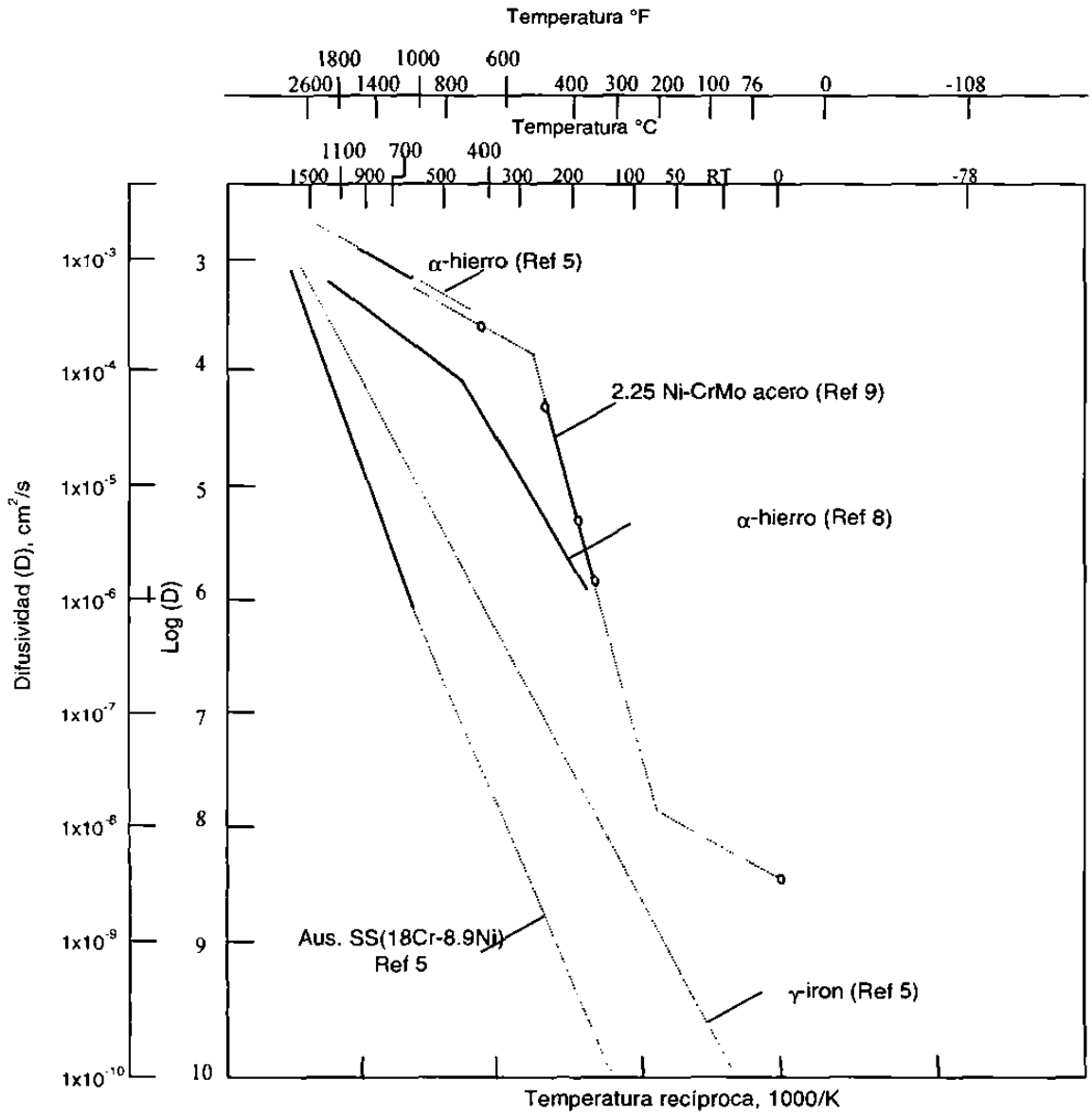
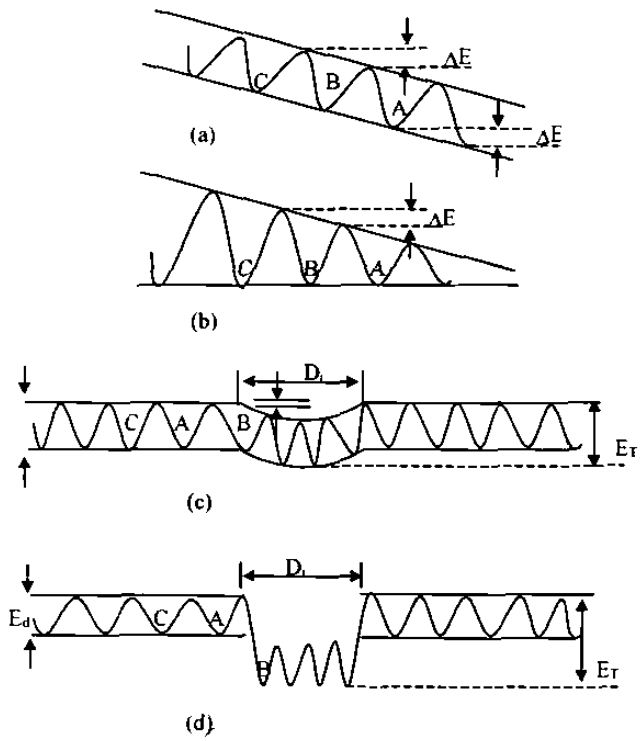


Figura 14.- Difusividad del hidrógeno en hierro

Atrapamiento de Hidrógeno.

La tendencia del hidrógeno a ser atrapado está gobernado por la energía de movimiento) de los átomos de hidrógeno y la naturaleza de los sitios de atrapamiento, los cuales determinan las probabilidades de salto del átomo[12]. En la figura 15, las líneas onduladas representan la energía como una función de la posición del átomo de hidrógeno a medida que se mueve a través de una serie de posiciones de equilibrio en la red. La amplitud (E_d) de esta línea ondulada es proporcional a la energía de activación, Q.

En la figura 15 las fuerzas empujan al átomo de hidrógeno en una dirección preferencial Estas fuerzas hacen que el átomo salte fácilmente del sitio B al sitio A, más que del B al C. Entonces se dice que el átomo queda atrapado en el sitio A. Las fuerzas de este tipo son las llamadas de difusión. En la figura 15 (b) existe un gradiente del coeficiente de difusión, como ocurre cuando la red está distorsionada, el promedio de altura en los saltos de sitio a sitio y la frecuencia de salto está afectada por consecuencia. En este caso, el salto a A, por ejemplo, se hace fácilmente, ya que la red ha sido abierta por tensión.



(a) Esquema de los pasos necesarios de energía para la difusión de los átomos de hidrógeno a través de la reja.

(b) Fuerza de dirección sobre el átomo.

(c) Trampa de atracción.

(d) Trampa física. D_l, es la dimensión de la reja,

Figura 15.- Esquema de las trampas de hidrógeno.

La tendencia para que una trampa atrape hidrógeno, se relaciona con la energía de la trampa (E_T) y la naturaleza de la misma, la cual toma una de las dos formas siguientes:

- Trampa de atracción: Una región de la red cristalina donde los átomos de hidrógeno están sujetos a fuerzas de empuje, las cuales empujan al átomo hacia el centro de la región (Fig. 15 c).

- Trampa física: Una región de la red cristalina resultando en un sitio más favorable energéticamente para atrapar hidrógeno (Fig. 15 d). Ejemplos de esta son límites de grano de ángulo alto, interfase incoherente matriz/partícula y huecos.

La tenacidad de una trampa de hidrógeno es importante en relación con las fuerzas que actúan en el átomo de hidrógeno. Sus valores relativos determinan el movimiento. Cuando una trampa puramente de atracción se compara con una trampa puramente física, es fácil para un átomo de hidrógeno salir de una trampa de atracción más que de una física para la misma profundidad (E_T). Esto se debe a que se requiere sólo un pequeño incremento en saltos para escapar de una trampa de atracción. De esta manera, la trampa de atracción es más reversible que la trampa física.

Por lo anterior, en cualquier sitio local existe un nivel de equilibrio apropiado de hidrógeno en las diferentes trampas. La cantidad de hidrógeno atrapado está gobernado por las fuerzas discutidas anteriormente, por la concentración de hidrógeno en la red (como función de la presión efectiva de hidrógeno en el ambiente) y por la naturaleza de las trampas.

Permeación de Hidrógeno.

En adición a la difusión a través del metal, la permeación de hidrógeno a través del acero involucra la entrada en una superficie y la salida por otra. La velocidad de permeación, P, a la cual el hidrógeno pasa a través de una placa de espesor L, por unidad de área, se establecerá por la difusión y la diferencia de la concentración de hidrógeno entre la superficie de entrada y la de salida. Así:

$$P = D * \frac{(C_1 - C_2)}{L} \tag{14}$$

donde "L" es el espesor de la placa. Cuando las superficies de entrada y salida están en equilibrio con sus respectivos medios, los valores de C_1 y C_2 son las solubilidades intersticiales de equilibrio respectivas en esas superficies, los valores predichos por $C_H=K(P_{H2})^{1/2}$. Si la superficie de salida se expone a un ambiente que reduce el valor de C_2 a cero, la velocidad de permeación está gobernada por el valor de la difusividad efectiva D^*, y la solubilidad de la red de hidrógeno en la superficie de entrada, C_1.

La difusión de hidrógeno no se inhibe por el atrapamiento a bajas temperaturas después de que se obtuvo la condición de estado estable de la permeación, y las trampas se llenaron con el nivel apropiado para que C_H exista a través de la placa. Bajo estas condiciones, P, está dada por:

$$P = \frac{DC_1}{L} = \frac{DS}{L} \tag{15}$$

donde "S" es la solubilidad.

3.5. FUENTES DE HIDROGENO EN LOS ACEROS PARA CAUSAR DAÑO A BAJA TEMPERATURA.

Las fuentes de hidrógeno en los aceros son muchos, la más común es la liberación de hidrógeno atómico[5] en superficies catódicas del acero.

$$XFe+YH_2O \Leftrightarrow FexO_y+2_yH^+ \quad (16)$$

Esta reacción ocurre siempre que las superficies del acero estén en contacto con ambientes acuosos.

El hidrógeno cargado que acompaña al electrolito y el proceso de corrosión, es de gran importancia para el fabricante y el usuario del acero. Aquí, los átomos de hidrógeno se liberan en superficies catódicas.

$$H^+_{(ac)} + e^- \rightarrow H_{(ads)} \quad (17)$$

El hidrógeno absorbido puede continuar así en el acero o podría recombinarse para formar hidrógeno molecular.

$$2H^+_{(ads)} \rightarrow H_2 \quad (18)$$

La velocidad de absorción del hidrógeno de esta solución acuosa puede ser influenciado grandemente por adsorbatos o catalizadores superficiales e inhibidores, los cuales afectan grandemente la absorción y las reacciones de recombinación. La presencia de catalizadores en el acero promueve la absorción de hidrógeno, ya que ejercen una acción de bloqueo para la recombinación del hidrógeno. Los catalizadores incluyen los elementos: azufre, fósforo, arsénico, selenio, antimonio, telurio y el ion CN^- y algunos de sus componentes. Los inhibidores son generalmente compuestos orgánicos polares que comúnmente bloquean ya sea la absorción del hidrógeno adsorbido o la reacción anódica por la formación de uniones térmico-absorbidas en sitios activos de la superficie.

En algunos casos, la disociación de moléculas de hidrógeno, por sí mismas pueden ser una fuente significativa de hidrógeno, particularmente a altas temperaturas o los átomos de hidrógeno liberados en cualquiera de estos procesos, sin embargo, se disolverá y difundirá en el acero de acuerdo con los comportamientos de solubilidad y difusividad descritos anteriormente.

3.6. CORROSION BAJO ESFUERZOS

Comúnmente se hace una distinción simple entre la corrosión bajo esfuerzos (SCC, Stress Corrosion Cracking) y el daño por hidrógeno (HE, Hydrogen Embritlement): En general, la disolución anódica u oxidación son responsables del SCC, mientras que del HE es causado por absorción catódica de hidrógeno. La reacción de disolución anódica en el acero es:

$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^- \qquad (19)$$

En este modelo de SCC, la propagación está controlada por disolución anódica al frente de la grieta, un proceso que es acelerado haciendo que el

potencial del metal sea más noble mediante corriente anódica impresa o la protección catódica reduce o elimina el SCC, pero no el HE. Una corriente impresa catódica protege contra el SCC, pero el acero que se está protegiendo puede fragilizarse por absorción de hidrógeno catódico.

Después de que en un componente de acero se ha desarrollado una grieta, la situación puede alterarse grandemente por la presencia de ella. Se ha demostrado por varios investigadores que el pH de la grieta puede ser diferente al resto de la solución acuosa que rodea el componente de acero. De esta manera, se nota que aún que las condiciones sean favorables (anódicas) para que ocurra SCC al frente de la grieta, podría existir flujo de hidrógeno en superficies remotas a la grieta y por consecuencia, daño por hidrógeno. Como resultado la imposición de una corriente podría afectar tanto el comportamiento catódico como anódico en los mecanismos complejos.

3.7. ATAQUE POR HIDROGENO A BAJA TEMPERATURA.

El término ataque por hidrógeno a baja temperatura (LTHA, Low Temperature Hydrogen Atack) es sinónimo de daño por hidrógeno y se utiliza para caracterizar cualquiera de los efectos más comunes del hidrógeno en aceros a temperaturas cercanas al ambiente. Estos efectos incluyen pérdida de ductilidad y esfuerzo verdadero a la fractura, pérdida de capacidad de cargas de agrietamiento y agrietamiento retardado.

Mecanismos.

Se han propuesto numerosos mecanismos para explicar el fenómeno de LTHA, reflejando las diferentes formas en las cuales se han observado que el hidrógeno interactúa con los metales en general y con el acero en particular, una excepción en cuanto al mecanismo es el hidruro, el cual no ha sido aceptado plenamente para el caso de hierro o aceros. Todos estos mecanismos han sido explicados y discutidos ampliamente[34-35].

1. Precipitación de hidrógeno gas en defectos internos. La presión desarrollada por esta precipitación se suma a los esfuerzos aplicados y de esta manera disminuye el esfuerzo de fractura. Este mecanismo fue propuesto por Zapffe y Sims[36].

2. Interacción del hidrógeno disuelto para reducir la resistencia cohesiva de la red. Este modelo fue propuesto por Troyano[37] y modificado por Oniani[38].

3. Absorción de hidrógeno para reducir la energía superficial requerida para formar una grieta y reducir el esfuerzo de fractura. Petch[39,40].

4. Absorción de hidrógeno para incrementar el movimiento o generación de dislocaciones o ambos. Propuesto por Beochem[41], difiere en general de los modelos previos, en que se supone que el hidrógeno incrementa localmente la plasticidad antes que fragilizar la red.

5. Formación de una fase rica en hidrógeno, cuyas propiedades mecánicas difieren de la matriz. Este modelo fue generalizado

por Westlake[42] y más que todo está asociado con hidruros, metano, vapor.

6. Asociación del hidrógeno con las dislocaciones, tanto para restringir la movilidad o para proveer acumulación de hidrógeno localizado y de esta manera fragilizar la red. La asociación dislocación-hidrógeno fue propuesta por Bastien y Azou[43] y refinada por Tien Etal[44].

La teoría de trampas de LTHA se utiliza como un contexto para entender la solución a los problemas de hidrógeno en aceros. En algunos aspectos, esta teoría es una síntesis de otras. En resumen, la teoría dice que para que exista daño por hidrógeno, deben de existir defectos y la concentración de hidrógeno en los defectos debe exceder el valor crítico[45].

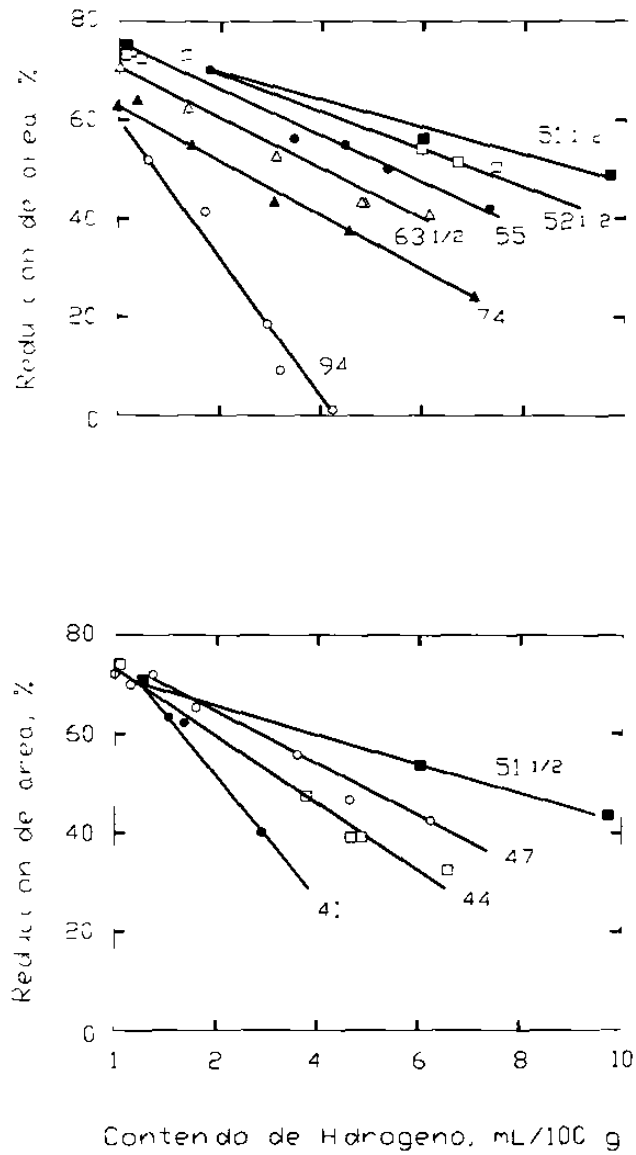
3.8. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LA DUCTILIDAD.

El efecto predominante que tiene el hidrógeno en los aceros, es el de disminuir la ductilidad y el esfuerzo verdadero a la fractura. Este efecto se manifiesta en ensayos de tensión en muestras lisas, como una disminución en la reducción de área y la elongación y en ensayos de tensión en muestras con muesca, se manifiesta como una disminución en la resistencia a la tensión en la muesca.

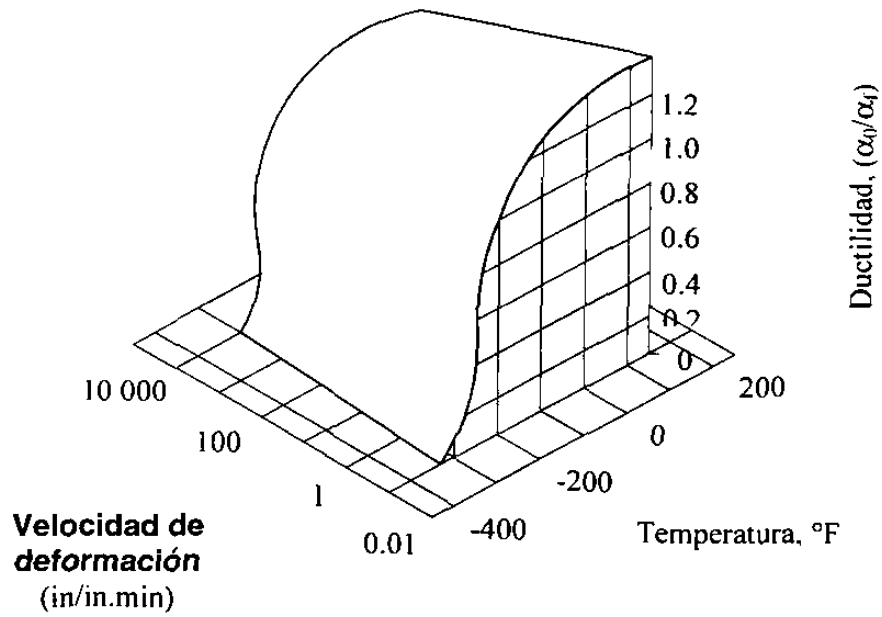
Las figuras 16 y 17 muestran el efecto del hidrógeno en la ductilidad. Los aceros con hidrógeno, característicamente se fracturan después de iniciado el cuello de la probeta, pero a valores menores a los normales.

En adición a los efectos del hidrógeno por si solo, éste también afecta las las propiedades de tensión de acuerdo a la temperatura del ensayo, así como a la velocidad de carga aplicada, la concentración de esfuerzos de la muestra, el nivel de resistencia del acero y la cantidad de trabajado en frío al que se haya sometido la pieza. El efecto más significativo es el del nivel de resistencia. Una cantidad de hidrógeno comparativamente pequeña En aceros de alta resistencia provocará cambios grandes en las propiedades, pero en aceros con bajo nivel de resistencia, el efecto del hidrógeno disminuye.

Este efecto se ilustra en la figura 16. A niveles de resistencia de alrededor de 1450 Mpa, los valores de reducción de área para éstos aceros, son marcadamente disminuidos con pequeñas cantidades de hidrógeno; pero el efecto de una cantidad de hidrógeno dado, la disminución en el esfuerzo máximo de tensión se ve afectado por un recocido progresivo



Figuras 16.- Efecto del contenido de Hidrógeno en la reducción de área para un acero 3Cr-Mo tratado térmicamente a varios niveles de resistencia. Los valores adyacentes a las curvas representan la resistencia a la tensión en tsi, siendo 1 tsi = 2.24ksi = 15.54 Mpa .



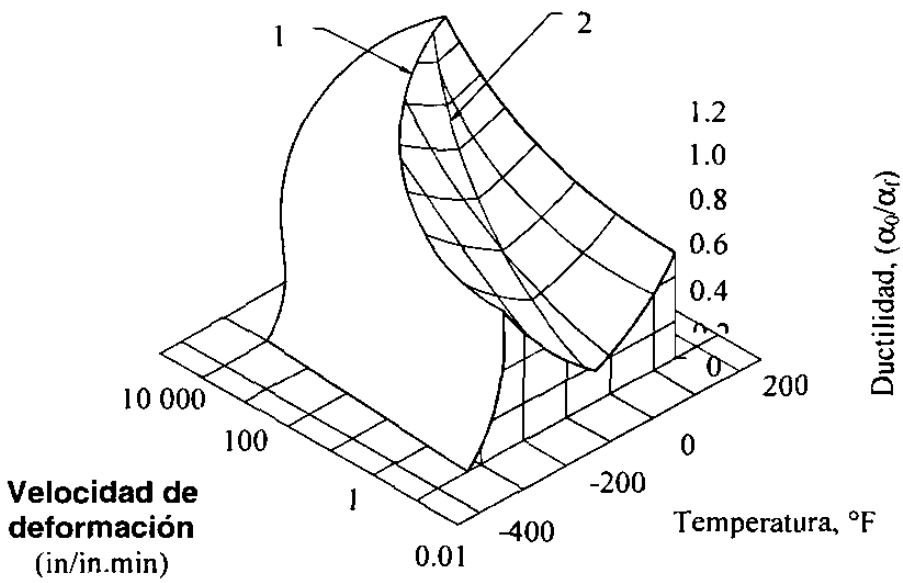


Figura 17.- Ductilidad de un acero SAE 1020 en función de la velocidad de deformación y temperatura. Superior, recocido a 675°C por 168 hrs. *Inferior, Cargado catódicamente a 1A/cm por 1 hora en una solución* al 4% de H_2SO_4, conteniendo fósforo y azufre.

3.9. AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS E HIDRÓGENO.

Cuando un acero que contiene hidrógeno se somete a carga podría fallar a un nivel de esfuerzos que es mucho menor a la resistencia de la tensión normal. Este comportamiento se le nombra agrietamiento por esfuerzos e hidrógeno, falla retardada y falla frágil o bajos esfuerzos. Comúnmente se presenta en aceros en servicio y que contienen hidrógeno o están expuestos a ambientes con hidrógeno, esto representa esencialmente una disminución del esfuerzo de fractura en presencia de hidrógeno.

El término frágil algunas veces utilizado en conexión con el efecto del hidrógeno, es indicativo de un incremento en el clivaje o modo de cuasi-clivaje en la falla, observado en la superficie de fractura. Sin embargo, la reducción de ductilidad podrá manifestarse por un incremento en la fractura intergranular o una disminución aparente en la cantidad de flujo plástico a macroescala[30,50], observando algunas veces un realce plástico local.

- Factores que afectan el HSC.

  - Concentración de hidrógeno
  - Nivel de esfuerzos
  - Composición del metal
  - Proceso de fabricación

3.10. FUNDAMENTOS DE LAS SOLUCIONES AL ATAQUE POR HIDRÓGENO EN LOS ACEROS.

Los mecanismos propuestos para explicar LTHA, y para algunas extensiones HTHA, se presentan sintetizadas en la figura 17. Independientemente de los mecanismos que operan, una grieta se iniciará asistida por hidrógeno cuando $\sigma_T^H \geq \sigma_C^H$, el cual corresponde un valor crítico C_k de la cantidad de hidrógeno C_H que está atrapado en un defecto preexistente[60].

Parámetros

Los parámetros importantes que actúan tanto en C_H como C_K se presentan en la figura 18[60]. Los parámetros que actúan en C_K son de 3 tipos:

- Defectos
- Microestructura
- Propiedades mecánicas

Estos grupos se inter-relacionan y podrían afectarse por la composición química y tratamientos termomecánicos. En el grupo de defectos existen subgrupos y son de acuerdo a los diferentes tipos de defectos que atraparán hidrógeno, cada uno de esos defectos tendrá un valor de C_K que es dependiente de uno o más parámetros del defecto listado en la figura 18. Por ejemplo la distribución y densidad afectarán los átomos intersticiales, sustitucionales o segregados. De igual manera, C_H dependerá de los parámetros que actúan en C_K, pero también de otros parámetros tales como el tiempo y la actividad de hidrógeno externo. La temperatura y los esfuerzos (aplicados o residuales) afectarán tanto a C_H como C_K

0131318

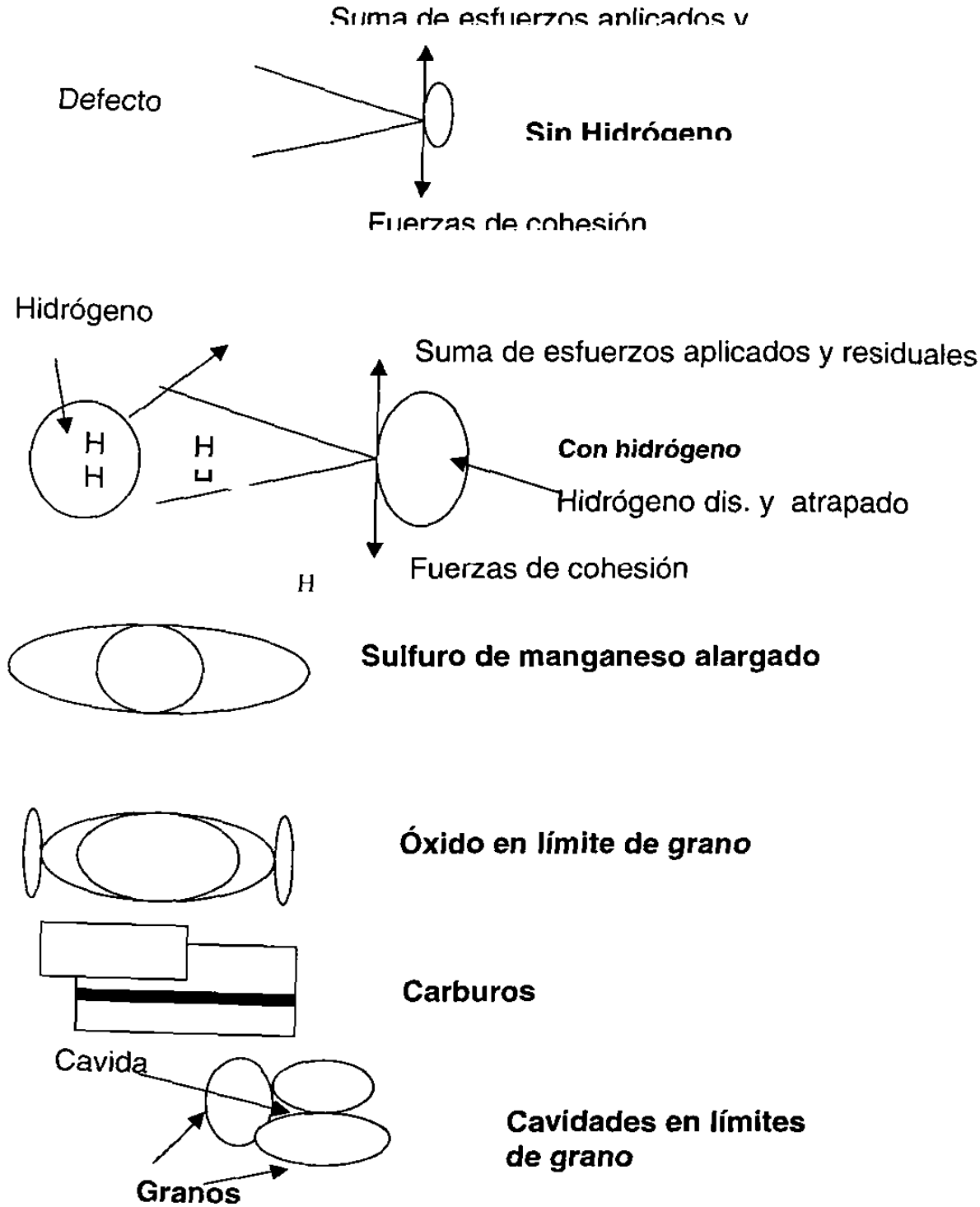


Figura 18.- a) Efecto del hidrógeno en defectos. B) Ejemplos de defectos.

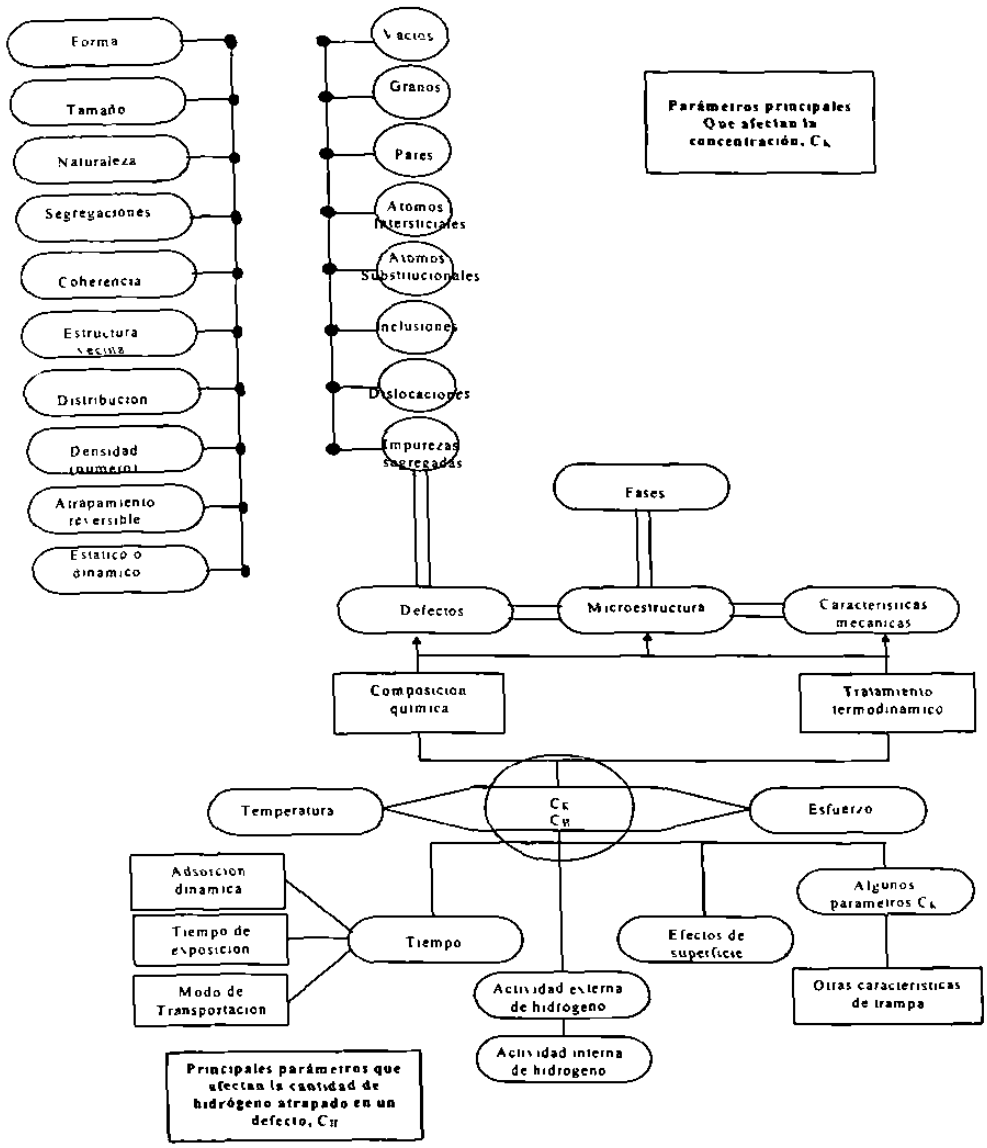


Figura 19.- Parámetros para el grupo de defectos que atraparán Hidrógeno.

Soluciones basadas en disminuir la cantidad de hidrógeno atrapado en los aceros.

Las soluciones basadas en efectos de superficie, se clasifican en dos grupos. (Figura 20).

- Depositación directa de un sólido en la superficie en contacto con hidrógeno.

- Productos de corrosión que actúan como barreras para la entrada del hidrógeno.

El primer tipo de solución involucra recubrir el acero con un sólido (metálico o no metálico) que disminuya la difusividad de hidrógeno. En el caso de un sustrato férrico, los mejores candidatos son aquellos que bajan la difusividad y solubilidad para el hidrógeno.

Otra alternativa es crear trampas superficiales para el hidrógeno, tales como las trampas atómicas (por ejemplo la implantación de iones de titanio)[61]. Otra solución es el aluminizado, el cual es una fuerte trampa para el hidrógeno mediante formación de huecos de Kirkendall[62].

Cuando el hidrógeno está involucrado con productos de corrosión, éstos subsecuentemente actúan como barreras para el hidrógeno. Un caso típico es el ambiente de H_2S, el cual reacciona como:

$$(Fe+elementos\ de\ aleación)+H_2S \rightarrow (Fe+elementos\ de\ aleación)S+H_2 \quad (20)$$

Una solución aquí es adicionar cobre al material, ya que los sulfuros ricos en cobre (Cu_2S) son impermeables al hidrógeno. También, con la adición de elementos nobles como plata, oro o platino al acero[63, 64], podría resultar en el enriquecimiento de las primeras capas, disminuyendo la velocidad de corrosión, así como la difusividad del hidrógeno. La deformación de la superficie por granallado genera esfuerzos compresivos, los cuales reducen la difusividad y la permeabilidad[65].

La ventaja de los recubrimientos y aleaciones superficiales es que las características del acero no se alteran.

Las desventajas incluyen:

- La solución es principalmente limitada a problemas de hidrógeno, no son para fabricación del acero (por segregación de grietas) o fabricación de piezas (soldadas).

- Estas soluciones podrían ser temporales, las aleaciones superficiales pueden dañarse por raspaduras, golpes, etc[61].

- El hidrógeno puede introducirse por tratamientos superficiales (problemas de cadmio electrodepositado).

- Las soluciones son adicionar elementos externos al acero, los cuales pueden alterar sus propiedades.

-

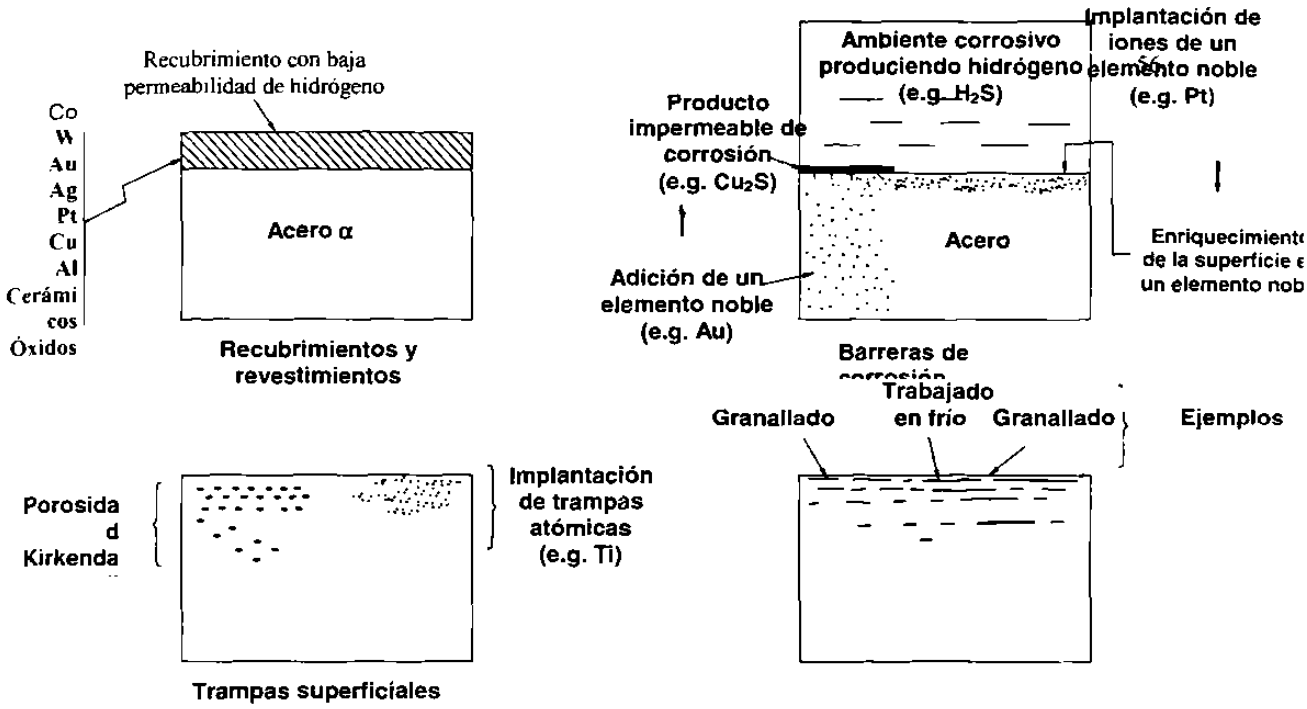


Figura 20.- Efectos de la superficie

- La eficiencia de la barrera puede estar sujeta a muchas variables[64].

- Los tratamientos superficiales deben realizarse cuidadosamente para no introducir heterogeneidades (Ejemplo muescas, celda galvánica, esfuerzos, etc.), ver figura 20.

Soluciones basadas en disminución de la actividad externa del hidrógeno.

Estas soluciones involucran el uso de inhibidores y/o elementos que reducirán la actividad del hidrógeno en el ambiente. Los ambientes que contienen hidrógeno pueden ser líquidos o gases. Las fases gaseosas podrían consistir de hidrógeno puro o de un gas conteniendo moléculas de hidrógeno como H_2S y agua. En el hidrógeno puro gaseoso se ha demostrado que el oxígeno es un inhibidor efectivo para la absorción del hidrógeno[66, 67]; por esto, con el 0.7% en vol. de 0_2, se observa que elimina el crecimiento de grieta en hidrógeno o vapor de agua, debido a la absorción preferencial de oxígeno en la grieta formando una barrera de óxido.

En medios líquidos los inhibidores actuarán en la reacción de recombinación de H^+ (e.d. facilitando la recombinación de H^+ como moléculas de H_2 que pueden burbujear hacia fuera) o prevendrán la formación de las especies H^+ de los compuestos del ambiente. La tabla 1 de algunos ejemplos de inhibidores[68-76].

Los contaminantes (poisons) de recombinación de hidrógeno también actúan como inhibidores, dependiendo del ambiente en el que actúen[77]. Por inhibición de la recombinación de hidrógeno ($2H \rightarrow H_2$) algunos elementos (arsénico, selenio, telurio, azufre, estaño, mercurio, plomo y bismuto), promueven la entrada de hidrógeno al acero, por lo que están estrictamente prohibidos utilizarse en ambientes que contienen iones H^+. Sin embargo, estos mismos elementos también actúan como catalizador de disociación de hidrógeno, inhibición de la reacción reversible $H_2 \rightarrow 2H$, de esta forma, tales elementos en la superficie del acero pueden actuar

como inhibidores (reduciendo la velocidad de producción de átomos de hidrógeno), cuando el ambiente es hidrógeno gaseoso[77].

Ventajas:

- Los inhibidores no son caros y son fáciles de usar

Desventajas:

- La adición de un inhibidor podría traer nuevos problemas, por ejemplo problemas de corrosión cuando se utiliza etilamina[71].

- En muchos casos, los inhibidores funcionan sólo en ataque por hidrógeno a baja temperatura (LTHA).

Soluciones basadas en disminuir la actividad del hidrógeno interno.

Desgasificación en estado sólido es un problema de difusión. Los parámetros importantes incluyen el tamaño de la pieza de acero a desgasificar, tiempo y temperatura de operación y la posibilidad de ciclos de desgasificación (tiempos de permanencia, velocidades de calentamiento y enfriamiento). La desgasificación solamente necesita llevarse a cabo hasta bajar la concentración crítica de hidrógeno correspondiente a los esfuerzos residuales o a las condiciones de esfuerzos aplicados en servicio. Por ejemplo, los esfuerzos aplicados bajo los cuales no existe falla, se incrementan con la disminución de contenido de hidrógeno. Este concepto se presenta en la figura 21, donde la desgasificación debe ser menos de C_3.

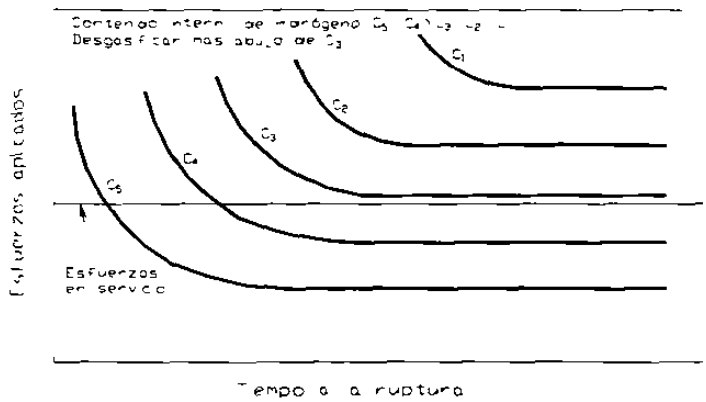


Figura 21.- Niveles de desgasificación para niveles de esfuerzos aplicados en servicio

En un acero dado se presentan diferentes zonas segregadas, dependiendo de la composición química y el proceso de fabricación. Estas zonas son ricas en carbono, manganeso y molibdeno, los cuales disminuyen las temperaturas Ac_1 y Ac_3. Estas regiones son altamente sensitivas para retrasar fallas debido a su microestructura (martensita-bainita). La presencia de inclusiones (como MnS), y los esfuerzos residuales, pueden ser zonas adecuadas para producir problemas de "ojos de pescado" (hojuelas) y segregación de grietas. Estos problemas pueden ser confinados en soldaduras, de tal forma que se puede definir si el daño es agrietamiento pro hidrógeno bajo esfuerzos, o se generó durante el proceso de fabricación ya sea del acero o del producto. Una opción de tratamiento de desgasificación, es eliminando el hidrógeno de éstas regiones. Dependiendo de la temperatura, un número de escenarios podría desarrollar:

- La temperatura de desgasificación es tal que, la matriz y las zonas segregadas son hierro α; en este caso, la difusividad es alta y la solubilidad baja.
- La temperatura de desagasificación es tal que, la matriz es hierro α, mientras que las zonas segregadas son hierro γ. En este caso, el hidrógeno de la matriz, cerca de la superficie, se eliminará en forma de gas, pero el hidrógeno en la matriz cerca de las zonas segregadas, podría penetrar a ella.
- Tanto la matriz como las zonas segregadas son hierro γ. En este caso, el hidrógeno saldrá de la matriz y de las zonas segregadas, pero muy lentamente.

Soluciones basadas en incrementar la concentración crítica para la iniciación de la grieta o propagación.

Los parámetros que afectan la concentración crítica, C_K de un defecto dado, están relacionados directamente por el defecto en sí o por su ambiente (microestructura, características mecánicas).

Inclusiones

Los parámetros importantes actuando en la concentración crítica de inclusiones y partículas incluyen forma, tamaño, segregación, coherencia, estructura vecina, distribución, densidad y reversibilidad de atrapamiento.

- La forma de una inclusión o partícula es un factor importante en el problema de HIC en aceros en ambiente amargo. La forma influenciará el desarrollo de la presión final de hidrógeno en la interface[100], el sistema de esfuerzos que la rodea[101, 102] y la difusión del hidrógeno a través de la partícula[103]. Todos los datos disponibles indican los efectos adversos de las formas elongadas:

La presión es mayor[100] y tiene más esfuerzos de tensión[101, 102]. Por esto, se prefiere la forma esférica. La forma esférica puede *obtenerse por*:

Adición de calcio o tierras raras (figura 22)
Reducción del tamaño de inclusiones
Tratamientos termomecánicos apropiados.

- Tamaño.

La reducción del tamaño de inclusiones de MnS puede llevarse a cabo por diferentes métodos. Uno de ellos consiste en reducir el contenido de azufre, debajo de 0.002% de S, las inclusiones de MnS son muy pequeñas y mucho menos elongadas.

Una inclusión ya se de óxido o de sulfuro de manganeso, así como una partícula grande de Fe_3C, *será dañino siempre que no sea redondo*, debido a la gran probabilidad de que esté en una zona de C_K alta en el acero (figura 23).

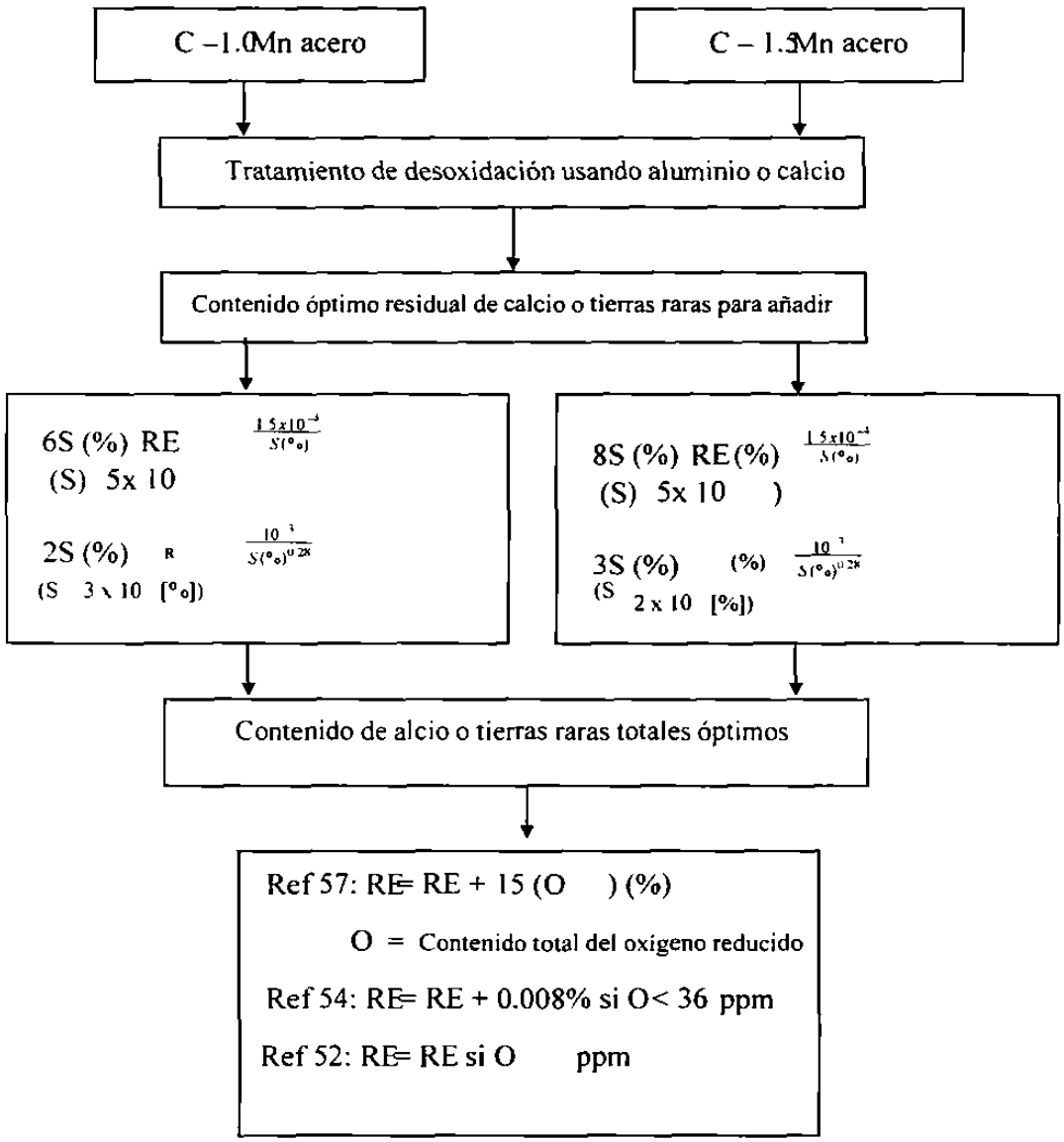


Figura 22 Ejemplo de tratamiento característico de Ca-TR.

Tabla 1 Ejemplos de inhibidores.

Ambiente	Inhibidor	Cantidad	Acción	Ref
0.1 NH_2SO_4	**Valero-nitrilo** **Benzonitrudo** **Naftonitrudo**	**0.1 M** **10^{-2} M** **10^{-2} M**	**Disminución de permeabilidad por un factor de 1, 10 y 5, respectivamente**	**11**
Solucion NACE (H_2S- agua saturada + 5% NaCl + 0.5 % acido acetico	Componentes orgánicos del nitrogeno: ♦ Imidazolinas sustituidas ♦ Sales de piridio cuaternario ♦ Sales de amonio ♦ Etileno diaminas sustituidas ♦ Aminas alifáticas	**1-100 ppm**	**Adsorción preferencial de los átomos de hidrógeno** **Disminución de la corrosión por un factor de 100**	**12**
	Compuestos orgánicos de oxigeno	**1-100 ppm**	**Disminución de la corrosión por un factor de 10**	
Ambientes amargos	**Óxido de fierro esponjoso (Ferrita)**	**Aspersión en la herramienta de perforación**	**Eliminación de H_2S dependiendo de la concentración del mismo**	**13**
	Fosfatos y aminas orgánicas	**Varios %**	**.....**	**14,15**
Agua de Vapor	**Sales de amonio cuaternario + compuestos inorgánicos (dicromato de sodio, nitrato de sodio, borato de sodio)**	**.....**	**Formación de una película pasiva, ajusta P_H fija y recombina en hidrógeno. Crecimiento de grieta retardada por un factor de 4**	**16**
Solucion de 3% NaCl	**Nitrito de sodio** **Fosfato de sodio** **Silicato de sodio** **Clorato de potasio** **Cromato de potasio**	**10^{-3} M**		**17**
0 N H_2SO_4	**Tiosemicarbacida**	**10^{-1}** **10^{-4} mil/L**	**Reduce la absorción de hidrógeno por un factor de dos**	**19**
Hidrogeno Gaseoso	**Compuesto orgánicos gaseosos:** ♦ **Etano-etileno** **Compuestos orgánicos líquidos:** ♦ **Hidrógeno burbujeado**	**5.3-5.5 %**	**Reduce la permeación del hidrógeno por un factor de 10**	**19**

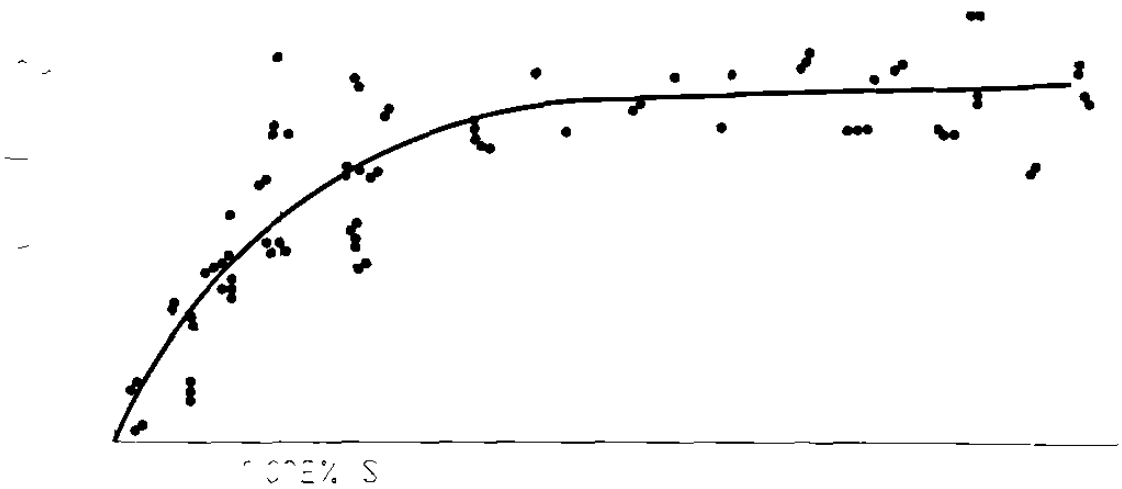


Figura 23.- Influencia del contenido de azufre del acero en forma de MnS

- Densidad.

Las inclusiones tales como sulfuros y óxidos de manganeso son sitios de nucleación de grietas; pero reduciendo su densidad tanto como sea posible, hasta lograr una solución "perfecta". De esta manera, será difícil para las grietas inducidas por hidrógeno, propagar de una inclusión a otra, como en el agrietamiento escalonado. Sin embargo esto se cumple solo para un nivel crítico de densidad de inclusiones abajo del cual no se detecta disminución de la densidad del agrietamiento. Figura 24.

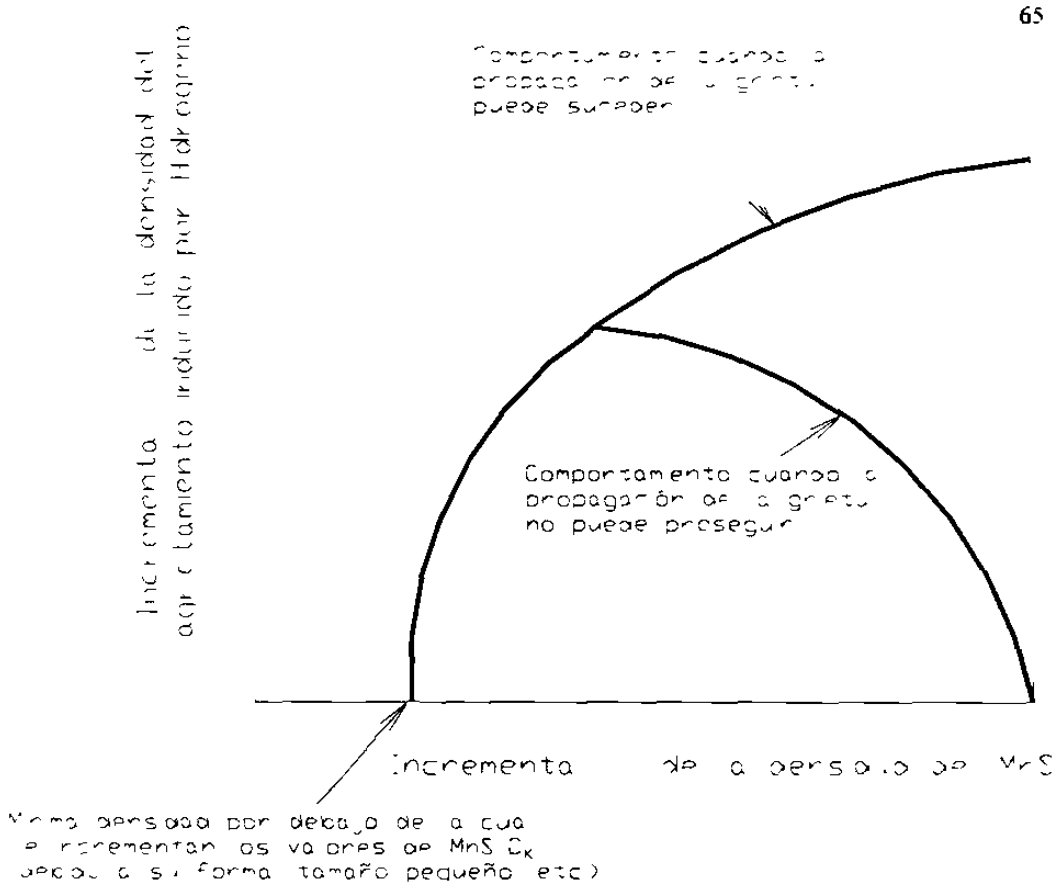


Figura 24.- Relación entre la densidad del HIC y la densidad del MnS

Distribución

Debe evitarse la distribución heterogénea de inclusiones o partículas que son trampas efectivas de hidrógeno, ya que esto puede generar altas concentraciones locales de hidrógeno y una rápida propagación de grieta.

Granos:

- Tamaño y Densidad.

  En el caso de los granos, el tamaño y la densidad tienen efecto en el comportamiento del hidrógeno. Un tamaño de grano pequeño genera una alta densidad de granos. Dado que los límites de grano son trampas de hidrógeno, cuando se disminuye el tamaño de grano, se incrementa la superficie de los límites de granos, i.e. la densidad de trampas de hidrógeno.

- Segregación.

  La segregación, es causada por impurezas, que pueden, preferentemente, acumularse a los límites de grano, y disminuir la resistencia cohesiva. Una disminución en la resistencia cohesiva del límite de grano, resultará en una disminución del valor de Ck, esto es favorecerá el agrietamiento intergranular por hidrógeno (con o sin aplicación de esfuerzos).

Microestructura

La microestructura del acero es la principal variable que afecta el comportamiento de la difusión de hidrógeno a través de él, además de inclusiones y defectos de red, el tipo de fase juega un papel primordial, como se muestra en la figura 25.

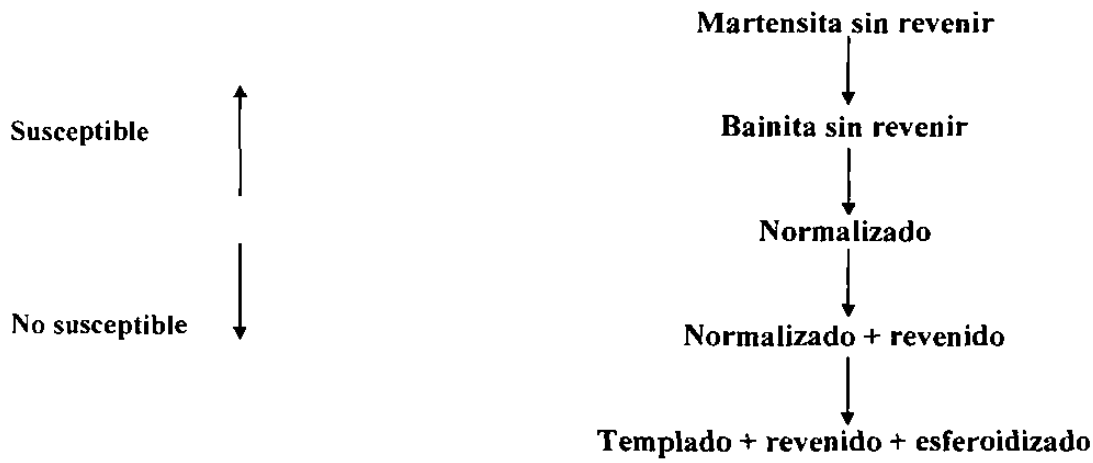


Figura 25.- Relación de susceptibilidad al daño por hidrógeno, dependiendo del tipo de tratamiento térmico y microestructura.

3.11 OBTENCIÓN DE ACEROS RESISTENTES AL HIC[3].

El mecanismo de agrietamiento por hidrógeno en tuberías de conducción de gas amargo de alta y baja resistencia consiste en la descomposición del H_2S al tener contacto con la superficie del acero, generando hidrógeno atómico, el cual difunde a través del acero y se convierte en hidrógeno molecular; los sitios preferenciales para llevar a cabo este mecanismo son

discontinuidades tales como inclusiones de sulfuro de manganeso alargadas o zonas segregadas, formando zonas de presión alta, lo cual deforma el material.

El ultimo paso es la vinculación entre grietas en forma escalonada a causa de la alta presión existente en estas zonas.

Día a día, los tecnólogos y científicos en materiales estudian la forma de desarrollar nuevas tecnologías, para la obtención de aceros resistentes al HIC. Una de las características más importantes con la que un acero debe de cumplir para ser resistente al HIC es el de la limpieza, es decir que no debe de contener compuestos no metálicos (inclusiones) en su interior, tales como óxidos y sulfuros, principalmente de manganeso.

Las inclusiones de sulfuro de manganeso juegan un papel muy importante en la susceptibilidad de los aceros al HIC, éstas pueden presentarse en forma alargada, como se explicó anteriormente, siendo sitios preferenciales para atrapar el hidrógeno atómico. Sin embargo, las inclusiones de sulfuro de manganeso no son dañinas para el material si se encuentran globulizadas (esféricas), por lo que los fabricantes de estos aceros tratan en lo más posible de obtener aceros libres de inclusiones o, si contiene algunas, que estén globulizadas.

Para lograr que las inclusiones de sulfuro de manganeso se encuentren globulizadas, la fabricación del acero se lleva a cabo en hornos eléctricos y con adiciones de calcio, en forma de carburo. Así mismo, se controla la solidificación del metal para evitar segregaciones (acumulación de un producto en alguna zona especifica de la pieza) de fases frágiles, las cuales son sitios de atrapamiento de hidrógeno.

3.12. EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE LOS ACEROS AL HIC.

Para determinar si un acero en particular es susceptible o no al HIC, se realizan una serie de análisis y ensayos en laboratorio. Estos ensayos son la caracterización completa del material mediante análisis químico, metalográfico, ensayo de dureza y ensayo de tensión, posteriormente se lleva a cabo una evaluación específica para medir la susceptibilidad del acero al HIC, mediante una la norma NACE TM-0284-87.

Se realizan análisis metalográficos antes del ensayo de HIC para evaluar el nivel de inclusiones, globulización de inclusiones de sulfuro de manganeso y microestructura, así como análisis químico y ensayos mecánicos a cada una de las muestras.

Los cupones son expuestos bajo las siguientes condiciones:

pH de la solución:	4.8 - 5.2
Temperatura:	24°C ± 2
Tiempo de exposición:	96 hrs.
Concentración de H_2S:	2500 - 3000 ppm
Presión:	ambiente

La medición de grietas se realiza en los planos transversales de la dirección de laminado, para obtener los índices de susceptibilidad al agrietamiento, longitudinal y transversal de acuerdo a las ecuaciones:

Índice de sencibilidad al agrietamiento (CSR) = $\Sigma a^*b/(w^*t)$ X 100

Índice de agrietamiento longitudinal (CLR) = $\Sigma a/w$ X100

Índice de agrietamiento por transversal (CTR) = $\Sigma b/t$ X100

Donde:

a = Longitud de la grieta
b = Espesor de la grieta
w = Ancho de la muestra
t = Largo de la muestra

3.13. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE MEDICIÓN DEL FLUJO Y PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.

Monitoreo de Flujo de Hidrógeno

El flujo de hidrógeno tiene tres componentes:

- Producción de hidrógeno
- Eficiencia de la carga
- Difusión vs temperatura y microestructura

Existen dos tipos de monitoreo de hidrógeno:

Monitoreo Cualitativo Determinar la severidad del medio por la identificación de cambios en condiciones de operación.

Monitoreo Cuantitativo Determinar la severidad del ambiente, influencia de las condiciones de operación, del sistema y de los tratamientos químicos en el mismo, y por ende, la severidad el agrietamiento.

Métodos de Monitoreo de Flujo de Hidrógeno

Métodos Intrusivos La probeta penetra en la pared del equipo y el elemento de monitoreo debe estar en contacto con el medio. Se utilizan probetas tipo "dedo".
El flujo se mide sobre la base del aumento de presión de la probeta insertada, la superficie expuesta y el volumen interno de la probeta.

Métodos No Intrusivos Utilizan una celda externa para monitorear la velocidad de salida de hidrógeno de la superficie externa de la pared del recipiente o tubería.

Tipos de Probetas No Intrusivas:

- Celdas Patch o Barnacle
- Placas Delgadas con medidores de presión
- Zonas soldadas equipadas con medidores de presión
- Celdas electroquímicas para estado sólido

3.14. MECÁNICA DE FRACTURA.

Una de las técnicas utilizadas para la evaluación de fracturas por hidrógeno, es la mecánica de fractura. Esta técnica proporciona una gran cantidad de datos, que son de utilidad para las aplicaciones reales, siendo, entre otras: Mecanismo de fractura y crecimiento de grieta, dinámica y arresto de grieta, tenacidad de fractura en el plano de esfuerzos, fractura elástica plástica, propagación de grieta por fatiga, resistencia de fractura de materiales, tolerancia de daño y límite de seguridad, determinación del factor de intensidad de esfuerzos, entre otros.

Una grieta en una estructura[119].

Considere una estructura en la cual se ha desarrollado una grieta. Debido a la aplicación de cargas repetidas, o debido a la combinación de cargas y ataques de corrosión ambientales, la grieta crecerá a medida que avanza el tiempo. La grieta se alargará y crecerá la concentración de esfuerzos inducidos por esto. Esto implica, que la velocidad de crecimiento de la grieta, se incrementa con el tiempo. La propagación de la grieta en función del tiempo, puede representarse por la curva de la figura 26a. Debido a la presencia de la grieta, la resistencia de la estructura disminuye. La resistencia residual de la estructura disminuye progresivamente a medida que se incrementa el tamaño de la grieta, como se presenta en el diagrama de la figura 26b.

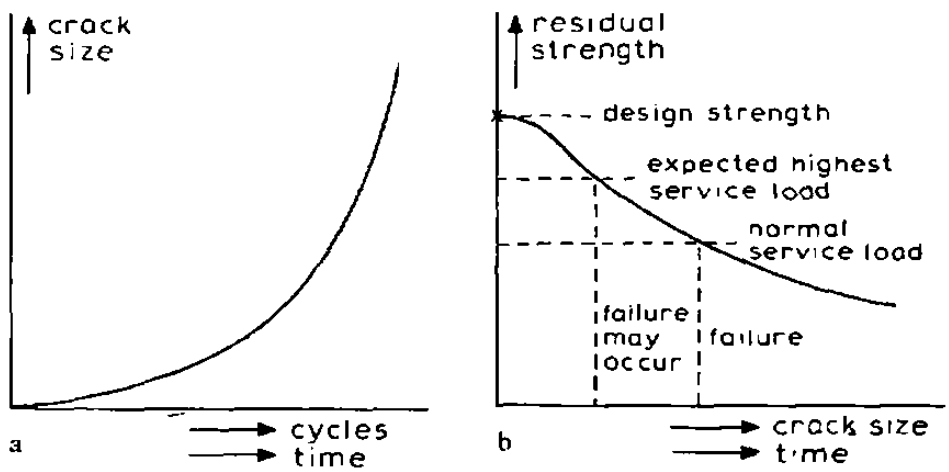


Figura 26.- a).- Curva de crecimiento de grieta; b).- Curva de resistencia residual.

Después de cierto tiempo, la resistencia residual he disminuido a tal grado, que la estructura es susceptible a provocar un accidente con cierto nivel de cargas altas. Si tales cargas no aparecen, la grieta seguirá creciendo, hasta que la resistencia residual es tan baja, que la fractura ocurre a cargas normales de operación. Muchas estructuras son diseñadas con un nivel de esfuerzos de carga suficientemente alto para iniciar grietas, particularmente cuando existen defectos en la estructura como ralladuras, marcas de herramienta o esfuerzos residuales. El diseñador tiene que anticipar esta posibilidad de agrietamiento, y consecuentemente tiene que aceptar un cierto riesgo a que la estructura fallará, lo que implica que la estructura tendrá un tiempo de vida límite; por supuesto que la probabilidad de falla debe estar en un valor lo aceptablemente bajo durante el tiempo que este en servicio. Con el propósito de aumentar la seguridad, debe de predecirse la velocidad de crecimiento de la grieta, y que tan rápido disminuirá la resistencia residual. Estas predicciones, y los métodos de realizarlas son los objetivos de la mecánica de fractura.

Con respecto a la figura 26, la mecánica de fractura debe de ser capaz de contestar las preguntas siguientes:

a) ¿Cuáles son los esfuerzos residuales en función del tamaño de grieta?
b) ¿Cuál es el tamaño de grieta crítico?
c) ¿Cuánto tiempo se lleva una grieta en crecer hasta su tamaño crítico?
d) ¿Cuál es el tamaño permisible de un defecto pre-existente, al momento de que la estructura inicia su servicio?
e) ¿Con qué frecuencia debe inspeccionarse la estructura, para detectar grietas?

La mecánica de fractura responde satisfactoriamente estas preguntas. Como se muestra en la figura 27, se involucran varias disciplinas en el procedimiento del diseño de mecánica de fractura.

La mecánica aplicada provee el campo de esfuerzos de la grieta, así como las deformaciones elásticas y plásticas en las zonas cercanas a la grieta. Las predicciones pueden hacerse con resistencia a la fractura, y pueden verificarse experimentalmente. La ciencia de los materiales contempla los procesos de fractura en la escala atómica y dislocaciones. Para una mejor comprensión de estos procesos, se deben obtener los criterios que gobiernan el crecimiento y la fractura. Estos criterios son utilizados para predecir el comportamiento de una grieta en un campo de esfuerzo-deformación dado. Un entendimiento del proceso de la mecánica de fractura, también puede proveer de los parámetros importantes del material, para la resistencia a la fractura.

Con el propósito de obtener un uso satisfactorio de la mecánica de fractura en aplicaciones de ingeniería, es esencial tener un conocimiento total del campo de especialidades marcado en la figura 27.

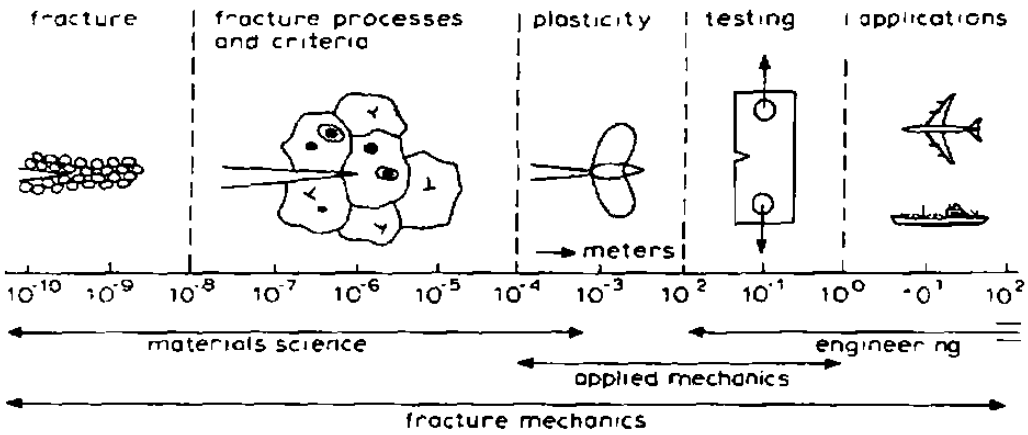


Figura 27.- Los campos de acción de la mecánica de fractura.

Tipos de esfuerzos para diferentes grietas.

Una grieta en un sólido puede realizarse por tres diferentes modos de aplicación de esfuerzos, como se ilustra en la figura 28. Los esfuerzos normales pueden darse en el modo "abierto" o modo I de carga. Los desplazamientos de las superficies de las grietas son perpendiculares al plano de la misma. En el modo II se caracteriza por que los desplazamientos de las superficies de las grietas están en el plano de la misma, y son perpendiculares a la dirección del frente de la grieta. En el modo "tearing" o modo III es causado por un esfuerzo de corte fuera del plano. El desplazamiento de las superficies de las grietas son en el plano de la misma, y paralelos a la dirección de la esquina de la grieta.

La superposición de estos tres modos describe el caso general de carga. El modo I es técnicamente el más importante.

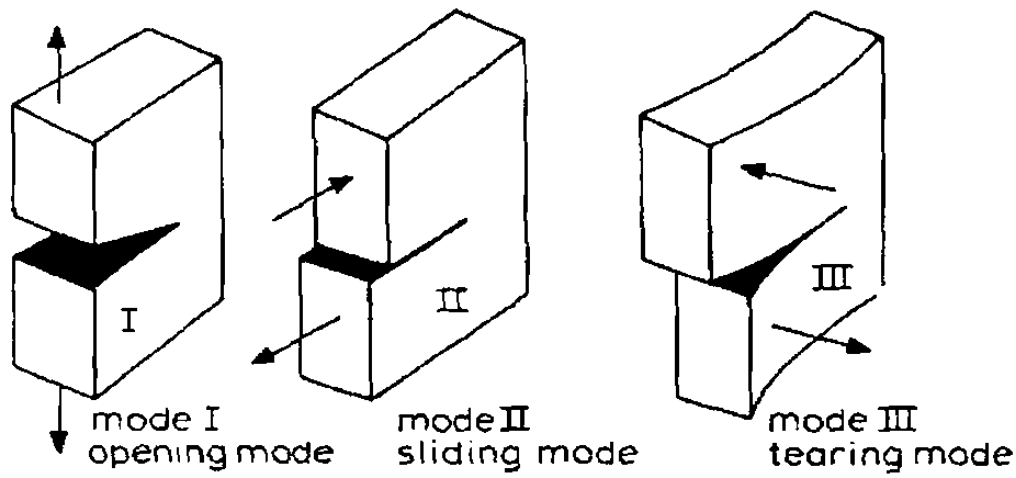


Figura 28.- Los tres modos de carga.

Los esfuerzos elásticos en el modo I pueden calcularse de varias formas. Considérese una grieta de un tamaño arbitrario a, en un cuerpo de tamaño y forma arbitrarios, cargado por un modo arbitrario I. En las coordenadas del sistema de la figura 29, los esfuerzos del plano de las grietas siempre se expresan como:

$$\sigma_{ij} = [K_I/\sqrt{(2\pi r)}]f_{ij}(\theta) \qquad (21)$$

donde σ_{ij} son los esfuerzos que actúan en un elemento dxdy del material a una distancia r desde el extremo la grieta y a un ángulo θ del plano de la grieta, y $f_{ij}(\theta)$ se conocen como las funciones de θ. El factor K_I esta aun sin determinar, ya que el cuerpo y la carga son arbitrarios; sin embargo, al conocer el campo de esfuerzos del extremo de la grieta, se conocerá K_I. Dado que K_I describe todos los esfuerzos del extremo dela grieta, es un parámetro importante, llamado el factor de intensidad de esfuerzos. El subíndice I indica

el modo I. Una solución similar se obtiene para los otros métodos con los factores de intensidad de esfuerzos K_{II} y K_{III}, pero con diferentes funciones θ.

Si la ecuación 21 aplica para un cuerpo arbitrario, entonces también aplica para una placa infinita sujeta a tensión uniforme, con una grieta central 2a. Aún que el tamaño de la grieta puede ser llamada a, la convención estándar es definir una grieta con un extremo como a, y una grieta con dos extremos, es 2 a; por lo que todas las ecuaciones siguientes se basarán en esta convención.

Aplicando lo ecuación 21 se puede apreciar que los términos de la ecuación tienen unidades de esfuerzo; naturalmente, las funciones de θ son adimensionales y, de esta manera $K/\sqrt{(2\pi r)}$ debe tener las unidades de esfuerzo, o K_I debe tener las unidades de esfuerzos por la raiz cuadrada de una longitud. El único esfuerzo definido en el problema son los esfuerzos remotos σ, y la única longitud definida en el problema es a. Consecuentemente, el factor de intensidad de esfuerzos es:

$$K_I = \beta\sigma\sqrt{a} \qquad (22)$$

El análisis dimensional no cuenta para factores adimensionales, y de esta manera el factor adimensional β tiene que incluirse en la ecuación 22. pero $\beta = \sqrt{\pi}$, por lo que de esta manera:

$$K_I = \sigma\sqrt{(\pi a)} \qquad (23)$$

El inicio de las grietas puede ser por varias formas y pueden iniciar y crecer a bajos esfuerzos, como en la corrosión bajo esfuerzos. Un ambiente de metal líquido puede causar agrietamiento en esfuerzos cercanos a cero; y un ambiente corrosivo, que normalmente no ataca al metal, puede causar

agrietamiento bajo la asistencia de esfuerzos mecánicos. Muchas teorías han trato de explicar la corrosión bajo esfuerzos, pero aún este mecanismo esta lejos de ser comprendido por completo en particular, el papel de los esfuerzos mecánicos es difícil de comprender. Se antoja inconcebible que una teoría sencilla, aplique para diferentes mecanismos, que operan en diferentes condiciones y para diferentes materiales. Con este punto de vista, el mecanismo de corrosión bajo esfuerzos está limitado, en la mecánica de fractura, como un mecanismo de agrietamiento. En muchos materiales, las grietas de la corrosión bajo esfuerzos, son intergranulares, las cuales pueden deberse a las diferencias de potencial entre el límite de grano y el interior del mismo, como resultado de una segregación de soluto. Alternativamente, podría atribuirse a la presencia de partículas de segundas fases precipitadas en los límites de grano.

En la figura 30 se muestra la apariencia típica de una superficie de fractura de corrosión bajo esfuerzos. La figura 31 muestra dos superficies de fractura, de diferentes medios agresivos. Esta figura es un poco engañosa, ya que sugiere que el medio corrosivo determina las características de las caras de los granos, siendo que durante la corrosión bajo esfuerzos, ni las caras de los granos, ni los precipitados de segundas fases en los límites de grano son severamente afectados; sin embargo, en un medio de agua con sal, genera que las caras de los granos sean más planas, además que penetra a través de los límites de grano. Por esto, las observaciones no pueden ser generalizadas. Las diferencias en las caras de los granos generalmente se detectan en la misma superficie de fractura.

Esta opinión es concurrente con el ambiente de hidrógeno que se produce durante la corrosión y en algunos casos puede ser causa de corrosión bajo esfuerzos. La presencia de hidrógeno en los aceros puede causar agrietamiento, aún durante su procesamiento. El hidrógeno también puede causar agrietamiento en aceros de alta resistencia después de un periodo

considerable de carga sustancial (fatiga estática). Este agrietamiento inducido por hidrógeno puede ocurrir cuando el material tiene solo algunas ppm del gas, y no se detectan pérdidas de propiedades de tensión a corto plazo. El pequeño átomo de hidrógeno puede difundir muy rápidamente y concentrarse en regiones de altos esfuerzos triaxiales, es decir, en la región frontal de la grieta. La concentración de hidrógeno también puede causar altos esfuerzos que ayudan a la propagación de la grieta. El agrietamiento por hidrógeno generalmente es intergranular, similar al de la corrosión bajo esfuerzos.

Gracias a las técnicas de la mecánica de fractura, es posible de terminar los factores de intensidad de esfuerzos, en medios agresivos, como por ejemplo K_{ISSC}.

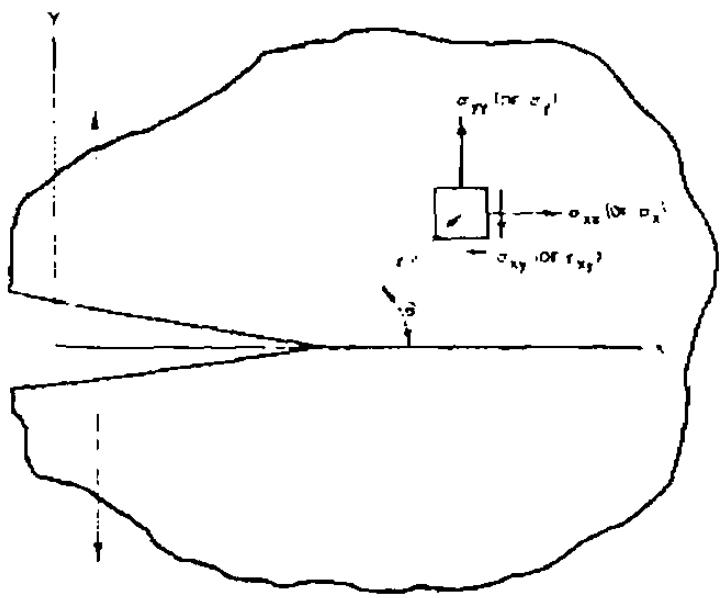


Figura 29.- Esfuerzos en una fractura sobre un cuerpo arbitrario.

Figura 30.- Superficie de fractura intergranular por corrosión bajo esfuerzos, en una aleación de Aluminio 7079 (Cortesía de Van Leeuwen).

Figura 31.- Corrosión bajo esfuerzos de una aleación de aluminio 7079 en agua con sal (izquierda) y en aire húmedo (derecha) (Cortesía de Hartman).

3.15. INVESTIGACIONES REALIZADAS.

Dado que el tema de la permeación de hidrógeno es relativamente nuevo, se han presentado pocos trabajos al respecto.

Por orden cronológico, a partir de 1980, uno de los primeros reportes sobre la permeación de hidrógeno, fue la de Ikeda[121] y colaboradores, en donde presentan la influencia de las condiciones metalúrgicas y ambientales, en el HIC de tuberías de acero. Ellos utilizaron aceros al carbono con contenidos de 0.05, 0.10 y 0.15% C. Realizaron el ensayo de HIC de acuerdo al estándar NACE TM 0284.

Reportan que midieron C_0 mediante un método de inmersión de las probetas en la solución, y encapsulaban el hidrógeno en glicerina durante 72 horas a 45°C, posteriormente evaluaban la muestra mediante ultrasonido para verificar la existencia del HIC.

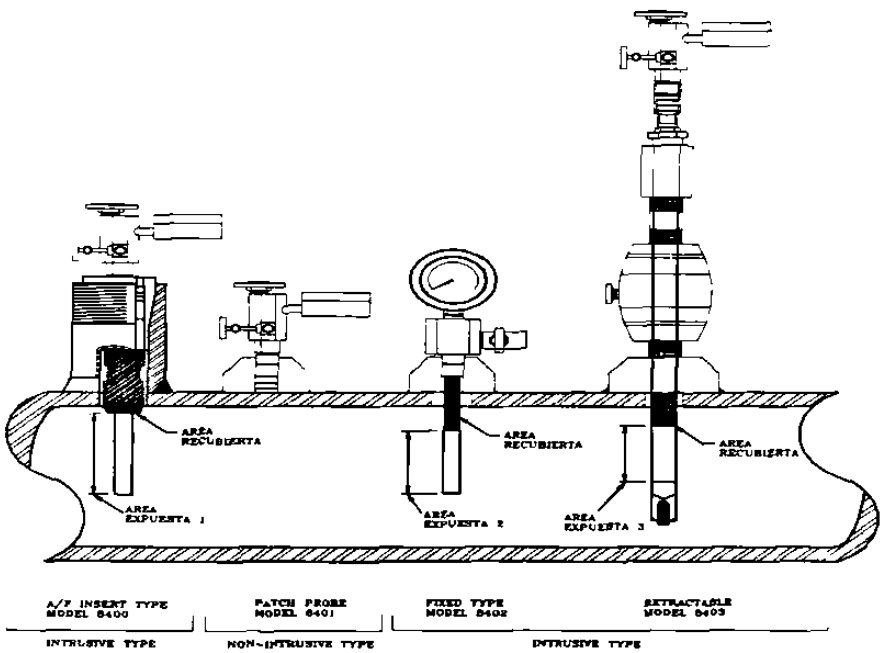


Figura 32.- Técnicas de Monitoreo Intrusivas y No Intrusivas

En este trabajo se indica que la adición de Cu por arriba del 1.0% en peso es efectivo en la prevención de hidrógeno a valores de pH relativamente altos, indicando que el efecto es crítico a pH superiores a 4.0. Así mismo, indican que la adición de Co de más del 1.0% en peso, o Co mas Cu, es efectivo en la reducción de absorción de hidrógeno a pH bajo. El efecto es crítico a pH de 3.0 a 3.5 en solución estándar de NACE. Explican este comportamiento por la formación de una película protectora de Cu y/o Co durante el proceso de corrosión.

En cuanto a otros elementos aleantes, el Se, Te y algunos otros de este tipo generan que el acero absorba más hidrógeno que en aceros convencionales a las mismas velocidades de corrosión.

Yoshino y sus colaboradores[122] presentaron un trabajo en 1983, en donde reporte la influencia metalúrgica en la absorción de hidrógeno en aceros que se encuentran en contacto con un ambiente de H_2S.

Este autor reporta que realizó la medida de hidrógeno absorbido, mediante inmersión de las probetas, previamente ensayadas, en una bureta con mercurio para medir el hidrógeno absorbido. Indicó que la captación de hidrógeno por los aceros que se corroen en soluciones ácidas de H_2S, varía significativamente con la microestructura y la composición química. Estos cambios están muy relacionados con los procesos de endurecimiento por precitación de segundas fases, es decir, que la captación de hidrógeno fue beneficiada por la precipitación de los carburos Mo_2C y $(Fe,Cr)_7C_3$. La precipitación de estas fases genera sitios de atrapamiento de hidrógeno en la interfase del carburo, y se incrementa la cantidad absorbida de éste. El carburo $(Fe,Cr)_7C_3$ mostró una mayor energía de enlace con el hidrógeno, que el carburo Mo_2C. El contenido de hidrógeno captado se incrementa con el

contenido de Cr hasta un nivel de cerca del 17% en donde no mostró un cambio significativo.

En 1991 Hay[123] reportó un trabajo sobre la correlación de los medios de ensayo de HIC en laboratorio con medios de gas amargo en campo utilizando medidas de permeación de hidrógeno en aceros al carbono con pequeñas adiciones de Cu, Ni y Cr, utilizando soluciones de H_2S y CO_2.

El método utilizado fue con carga galvonostática en solución de ácido sulfúrico con pH de 2, con densidad de corriente de carga entre 0.13 y 13 $\mu A/cm^2$. El método para calcular los parámetros de difusión se basaron en la corriente de permeación transitoria a tiempos de exposición cortos (t_1,t_2) de acuerdo a la fórmula:

$$I(t_1)/I(t_2) = (t_2/t_1)^{0.5} \exp(-L/(4d) * (1/t_1 - 1/t_2)) \quad (24)$$

De sus estudios observó que la concentración superficial de átomos de hidrógeno que difunden se incrementa durante los primeros días del arranque de la líneas y que al pasar el tiempo eventualmente se reduce este valor.

Para la determinación de los parámetros de difusión, el estándar ASTM G148[125] también indica un tipo de cálculo en función del tiempo (t_{lag}), al cual $J(t)/J_{ss}$ = 0 63, el tiempo de inflección (t_b) o el método de la pendiente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$D_{eff} = L^2/(6t_{lag}) \quad (25)$$

$$D_{eff} = L^2/(15.3t_b) \quad (26)$$

En 1994 se reportaron trabajos de la aplicación de sensores para monitoreo de hidrógeno en aceros, específicamente, Morris y sus colaboradores[126] utilizaron dos sensores amperométricos y un sensor potenciométrico para este monitoreo en aceros en contacto solución saturada de H_2S a temperatura ambiente. Ambos sensores tuvieron respuesta al hidrógeno en el acero.

El coeficiente de difusión aparente, en el caso en que se utilizaron los sensores amperométricos, fue de $(0.53 \pm 0.034) \times 10^{-6}$ cm^2/s a temperatura ambiente y se mostró independiente de la concentración de hidrógeno. En el caso de los sensores potenciométricos el coeficiente de difusión aparente fue de $(0.32 \pm 0.08) \times 10^{-6}$ cm^2/s.

Además, observaron el efecto del pH en el coeficiente de difusión efectiva, obteniendo los resultados de la Tabla 2.

Tabla 2.- Dependencia del coeficiente de difusión aparente (D_{app}) con el pH de la solución corrosiva[125]

pH de la solución	D_{app} (10^{-6} cm^2/s)
1.1	0.45
2.8	0.32
2.8	0.39
3.5	0.33
4.3	0.19
5.3	0.16
5.4	0.23

En el mismo año de 1994 se publicó un trabajo en donde se indica la necesidad de recubrir las muestras que se someterán al ensayo de permeación de hidrógeno, con pintura de paladio. Este trabajo lo publicó Manolatos y sus colaboradoresl[127], en donde realizaron experimentación de los parámetros de difusión de hidrógeno en hierro. Ellos mostraron que la oxidación del hidrógeno ocurre más fácilmente en una superficie de paladio que en la del hierro, dado que se lleva cabo más rápido y completa, además, la superficie del hierro se pasiva y genera que el hidrógeno se recombina para formar moléculas y éstas no serán detectadas por los sensores electroquímicos. Concluyeron que el paladio es indispensable para realizar pruebas de flujo de hidrógeno.

Abayarathna y colaboradores[128] reportaron un trabajo en donde exponen un panorama general de las técnicas para medir y monitorear la permeación de hidrógeno. En este trabajo mencionan las técnicas de medición del flujo de hidrógeno por diferencial de presión, mediante probetas del tipo intrusivo, como se muestra en la figura 32, así como de probetas no intrusivas para la aplicación de técnicas electroquímicas.

En este trabajo se concluye que las técnicas de permeación y monitoreo de flujo de hidrógeno incluyen medidas tanto de los diferenciales de presión debido a la acumulación de hidrógeno molecular o mediante corriente eléctrica requerida para oxidar átomos de hidrógeno dentro de una celda electroquímica sellada; además indican que el monitoreo de hidrógeno, no solo permite medir la susceptibilidad de un material a dañarse por hidrógeno, sino que además muestra un indicativo indirecto de la evaluación de corrosión interna.

Las lecturas que se obtienen en estas técnicas no son directas, por lo que es necesario realizar la conversión a flujo de hidrógeno. Concluyen que las técnicas no intrusivas presentan mayores ventajas, ya que no se daña

mecánicamente el equipo y es posible realizar medidas en múltiples lugares del dispositivo a evaluar.

Hay y colaboradores[129] reportan la aplicación de la permeación de hidrógeno en la evaluación de la integridad de tuberías y recipientes a presión de refinerías, en donde se indican los parámetros de difusión así como la relación con una evaluación visual para determinar la concentración crítica de hidrógeno, como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3.- Determinación de la concentración crítica para iniciación de daño por hidrógeno a 25°C, según Hay y colaboradores[129]

Muestra	**Densidad de corriente de oxidación $\mu A/cm^2$**	**D X 10^{-6} cm^2/s**	**D promedio X 10^{-6} cm^2/s**	**C^H_o $\mu mol/cm^3$**	**Mostró ampollas?**	**$(C^H_o)_{th}$**
A-1	4.91	16.3	22.1	1.1	Algunas	<1.1
A-2	4.25	27.4	22.1	1.0	Una muy pequeña	<1.0
A-3	3.06	22.6	22.1	0.7	Ninguna	>0.7
A-4	4.01	33.8	22.1	0.9	Algunas	<0.9
B-1	5.52	50.5	35.3	0.8	Una pequeña	<0.8
B-2	4.66	35.3	35.3	0.7	Algunas muy pequeñas	<0.7
B-3	4.12	24.2	35.3	0.6	Ninguna	>0.6
B-4	3.33	27.8	35.3	0.5	Algunas muy pequeñas	<0.5

En 1997, Kane[4] y colaboradores utilizaron el método de Devanathan para medir la permeación de hidrógeno mediante técnicas electroquímicas de acuerdo a la norma ASTM G148. En su trabajo reportan los parámetros de difusión de hidrógeno a través de un acero al carbono; así mismo, realizaron las primeras pruebas en campo mediante técnicas electroquímicas del estado sólido.

En este trabajo midieron el flujo de hidrógeno en estado estable, Jss, y el coeficiente difusión de hidrógeno en el acero, Deff, para posteriormente determinar un perfil de concentración a través de la pared de acero. Los valores reportados por Kane fueron:

$Jss = 2.5 \times 10^{-6}$ moles/cm^2/día
$Deff = 2.75 \times 10^{-6}$ cm^2/seg.

Los valores variaron entre el día y la noche, esto por efecto de las fluctuaciones en la temperatura, ver figura 33.

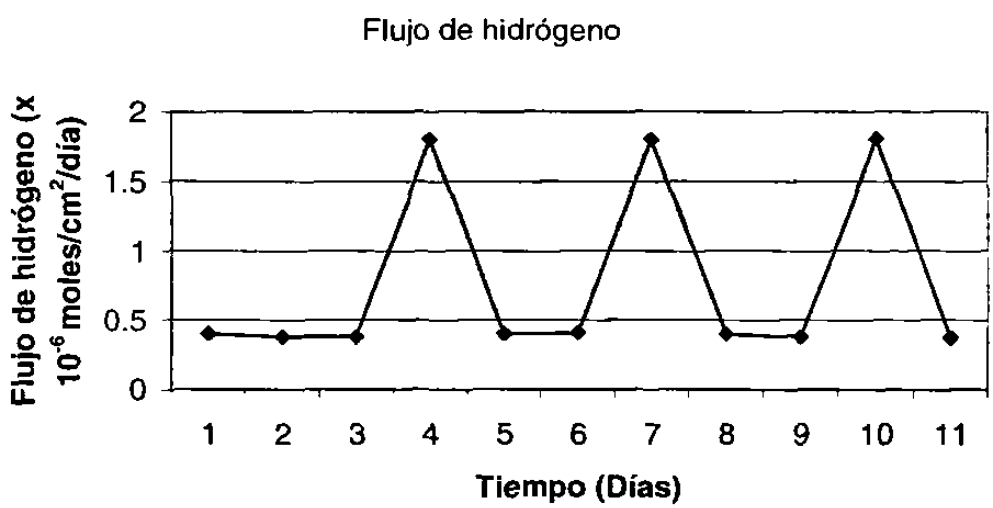


Figura 33.- Comportamiento del flujo de hidrógeno en el experimento de Kane.

En la parte de campo analizaron una torre etanizadora, reportando excelentes resultados. Kane encontró que el flujo de hidrógeno en campo, varía por la formación de una capa protectora de óxido, la cual pasiva el material. También realizó pruebas a gran escala de HIC en donde detectó diferencias significativas entre el ensayo tradicional y el llevado a cabo en este nuevo reactor.

Boellinghausy colaboradores[124], realizaron investigación acerca de la permeación de hidrógeno en un acero inoxidable martensítico de bajo carbono expuesto a salmuera conteniendo H_2S. El método utilizado fue el de Devanathan con un electrolito de acuerdo al estándar NACE TM 0177-96 saturado con H_2S a varios niveles y otra serie de experimentos con carga catódica. El material utilizado fue un acero con 0.025%C, 13.3%Cr, 3.85%Ni, 0.96%Mo, 0.01%Cu y 0.24%Si. Reportaron un coeficiente de difusión de acuerdo al tratamiento térmico aplicado al material, como se presenta en la tabla 4.

Tabla 4.- Coeficientes de difusión promedio del acero 13%Cr tratado a temperaturas elevadas[124].

Temperatura (°C)	50	70	400	500	600	650	700
D (mm^2/s)	1.39×10^{-5}	4.08×10^{-5}	1.8×10^{-3}	3.1×10^{-3}	4.8×10^{-3}	5.7×10^{-3}	7.1×10^{-3}

En 1999 Yépez y colaboradoresl[130] reportaron un trabajo en donde utilizan una nueva celda para medir la permeación de hidrógeno, a ésta celda le nombraron celda de combustible (fuel cell) tanto con electrolito sólido como líquido.

La celda de combustible con electrolito líquido se construyó con 1mg/cm^2 de electrodo poroso de paladio (cátodo), recubierto con un tubo plástico en uno de sus extremos, el cual se llenó con una solución saturada de bicarbonato de sodio (electrolito) en el otro extremo, la celda se unión con tubo de acero al carbono L-80 (ánodo). La celda de combustible con electrolito sólido se realizó con una membrana polimérica de ácido sulfónico perfluorinado el cual colocaron entre una placa de acero al carbono L-80 como ánodo y un electrodo poroso con un contenido de platino de 0.5 mg/cm^2.

Al final concluyeron que este tipo de celda da resultados positovos, y en especial la de electrolito sólido se aplica para monitoreo en campo.

En 1999, Yamakawa et al[131] reportaron los resultados de la experimentación realizada para medir la influencia del KCN en los parámetros de difusión de hidrógeno en aceros al carbono. En sus experimentos, no detectaron captación de hidrógeno en ausencia de KCN, sin embargo, arriba de 0.6% de KCN detectaron la captación de hidrógeno, correspondiente a una disminución en el potencial de corrosión, esto es, que el KCN promueve el rompimiento de la capa pasivante de sulfuro y provoca que el hidrógeno no tenga barrera alguna para penetrar al acero.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

Para el desarrollo experimental, primero se reralizaron experimentos preliminares para determinar las condicones adecuadas a las que se realizarín los experimentos finales, en cuanto a los parámetros electroquímicos se refiere. Para estas pruebas preliminares se optó por utilizar una palca de acero ASTM A36 la cual es común como acero estructural, se caracterizó en cuanto a la composición química, metalografía y pruebas mecánicas.

Después de que los parámetros electroqupimicos y las condiciones de la muestra estén determinados, se estudiarán 10 diferentes aceros al carbono, que cumplan con el estándar API (American Petroleum Institute) 5L la cual especifica materiales para tubería de conducción. Se escogieron estos aceros ya que son unos de lso que más fallan a causa del daño por hidrógeno. Los grados que se prefieren para el estudio son los X56, X60 y X70 por su gran aplicación en la conducción de hidrocarburos.

Estos aceros se caracterizarán de acuerdo a su compisición química, resistencia mecánica y metalografía.

4.2. SUSCEPTIBILIDAD AL HIC

Una de la scaracterísticas importanes a detreminar a los aceros por estudiar, es su susceptibilidad al HIC para corroborar si el comportamiento es similar al obtener los resultados de permeación. El ensayo se realizó de acvuerdo al estándar NACE TM 0284, bajo las condiciones siguientes:

Volumen específico de solución por superficie unitaria por cupón	12.70 cm^3/cm^2
pH del agua sintética de mar	8.2
Temperatura del agua sintética de mar	Inicio: 25°C
	Final: 28°C
Desengrasado de cupones	Acetona
Periodo de purga	
Con flujo de Nitrógeno	$500cm^3/min$
Tiempo de purga	1 hora
Periodo de saturación	
Con flujo de H_2S	$1000cm^3/min$
Tiempo de saturación	1 hora
pH al final de 96 horas de exposición	5.12
Flujo de H_2S durante la exposición	$100cm^3/min$
Tiempo de exposición	96 horas
Concentración máxima de H_2S al final de la prueba	2.367 ppm

4.3. PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

Para medir la permeación de hidrógeno en la etapa preliminar, se llevó a cabo de acuerdo a la metodología propuesta en el estándar ASTM G148 e indica lo siguiente:

Equipo utilizado.

En esta sección se describe el equipo que se utilizó para medir el metal la permeabilidad del hidrógeno en función de una membrana electrodo bipolar en la celda de permeación. Una representación esquemática de la celda y el circuito eléctrico se muestra en la figura 64 y 65. El hidrógeno se genera en un lado de la membrana del metal.

Los átomos de hidrógeno se combinan para formar hidrógeno molecular y escapan como burbujas. Pero al mismo tiempo una parte de éste se disuelve en la membrana metálica y difunde al lado opuesto. En este lado el potencial se mantiene positivo para que el hidrógeno atómico que llegue sea instantáneamente oxidado para generar un circuito eléctrico equivalente. En otras palabras, la corriente es equivalente al flujo de los átomos que salen del lado anódico de la membrana. La corriente es registrada como función del tiempo. Analizando las corrientes de permeación en condiciones límite bien definidas, el coeficiente de difusión D y la solubilidad C_o del hidrógeno en función de la densidad de corriente.

El equipo puede medir diferencias en densidad de corriente de permeación del orden de 0.1 $\mu A\ cm^{-2}$ o menor. Esta técnica electroquímica es muy sensible y también muy confiable. De todos los métodos disponibles para estudiar permeación de hidrógeno, el método electroquímico es el más adecuado, fácil de construir y de rápida respuesta.

El equipo físico se muestra en las figuras 34 a 41.

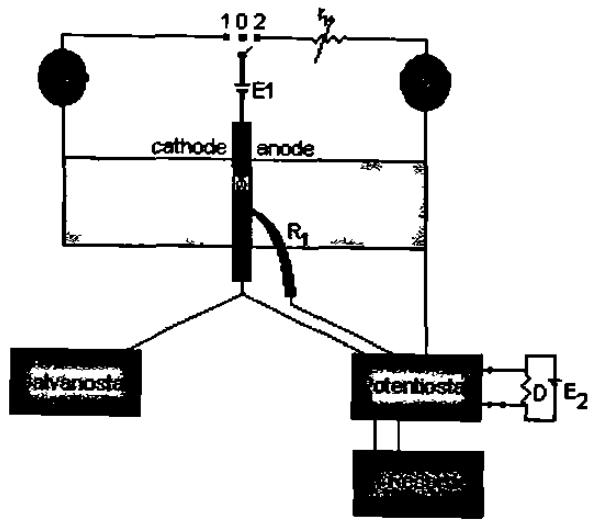


Figura 34..- Diagrama esquemático del circuito experimental. M representa la membrana, cathode representa el lado catódico de la membrana (X = 0), y el opuesto anode, es el lado anódico de la membrana (X = L). R_1 se refiere al electrodo de referencia conectado a través de un capilar de Luggin.

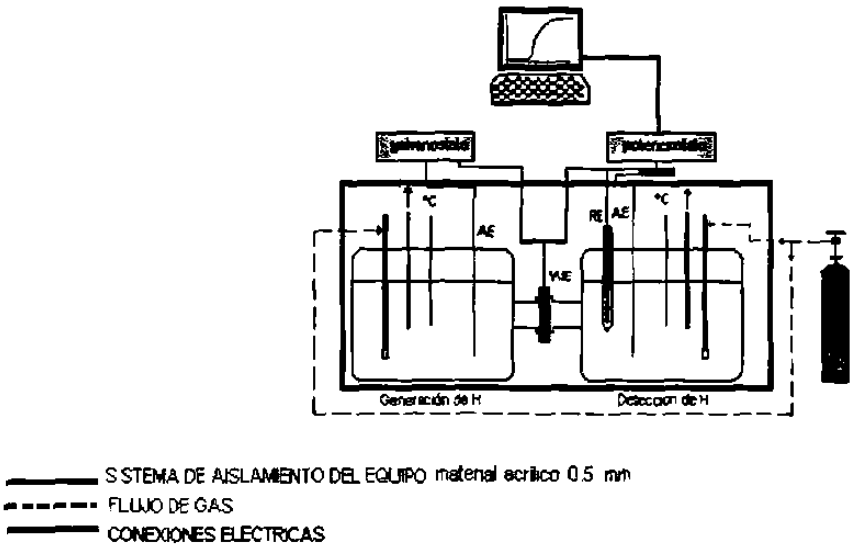


Figura 35. Esquema experimental para medición de la permeación de hidrógeno usando la técnica convencional propuesta por Devanathan y Stachurski.[3]

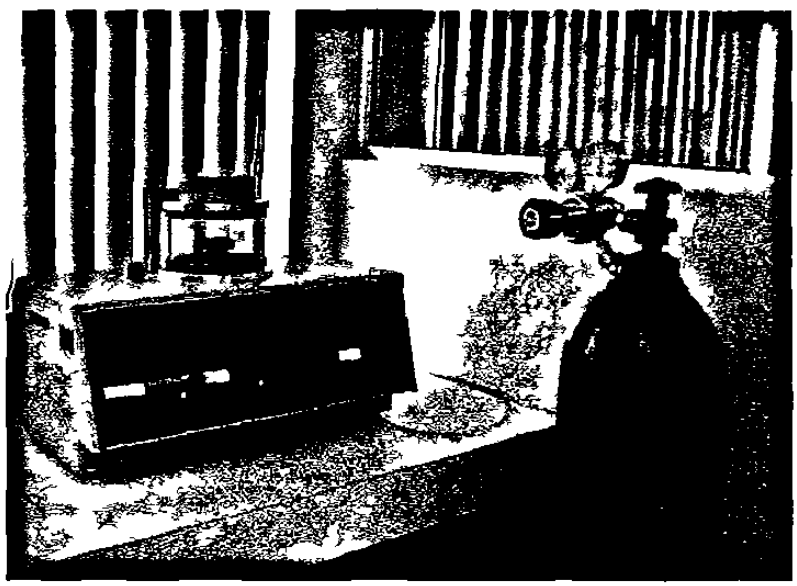


Figura 36.- Cámara de recubrimiento al alto vacío Denton Vacumm Desk II

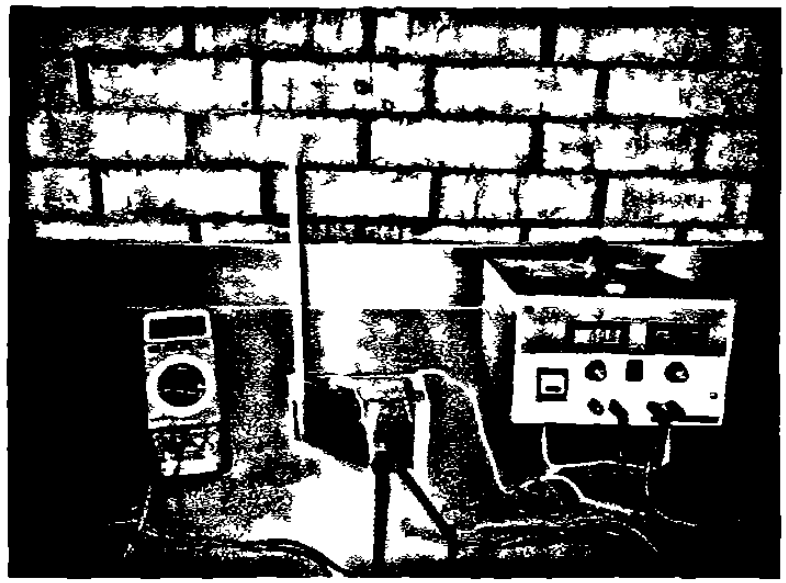


Figura 37. Celda Hull para determinar los parámetros de electrodepositación

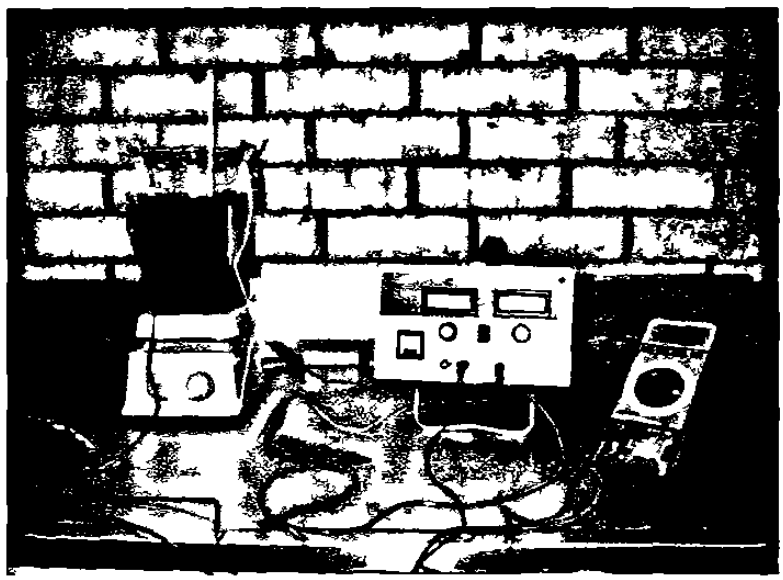


Figura 38.- Técnica de electrodepositación

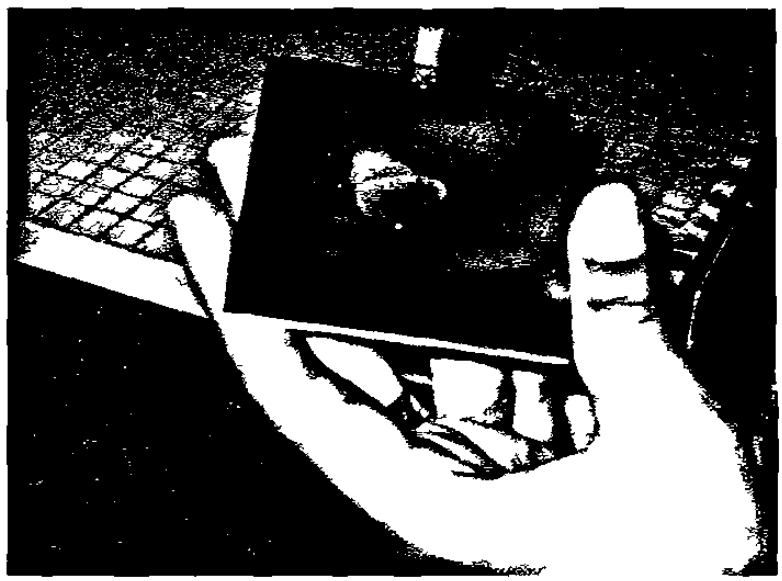


Figura 39.- Aplicación del recubrimiento Pallamerse

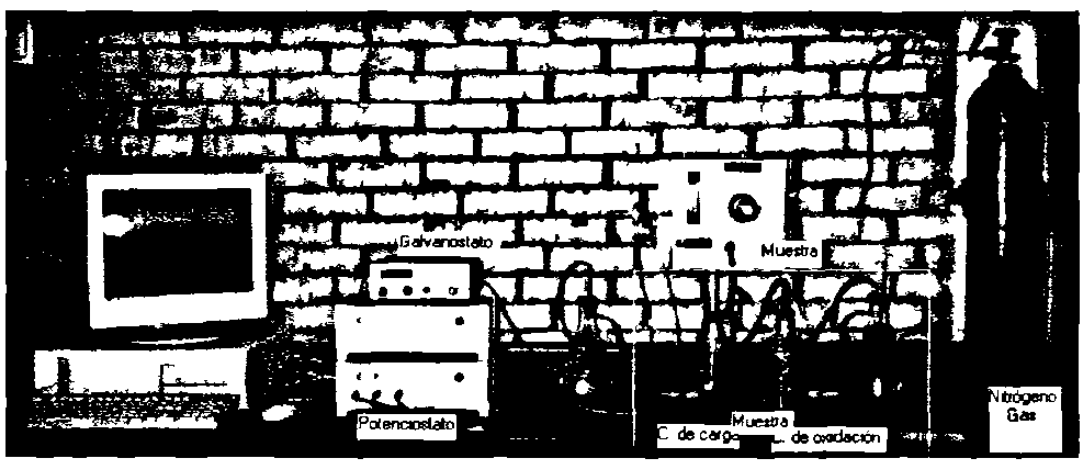


Figura 40.- .Sistema de medición de permeación de hidrógeno a través de membranas

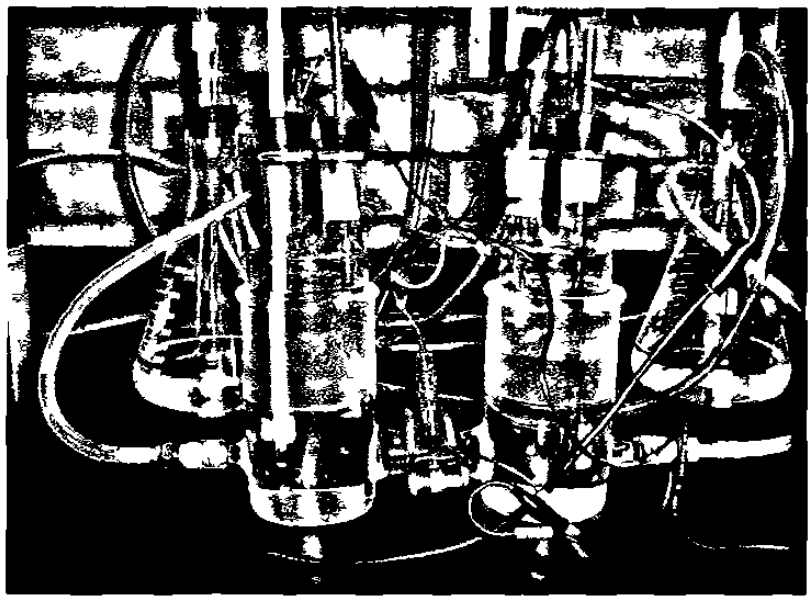


Figura 41.- Celda electroquímica de difusión

Técnica de análisis.

Las mediciones se realizaron de acuerdo a la norma ASTM G148 para medir la permeación de hidrógeno mediante técnicas electroquímicas para metales.

Alcance:

- Esta práctica proporciona el procedimiento para la evaluación de la captación, permeación y transporte de hidrógeno en metales, utilizando una técnica electroquímica, desarrollada por Devanathan y Strachurski. Aunque esta práctica indica solo ensayos en laboratorio, ya se ha utilizado para aplicaciones en campo y planta, por lo que, con las

adecuaciones pertinentes, la práctica puede aplicarse para tales situaciones.

- Esta práctica describe los cálculos de una difusión efectiva de átomos de hidrógeno en un metal y distinguiendo trampas reversibles e irreversibles.

- Esta práctica especifica el método para evaluar la captación de hidrógeno en metales, basado en un flujo en estado estable.

Preparación de la muestra.

Diseño.- Las muestras pueden ser en forma de placa o tubo. Las dimensiones deben diseñarse suponiendo flujo de hidrógeno unidireccional. Para placas, la relación de radio de contacto con el ambiente/espesor, debe ser lo suficientemente grande para asegurar flujo unidireccional; se recomienda una relación 10:1 o mayor.

Preparación

- La permeación de los átomos de hidrógeno puede ser influenciada por la orientación microestructural, por lo que debe indicarse la forma del material original, así como la orientación y localización de la muestra, relativa al material original.

- La manufactura de las muestras debe ser muy cuidadosa; existen varios métodos de maquinado, incluyendo el de descarga elctroquímica (EDM) y los cortes mecánicos.

- Las muestras de placa deben prepararse cuidadosamente al espesor requerido y evitar en lo posible, daños superficiales.

- El espesor de la muestra en el área de interés debe ser lo más uniforme posible, con variaciones máximas de ± 5%.

- El lado de oxidación de la muestra, debe ser pulida adecuadamente, se recomienda una lija 600 para este propósito.

- El espesor final debe medirse por lo menos en cinco zonas de la región que estará expuesta al ambiente. Las muestras deben ser desengrasadas con solventes no clorados y posteriormente guardarse en un desecador.

- La superficie de salida debe recubrirse con paladio o níquel. Si el recubrimiento de paladio no resiste el paso del hidrógeno, entonces se aplica por ambos lados.

- El paladio aplicado en la cara de carga afecta en algunas ocasiones el flujo de hidrógeno para evitar esto se aplica un ataque de argón y, posteriormente se aplica el recubrimiento mediante salpicado (sputtering).

- El recubrimiento de paladio en la cara de oxidación, puede aumentar la velocidad de oxidación y,

consecuentemente afectar la oxidación límite de transporte de los átomos de hidrógeno, hasta potenciales menos positivos que para una muestra sin recubrir.

Aplicación y tipo de recubrimientos.

Se seleccionaron cuatro tipos de recubrimientos para evitar la oxidacuión del hidrógeno a la salida de la muestra, éstos fueron

1. Níquel electrodepositado
2. Níquel sputtering
3. Paladio sputtering
4. Paladio a partir de una solución $K_2(Pd(NO_2)_2SO_4)$ (compuesto complejo de dinitrosulfato de paladio II), Pallamerse

Aplicación del recubrimiento de Níquel sputtering

La muestra perfectamente limpia se coloca en la cámara de recubrimiento al alto vacío Denton Vacumm Desk II, que tiene ensamblada una tarjeta intercambiable de Ni 99.4 % pureza y 0.1 mm espesor, se hace el vacío y se inicia el sputtering a una corriente de 30 mA durante 5 minutos. Quedando un recubrimiento imperceptible a la vista.

Aplicación del recubrimiento de Paladio sputtering

La muestra perfectamente limpia se coloca en la cámara de recubrimiento al alto vacío Denton Vacumm Desk II, que tiene ensamblada una tarjeta intercambiable de Pd de 99% pureza y 0.1mm de espesor, se hace el vacío y se inicia el sputtering a una corriente de 30 mA durante 3 minutos. Quedando un recubrimiento imperceptible a la vista.

Aplicación del recubrimiento de Níquel por electroplating

Se desarrollaron pruebas para determinar el tiempo y distancia al cual debe estar la muestra inmersa en la solución en una celda Hull de 300 ml de capacidad de material de acrílico 0.5 cm de espesor, construida en el laboratorio. Se colocó una placa de níquel perfectamente limpia en un lado de la celda y en la pared angular se colocó la muestra con dimensiones 7.0 x 7.0 x1.5 mm ambas conectadas a una fuente de poder modelo MSK 20 – 5 M marca Kepco y en un electrolito de $NiSO_4$ + $3CuSO_4$ grado reactivo. Se hizo pasar una corriente de 0.64 mA/cm^2 durante 3 minutos. Se determinó la distancia a la cual la placa de trabajo deberá estar y se concluye que es a 10 cm de distancia del ánodo.

Resultante de esta experimentación se desarrolla la técnica de electrodepositación de níquel. En un recipiente de 2 litros de capacidad se tiene el electrolito $NiSO_4$ + $3CuSO_4$ y se calienta hasta 70° C, con agitación constante, sé coloca la placa de acero y la placa de níquel en lados opuestos quedando perfectamente cubierta con el electrolito, se conectan a la fuente de poder y se hace circular una corriente 0.64 mA/cm^2 durante 3 minutos, completado el tiempo se enjuaga con agua destilada y sé seca perfectamente.

Aplicación del recubrimiento de Paladio en solución.

La muestra perfectamente limpia se debe manejar cuidadosamente por los bordes. Se aplica el recubrimiento de paladio a partir de una solución de $K_2(Pd(NO_2)_2SO_4)$ (compuesto complejo de dinitrosulfato de paladio II), debido a que el recubrimiento es sensible a la luz debe aplicarse en un lugar oscuro. Aplicar gota a gota hasta cubrir el área de prueba (aproximadamente 3 cm^2). Esperar 60 segundos. Desechar la solución sobrante y aplicar por segunda ocasión el recubrimiento con la misma técnica. Esperar 60 segundos. Desechar el sobrante, enjuagar

con agua destilada y secar inmediatamente para evitar oxidación. Evitar que se manche la otra cara de la muestra. La superficie recubierta se mostrará oscura pero uniforme, en caso de que aparezcan, manchas, puntos negros ó que se torne de múltiples colores, resanar e iniciar nuevamente la aplicación del recubrimiento. Manejar cuidadosamente por los extremos de la muestra.

Solución utilizada.

- El medio utilizado en la celda de carga debe ser de una pureza adecuada para el propósito buscado.

- El medio utilizado en la celda de oxidación debe ser preparada con reactivos grado analítico y utilizar agua destilada o desionizada de suficiente pureza para evitar contaminaciones.

- La temperatura de la solución debe medirse y registrarse continuamente, ya que la variación de ésta tiene efectos sobre los valores de permeación de hidrógeno. No existen variaciones en la permeación, solamente cuando la temperatura se mantiene con una variación de ±5°C.

- La solución recomendada para aceros al carbono es NaOH en concentración desde 0.1M a 1M en la celda de oxidación con un potencial de electrodo fijo en +300mV (SCE).

- No existe una recomendación específica de la solución para la celda de carga, pero una solución de NaOH 0.1M puede utilizarse.

Procedimiento de análisis.

- La muestra debe prepararse con el acabado deseado y medir el espesor.

- Debe medirse el pH de la solución.

- Los electrodos de referencia deben verificarse contra al menos uno, de preferencia dos, electrodos de referencia distintos, y debe estar en una variación de ±5mV. La opción de los electrodos de referencia es opcional.

- Los dos compartimientos de la celda deben ser sellados correctamente y realizar las conexiones adecuadas.

- La solución de la celda de oxidación debe ser adicionada a la celda adecuada y purgada vigorosamente con un gas inerte.

- La magnitud de la corriente de oxidación (pasivo) dependerá del sistema, pero los valores menores a $0.1\mu A/cm^2$ se logran rápidamente.

- El tiempo en el cual se agrega el medio a la celda de carga depende de las caracteristicas del sistemas, pero idealmente, la adición de este medio debe ser después de que la corriente de oxidación a llegado a su estado estable de valor bajo. Si la solución se agrega antes de que la corriente de oxidación llegue al estado estable, no se generará hidrógeno suficiente para existe un flujo adecuado.