

**INFLUENCIA DEL POTENCIAL EN EL CARGAMENTO
CATÓDICO SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN
EL ACERO SAE 4140**

**JOHN STEVEN CASTELLANOS PRADO
YULY ANDREA HERRERA ROJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2012

**INFLUENCIA DEL POTENCIAL EN EL CARGAMENTO
CATÓDICO SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN
EL ACERO SAE 4140**

**JOHN STEVEN CASTELLANOS PRADO
YULY ANDREA HERRERA ROJAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

DIRECTOR: MSc. IVÀN URIBE PÉREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A Dios por permitirme estar viva y cumplir este sueño, sin él y el apoyo de mi familia que lo son todo no hubiera sido posible esta meta, a mi madre Ana Belcy que con sus palabras y su amor incondicional no permitió que me diera por vencida, a mi padre Luis Alberto por el apoyo, a mis hermanos Luis, Claudia, Freddy y Angie por sus palabras, amor compañía a lo largo de toda mi vida y su confianza en mí. Y a mí buena amiga Jessika Hernández, por siempre estar ahí.

A John Castellanos por su compañía y cariño a lo largo de todo este proceso.

Andrea Herrera Rojas

A mis padres Jorge Eliecer Castellanos y Ana Cristina Prado Niño, por mostrarme que la vida está llena de obstáculos, desilusiones, sacrificios y que sin importan que tan grandes sean estos, las metas se pueden lograr. A mis hermanos Andrés, Maryi, Gina y Deiby, al igual que mi madre por ser mi motor para salir adelante. A mi compañera de proyecto Andrea herrera por darme una mano cuando más lo necesitaba, por sus buenos deseos y consejos. A mis amigos Diana, Renzo y Orlando que estuvieron durante el desarrollo de este proceso y me acompañaron en los buenos y malos momentos.

John Castellanos Prado

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser nuestro guía a lo largo de esta experiencia, y permitirnos cumplir este sueño.

A la Universidad Industrial de Santander que nos acogió durante todo este proceso académico y nos facilitó los medios para la culminación de nuestro proyecto

Al Grupo de Investigación de Corrosión por prestarnos el laboratorio en el cual se llevaron a cabo los ensayos de nuestra investigación. Así como al Ingeniero Darío Peña que facilitó el uso de estos.

Al profesor Iván Uribe Pérez, Director de este proyecto, por su amistad comprensión y dedicación.

A los profesores de la Escuela, Custodio Vásquez, Darío Peña, Ángel Meléndez, Afranio Cardona, por su colaboración y asesoría.

Al Grupo de Investigación en Física y Tecnología del Plasma por su colaboración en el préstamo del equipo de anillos tensores, por medio del MSc. Fis. Ely Dannier V. Niño.

A los técnicos Ambrosio Carrillo y Juan Domingo Carreño, por su colaboración desinteresada y disposición a ayudarnos en todo momento.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
1. OBJETIVOS.....	19
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	19
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	19
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	20
2.1 ESTADO DEL ARTE.....	20
2.2 GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.....	21
2.3 LOCALIZACIÓN DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS.....	21
2.4 DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL ACERO.....	24
2.5.1 FRGILIZACIÓN POR HIDROGENO.....	25
2.5.2 AMPOLLAMIENTO POR HIDRÓGENO (HYDROGEN BLISTERING).....	26
2.5.3 ATAQUE POR HIDROGENO.....	27
2.6 AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HYDROGEN INDUCED CRACKING, HIC).....	27
2.6.1 MECANISMO DE FORMACIÓN DE HIC.....	28
2.7 INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN LA CORROSION BAJO TENSION.....	30
2.8 ENSAYO DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.....	30
2.8.1 PERMEACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	30
2.8.2 PARÁMETROS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.....	33
2.9 ENSAYO DE CORROSIÓN BAJO ESFUERZOS.....	34
3. MATERIALES, EQUIPOS Y ENSAYOS.....	36
3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	36
3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO.....	36
3.3 ANÁLISIS METALOGRAFÍCO.....	37
3.3.1 Estado Recocido- Calibrado.....	37
3.3.2 Estado Bonificado.....	37

3.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	38
3.4.1	DUREZA.....	38
3.5	PREPARACION DE LAS MUESTRAS	38
3.6	EQUIPOS.....	39
3.6.1	MICROSCOPIO METALOGRAFICO.....	39
3.6.2	DURÓMETRO DE PEDESTAL	39
3.6.3	EQUIPO PARA LA EVALUACIÓN DEL SCC	40
3.6.4	CELDA PARA PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO Y POTENCIOSTATO.....	41
3.7	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	43
3.7.1	ENSAYO DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.....	43
3.7.2	ENSAYO DE PERMEACION.....	43
3.8	RECUBRIMIENTO DE PALADIO	44
3.9	ENSAYO DE CORROSION BAJO ESFUERZO	44
4.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	45
4.1	CURVA DE POLARIZACIÓN CATÓDICA.....	45
4.2	ENSAYO DE CORROSIÓN BAJO ESFUERZO	46
4.2.1	PROBETAS ENSAYADAS EN ESTADO RECOCIDO-CALIBRADO SIN ADICIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO.....	46
4.2.2	PROBETAS ENSAYADAS EN ESTADO RECOCIDO-CALIBRADO CON ADICIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO.....	47
4.2.3	PROBETAS ENSAYADAS EN ESTADO BONIFICADO CON ADICIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO	47
4.3	DIAGRAMAS DE POURBAIX.....	49
4.4	ANALISIS DE GRIETAS.....	51
4.5	CURVAS DE PERMEACION.....	57
4.6	DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.....	61
	CONCLUSIONES.....	65
	RECOMENDACIONES.....	67

BIBLIOGRAFIA.....	68
ANEXOS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sitios intersticiales ocupados por el hidrógeno en estructuras cristalinas	23
Figura 2. Representación esquemática de defectos en metales y sitios de acumulación de átomos de hidrógeno	25
Figura 3. <i>Stepwise Cracking</i>	28
Figura 4. . Representación esquemática del proceso de formación de grietas	29
Figura 5. Curva teórica de Permeación.....	32
Figura 6. Microestructura SAE 4140 sin tratamiento térmico 1000x	37
Figura 7. Microestructura SAE 4140 con tratamiento 1000x.....	37
Figura 8. Dimensiones de la probeta a ensayar.....	38
Figura 9. Microscopio Metalográfico.....	39
Figura 10 Durómetro Hardness Tester.....	40
Figura 11. Equipo de anillos tensores para las pruebas de corrosión bajo esfuerzos.....	41
Figura 12. Montaje para Ensayo de Permeación	42
Figura 13. Curva de polarización potenciodinamica del acero SAE 4140	45
Figura 14. Probeta ensayada en anillo tensor a -1.4V sin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48
Figura 15. Probeta ensayada en anillo tensor a -1.4V con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48
Figura 16. Diagrama de purbaix $\text{Fe-H}_2\text{O}$	50
Figura 17. Diagrama de purbaix $\text{H}_2\text{O SH}_2\text{O}$	50
Figura 18 Morfología de agrietamiento	55
Figura 19. Propagación y morfología de las grietas.....	56
Figura 20. Curva de Permeación a -1.4 V.....	58
Figura 21. Curva de Permeación a -1.8 V.....	58

Figura 22. Curva de Permeación a -2.5	59
Figura 23. Curva de Permeación a los potenciales trabajados.....	60
Figura 24. Valores de los coeficientes de difusión, calculados a partir de los diferentes potenciales de generación de hidrógeno.	63
Figura 25. Valores solubilidad, calculados a partir de los diferentes potenciales de generación de hidrógeno.....	64
Figura 26. Valores permeabilidad, calculados a partir de los diferentes potenciales de generación de hidrogeno.	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Energía de unión del hidrógeno y algunas heterogeneidades estructurales.	22
Tabla 2. Composición química. Tabla 3. Composición química nominal.....	36
Tabla 4. Ensayo de dureza acero recocido –calibrado estado de entrega.....	38
Tabla 5. Ensayo de dureza acero Bonificado.....	38
Tabla 6. Resultados ensayo de anillos tensores.....	46
Tabla 7. Tipo de soluciones acuosas utilizadas en el SCC.....	51
Tabla 8. Probetas Recocido- Calibrado a 50x.....	53
Tabla 9. Probetas Bonificadas a 50x.....	54
Tabla 10. Tiempo en alcanzar el estado estable en la curva de permeación para cada uno de los potenciales de generación.....	60
Tabla 11. Valores de corriente obtenidos para cada uno de los potenciales de generación de hidrogeno.....	60
Tabla 12. Parámetros de permeación de hidrogeno.....	62

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DEL POTENCIAL EN EL CARGAMENTO CATÓDICO SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN EL ACERO SAE 4140.*

AUTORES: CASTELLANOS PRADO, John Steven
HERRERA ROJAS, Yuly Andrea**

PALABRAS CLAVES: Corrosión bajo esfuerzo, Permeación de hidrógeno, Propagación de Grietas.

El fenómeno de fragilización por H₂ el cual presenta disminución en la ductilidad y la tenacidad en los aceros, ha desencadenado hace más de 40 años una serie de investigaciones en las cuales se busca conocer los parámetros a analizar en los ensayos que permiten evaluar la actividad del H₂ en los aceros.

En esta investigación se trabajó con un acero SAE 4140 en condiciones de entrega recocido-calibrado y bonificado. Cuyo objetivo fue estudiar la influencia del potencial por medio del cargamento catódico sobre la fragilización por hidrógeno en este tipo de acero.

Los ensayos que permiten evaluar la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno utilizan generalmente H₂S_(g) como agente fragilizante, el cual es extremadamente tóxico. Es por ello que esta investigación utilizó una variación del ensayo utilizado por la NACE, sustituyendo el H₂S_(g) por el H₂SO₄ con adición de tiosulfato de sodio Na₂SO₃·5H₂O, con cargamento catódico y variando el potencial de aplicación de carga.

Los resultados experimentales permitieron comprobar que el cambio de la solución hidrogenante permite observar claramente el fenómeno de fragilización, también mostraron variaciones en los parámetros electroquímicos que permitieron explicar el aumento del daño a potenciales más catódicos, adicionalmente se identificó que la morfología y propagación de grietas se debían a la fragilización por hidrógeno y no a uno por corrosión.

* Trabajo de grado en investigación

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director Ms.C. URIBE PÉREZ, Iván.

SUMMARY

TITLE: Influence potential of cargo on Cathodic hydrogen embrittlement in the steel SAE 4140. *

AUTHORS: CASTELLANOS PRADO, John Steven**
HERRERA ROJAS, Yuly Andrea

KEY WORDS: Stress corrosion cracking, Hydrogen permeation, Propagation of cracks.

The H₂ embrittlement phenomenon which presents a decrease in ductility and toughness in steel, has triggered more than 40 years a number of research which seeks to understand the parameters to be analyzed in trials to assess the activity of H₂ in steels.

In this investigation, with a SAE 4140 steel in terms of delivery annealing-calibrated and tempered. Whose aim was to study the influence of potential through cathode loading on hydrogen embrittlement in this steel.

The tests for assessing the susceptibility to hydrogen embrittlement generally used H₂S_(g) embrittling agent, which is extremely toxic. That is why this study used a variation of the assay used by NACE, replacing the H₂S_(g) by the addition of H₂SO₄ with sodium thiosulfate Na₂SO₃·5H₂O with cathode loading and varying the potential of load application.

The experimental results verify that the change allowed the solution allows to observe clearly hydrogenating the embrittlement phenomenon, also showed variations in electrochemical parameters allowed explaining the increased damage to more cathodic potentials, further identified that the morphology and propagation of cracks due to hydrogen embrittlement and not a corrosion.

Trabajo de grado en investigación

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director Ms.C. URIBE PÉREZ, Iván.

INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A partir de la crisis energética de la década de los 70s, el precio del petróleo y del gas natural sufre un aumento considerable, justificando un mayor esfuerzo de búsqueda y exploración de nuevas reservas energéticas. De esta forma, campos petroleros y de gas natural que durante años fueron abandonados por estar bajo condiciones ambientales adversas (regiones árticas y plataformas continentales), o por la calidad del producto extraído, fueron activados siendo comercialmente viables.

La exploración, transporte de petróleo y gas natural desde los campos exigieron nuevos materiales, ya que las condiciones ambientales y de operación fueron realmente agresivas, por ejemplo los tubos de aceros pueden estar sujetos a presiones elevadas del orden 13,5 MPa, y temperaturas por encima de 200°C y agentes corrosivos como ácido sulfhídrico H₂S, dióxido de carbono CO₂ y ácidos orgánicos que pueden estar presentes en los productos extraídos comprometiendo la integridad de los tubos de acero.

Actualmente se cuenta con aceros resistentes al daño por hidrogeno como los aceros Cr-Mo, sin embargo estos requieren de medidas para aumentar su resistencia al daño, tales como; el uso de inhibidores de corrosión, deshumidificadores de gas, revestimientos internos en los tubos por medios de pinturas. Si estas medidas no son cuidadosamente controladas el acero se verá afectado por el hidrogeno, siendo los daños más frecuentes según la literatura, el agrietamiento inducido por hidrogeno (HIC) y la corrosión bajo tensión en medios acuosos (que contengan H⁺ libre). Es importante estudiar el mecanismo de formación y propagación de estos daños bajo condiciones bajas, medias y altas, en las cuales se puedan desarrollar. Esto se puede lograr variando las condiciones a las que puede estar sometido un equipo de este tipo de acero. En el laboratorio se varió el potencial en el ensayo de corrosión bajo esfuerzo, simulando condiciones de servicio normales y las más agresivas que se puedan encontrar en un equipo. Para obtener estas

condiciones se emplearán potenciales más catódicos a las cuales ya es confiable la formación de H^+ y de esfuerzos cercanos al límite de fluencia.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la influencia del potencial por medio del cargamento catódico sobre la fragilización por hidrógeno en un acero SAE 4140

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Simular las condiciones necesarias para lograr la fragilización por hidrogeno en el acero SAE 4140
- Determinar el tiempo de rotura del acero SAE 4140 mediante el ensayo de corrosión bajo esfuerzo
- Determinar el potencial que produce mayor daño en la fragilización por hidrógeno mediante cargamento catódico.
- Analizar el cambio en los parámetros de permeación para los potenciales utilizados en el cargamento catódico.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Los daños ocasionados por hidrógeno en los aceros se debe al hidrógeno disuelto en la red cristalina, la presencia de este está relacionada principalmente con el pequeño radio atómico que él tiene y su capacidad de difundirse con cierta facilidad en el estado sólido, causando alteraciones en las propiedades mecánicas y metalúrgicas de los metales. El hidrógeno actúa penetrando desde el ambiente hacia el interior del material, acumulándose con el tiempo en posibles puntos de fractura hasta alcanzar en uno de ellos el valor de concentración crítica, instante en el cual tiene lugar la fractura.

2.1 ESTADO DEL ARTE

Con la explotación de yacimientos de petróleo de composiciones agresivas altamente acidas, se han venido presentando deterioros en equipos petroleros relacionados con el daño por hidrogeno.

Un ejemplo de este tipo de fenómeno el cual llevo a la rotura se registra en 1974 en un oleoducto de acero API-5LX-X42 con tan solo cuatro semanas de operación, en este caso el oleoducto tenía 90 kilómetros de extensión, presentando grietas en 10 Km.

Accidentes en industria petroquímicas debido a contaminación con H_2S se han conocido desde 1945, desde esta época los estudios se han conducido de modo que se logre conocer las causas de los fenómenos HIC (agrietamiento inducido por hidrogeno) y SCC (Corrosión bajo esfuerzo). Mucho se ha dicho en este sentido, principalmente lo que se refiere al uso de nuevos tipos de aceros para la aplicación en presencia de estos medios, no obstante no se tiene una explicación clara del mecanismo, y causas que conllevan a un gaseoducto u oleoducto a la fractura.

Existen varios estudios relacionados con este fenómeno [21] [22]

2.2 GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.

El hidrógeno que se difunde a través del acero, es atómico, existen tres fuentes de generación capaces de suministrar esta forma de hidrógeno, las cuales son:

1. Vía química: Donde se considera un proceso de corrosión metálica en un medio acuoso ácido.
2. Vía electroquímica: El hidrógeno atómico en este caso es producido en una celda electroquímica, por imposición de un potencial externo. Este se genera en la superficie del metal (que actúa como cátodo).
3. Vía gaseosa: En condiciones normales de presión y temperatura el hidrógeno es un gas molecular, pero bajo determinadas condiciones y en especial, en presencia de una superficie metálica, puede producirse su descomposición molecular dando lugar a que la superficie metálica se recubra de una capa de hidrógeno atómico dispuesto a entrar al metal.

2.3 LOCALIZACIÓN DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS

El hidrógeno por su pequeño radio atómico se localiza dentro del acero en sitios que brinden el espacio adecuado o en zonas de alta energía como son los límites de grano, las dislocaciones, las inclusiones no metálicas o los defectos.

En muchos casos, a estos sitios preferenciales se les llama trampas, dando lugar así al nombre de atrapamiento de hidrógeno, estas trampas son gobernadas por la energía libre disponible para el movimiento de los átomos de hidrógeno y por la naturaleza de las mismas. Se clasifican de la siguiente manera:

- Trampas reversibles: Se denominan así a las trampas en las cuales el hidrógeno tiene un corto tiempo de residencia y esto equivale a una baja energía de interacción.
- Trampas irreversibles: Son aquellas con una mínima velocidad de liberación de hidrógeno y alta energía de interacción.

La movilidad del hidrógeno a medida que aumenta la temperatura y las diferencias en el tiempo de residencia en los diferentes lugares, con el tiempo se vuelve insignificante a altas temperaturas.

Además, a temperaturas muy por debajo de la temperatura ambiente disminuye la movilidad de hidrógeno hasta el punto que la reubicación no puede ocurrir y el equilibrio local no se puede mantener.

La energía de interacción con el hidrógeno y la naturaleza de algunas trampas ya fueron determinadas experimentalmente [1]. En la tabla 1 se presentan Valores relacionados con la energía de interacción trampa – hidrógeno para diferentes tipos de trampas a temperaturas de 27 °C.

Tabla 1. Energía de unión del hidrógeno y algunas heterogeneidades estructurales.

Tipo de Trampa	Energía de unión entre la trampa y el H (eV)
Límites de grano	0.19
Interfases con cementita	0.19
Intersticios	0.25
Dislocaciones	0.26 – 0.32
Microcavidades en aceros de bajo carbono deformados en frío	0.32 – 0.42
Interfaces con óxidos de hierro	0.49
Microcavidades en aceros AISI 4340	0.58
INTERFASES CON MnS	0.75
Interfases con Al₂O₃	0.82
Interfases con TiC	0.9

Tomado de: VARGAS. Fabio. Estudio del comportamiento de recubrimientos termorociados expuestos a ambientes hidrogenados. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga. 2003

El hidrógeno una vez presente en la estructura de los aceros, se encuentra disuelto en los sitios intersticiales de la red cristalina teniendo cierta preferencia por los sitios tetraédricos para los metales con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y octaédricos para los metales cúbicos de caras centradas (FCC) Figura 1 [2].

El hidrógeno dentro del metal puede existir en forma atómica (H), protónica (H⁺), molecular (H₂) o combinado con los elementos de aleación (CH₄). La severidad y el tipo de daño por hidrógeno también dependen de factores metalúrgicos tales como la composición química, heterogeneidad de la estructura, tipo de microestructura, dureza, inclusiones no metálicas, defectos estructurales, esfuerzos internos y factores ambientales, tales como naturaleza de la solución, concentración de hidrógeno, pH del medio, tiempo de exposición, temperatura, presión y esfuerzos aplicados [3].

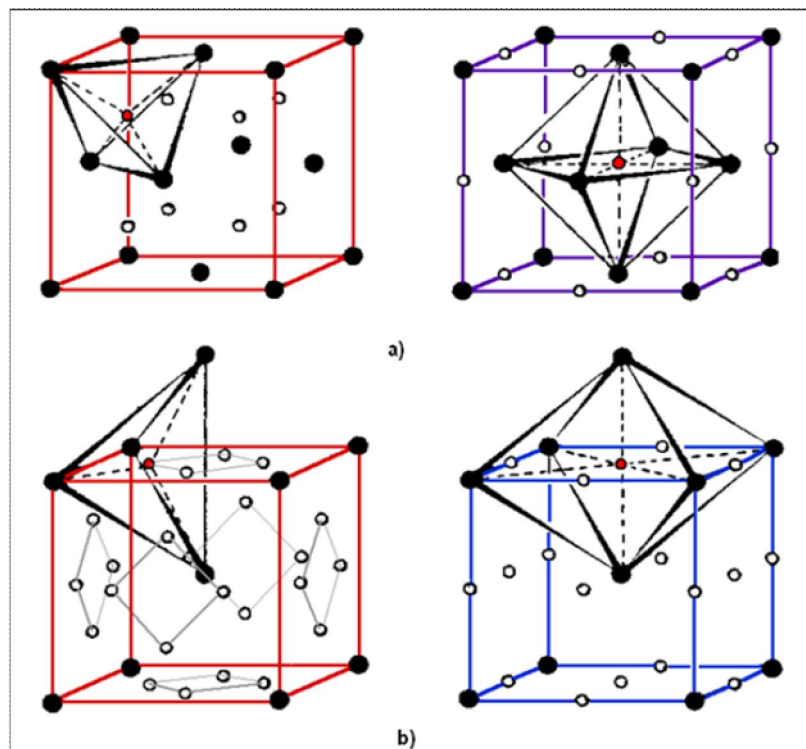


Figura 1. Sitios intersticiales ocupados por el hidrógeno en estructuras cristalinas: a) Estructura cubica de cara centrada (FCC); b) Cubica de cuerpo centrado (BCC)

Fuente [4].

2.4 DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL ACERO

El hidrógeno atómico entra en el acero por difusión; pero antes éste debe generarse en la solución que está en contacto con el material.

Para entender la entrada de hidrógeno dentro del metal, es necesario conocer las características de la reacción de evolución de hidrógeno.

La recombinación ocurre cuando el hidrógeno atómico reducido se combina con otro átomo para formar una molécula de hidrógeno:



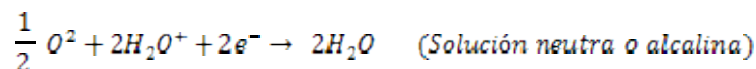
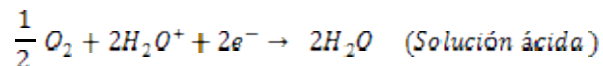
De esta forma, en presencia de un agente que inhiba la recombinación de los átomos de hidrógeno, estos tienen mayor posibilidad de penetrar y difundirse dentro de la estructura del acero, cambiando su condición de hidrógeno adsorbido a hidrógeno absorbido.



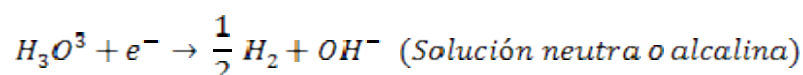
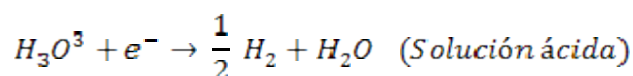
Luego que el hidrógeno es absorbido puede localizarse en trampas, sitios intersticiales, combinarse o salir del acero.

Ocurren diferentes reacciones; en la parte anódica ocurre disolución del material, con evolución de hidrógeno en la parte catódica. Ambas reacciones pueden ocurrir en soluciones ácidas o alcalinas. Dependiendo del pH del medio, las reacciones que pueden ocurrir son: [5]

- Reducción de Oxígeno



- Evolución de Hidrógeno



La entrada de hidrógeno en el material puede ocurrir de dos formas. La absorción de hidrógeno podría ocurrir por la reducción de hidrógeno (atómico), o por la interacción del protón (H^+) con la superficie del material metálico.

El hidrógeno se disuelve en metales en su forma atómica en lugar de una molécula de hidrógeno. Por lo tanto, la absorción de hidrógeno requiere la presencia de energía atómica (incipiente) de hidrógeno en la superficie del metal. La formación de hidrógeno nascente sobre una superficie metálica expuesta a un ambiente de hidrógeno gaseoso requiere de la disociación de las moléculas de hidrógeno como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.

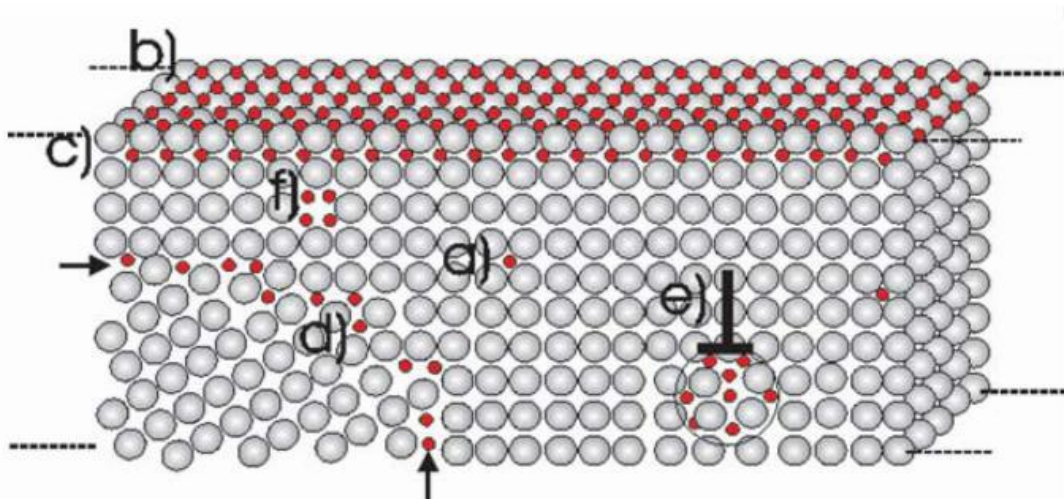


Figura 2. Representación esquemática de defectos en metales y sitios de acumulación de átomos de hidrógeno a) Solubilidad convencional en la red cristalina. b) Sitios de atrapamiento de hidrógeno en la superficie y c) subsuperficialmente. d) en límites de grano e) En dislocaciones f) En vacancias. Fuente [6].

2.5 TIPOS DE DAÑO

2.5.1 FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

El hidrogeno puede restringir el uso de algunas aleaciones ya que en presencia de este, la ductilidad y la tensión real de fractura disminuyen [7, 8,9], siendo más susceptibles a este daño las aleaciones de alta resistencia. Aceros Cr-Mo utilizados en equipos de alta temperatura adsorben hidrógeno a sus temperaturas de trabajo alrededor de $420^{\circ}C$,

sin embargo este no causa ningún daño, hasta que el equipo es llevado a sus paradas programadas, donde el hidrogeno es absorbido. [10]

Al estar el hidrógeno en solución disminuye las propiedades del material y puede cambiar la morfología de la fractura de una dúctil a una frágil, este fenómeno es más marcado cuando la cantidad de hidrógeno que ingresa al material es alta. Los intervalos en los cuales ocurre la fragilización por hidrogeno se presentan en un rango de 100°C a -100°C teniendo la temperatura ambiente el efecto más crítico. La fragilización por hidrógeno solo ocurre en materiales bajo esfuerzo. La fragilización por hidrógeno depende de los tratamientos termo-mecánicos, siendo las estructuras más duras (microestructura martensíticas) las más sensibles a la fragilización por hidrógeno, el trabajo en frio también aumenta la fragilización por hidrógeno [11]

El hidrógeno no necesita estar en concentraciones mayores al límite de solubilidad de la martensita o ferrita para causar daño, tan solo con unas pocas partes por millón puede generar pérdidas en las propiedades mecánicas del material debido a la propagación de grietas y corrosión [12].

2.5.2 AMPOLLAMIENTO POR HIDRÓGENO (HYDROGEN BLISTERING)

El ampollamiento es producido durante o después de que el hidrógeno es absorbido por el metal, el cual es acumulado en la red metálica en lugares preferenciales con mayores inhomogeneidades como la interfaz matriz-inclusión, matriz-carburos, cavidades y límites de grano, siendo las inclusiones de sulfuros de manganeso, alúmina y óxidos en donde ocurren con mayor facilidad. Si hay suficiente hidrógeno absorbido en el metal este se combinará con otros átomos de hidrógeno formando hidrógeno molecular gaseoso, que por ser de mayor tamaño molecular genera una presión que deforma plásticamente el metal circundante, si esta deformación es lo suficientemente grande se desencadena la

formación de ampollas que en la mayoría de los casos se manifiesta sobre la superficie del metal.

2.5.3 ATAQUE POR HIDRÓGENO

El ataque por hidrógeno se produce cuando el hidrógeno es absorbido por el metal, el cual interactúa con elementos de aleación o impurezas en la microestructura para formar una fase insoluble, por lo general gaseosas. En los aceros el hidrógeno atómico interactúa con el carbono produciendo metano (CH_4); para que esto ocurra es necesario la exposición de los componentes de acero a altas temperaturas y altas presiones de hidrógeno lo cual altera la microestructura, dándose el proceso de descarburación, el cual comienza tan pronto como el acero está expuesto a la acción combinada del hidrógeno y la temperatura. Las burbujas (CH_4) se forman en los límites de grano lugar en donde ha migrado el carbono de la descarburización, este produce grietas por lo cual el acero pierde ductilidad y resistencia mecánica en servicio. [13]

2.6 AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HYDROGEN INDUCED CRACKING, HIC).

Eventualmente el ampollamiento por hidrógeno favorece la nucleación y propagación de grietas promoviendo un mecanismo de fractura dúctil conocido como agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC). El agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) ocurre por la unión de pequeñas inclusiones donde se ha producido ampollamiento. El mecanismo de unión avanza de una inclusión ampollada a otra en planos anisotrópicos desarrollados por el proceso de laminación. En los aceros, la evolución de las grietas tiende a unirse con otras grietas por un mecanismo de corte plástico transgranular, debido a la presión interna resultante de la acumulación de hidrógeno. [14]

2.6.1 MECANISMO DE FORMACIÓN DE HIC

IKEDA y otros [15] mostraron que el HIC pueden representar dos tipos de morfología distintos. El primer tipo es mostrado en la figura 3, son “Stepwise Cracking”. Esta morfología de grieta es formada por la asociación de varias grietas que están dispuestas en planos paralelos y superpuestos, asemejando a una escalera. Normalmente, este tipo de grietas se presenta con una orientación paralela a la superficie del material. El segundo tipo de morfología son grietas rectas (“Straight Cracking”). Este tipo de morfología de grietas está asociado a estructuras como martensita y/o bainita no revenida. Según IKEDA y otros [16] esta estructura anómala, formada debido a la segregación de elementos como C, P y Mn, no tiene una distribución continua en la estructura del material. Generalmente estas estructuras se representan en bandas con una orientación paralela a la superficie de laminación.

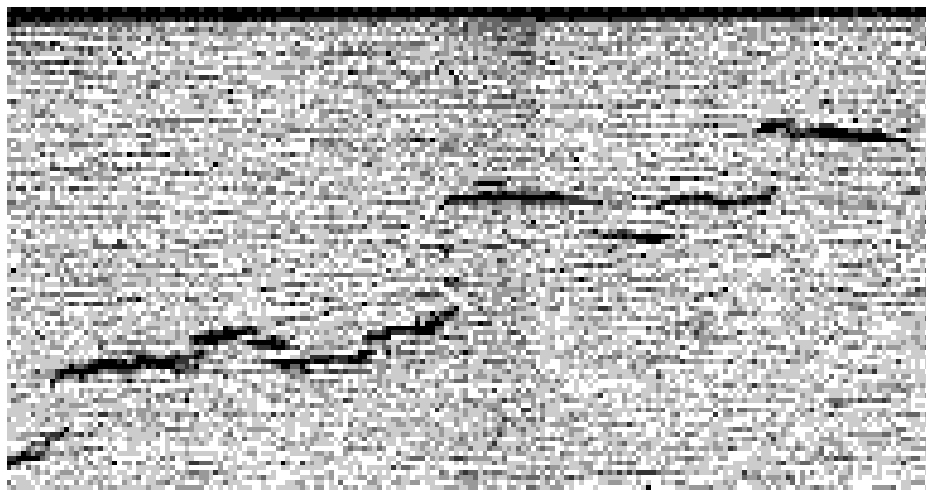


Figura 3. Stepwise Cracking
Fuente [21]

IKEDA y otros [16] propusieron un mecanismo para la formación de grietas en escalera. La figura 4 muestra las posibilidades de formación de esta morfología de grietas. En el caso A, las grietas se interconectan y se sitúan en planos bien próximos. En el caso B, para crear grietas secundarias en el campo de tensiones de dos grietas principales, a continuación, las grietas principales se interconectan con las secundarias,

a través de la situación expuesta para el caso A. Por último, el caso C, se nuclean grietas secundarias frente a las grietas principales, que a su vez se interconectan. La formación de grietas en escalera se da por la repetición de este proceso. IINO [17] y NAGUMO [18] estudiaron la ocurrencia de grietas inducidas por hidrógeno en aceros sometidos a un proceso de fragilización por hidrógeno, y propusieron un mecanismo semejante al propuesto por IKEDA y otros [16].

IINO y otros [19] mostraron que la nucleación de HIC está asociada a inclusiones no metálicas, como inclusiones alargadas de MnS y a aglomerados (“clusters”) de óxidos. La propagación, de HIC ocurre asociadas con las etapas más duras en la microestructura, principalmente aquellas formadas por transformación a baja temperatura, como martensita y bainita [20].

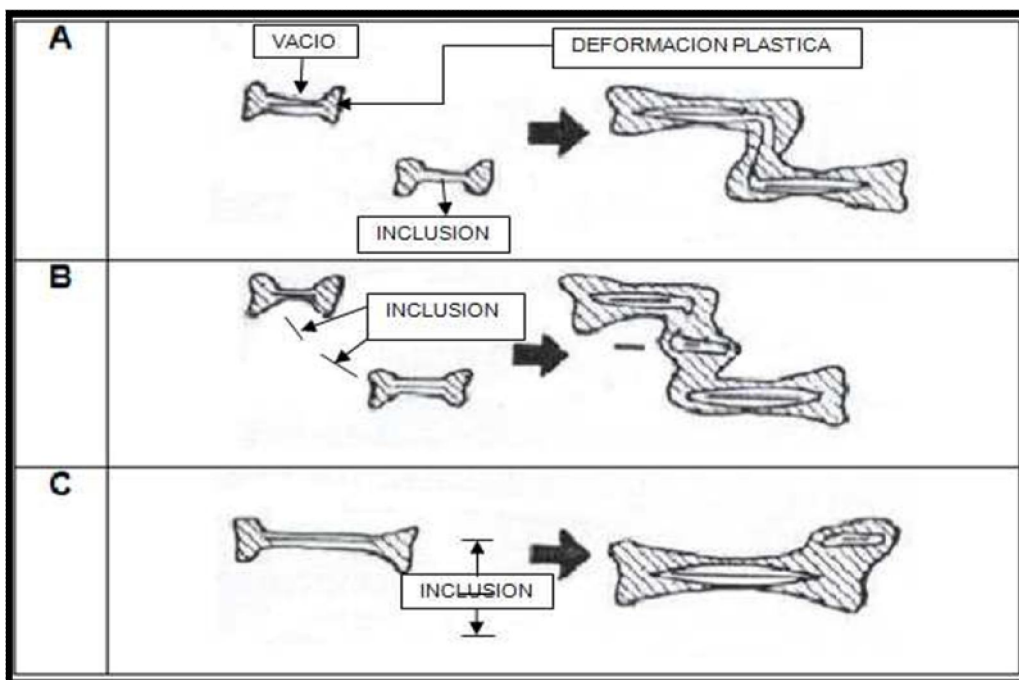


Figura 4. . Representación esquemática del proceso de formación de grietas Fuente [21]

2.7 INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN LA CORROSION BAJO TENSION

En medios acuosos donde los metales sufren un proceso corrosivo, la formación y evolución de hidrógeno es un fenómeno natural. Esto es particularmente cierto en las soluciones ácidas encontradas en el interior de las grietas de SCC. Para explicar el mecanismo de fractura de un material en un medio determinado, debe tenerse siempre en cuenta el papel del hidrógeno, a menos que se determinen las condiciones electroquímicas a las que sucede el proceso de fractura. Una explicación de los mecanismos de fractura trata de distinguir entre las grietas causadas por el hidrógeno producido en regiones catódicas próximas a la punta de la grieta, y las grietas debido a regiones anódicas, con una disolución del metal y la formación de productos de corrosión. [21]

2.8 ENSAYO DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

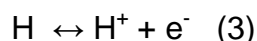
El principio de la permeación fue desarrollada por Devanathan y Stachurski [22], en 1962, se basa en la medida instantánea del flujo de hidrógeno en función del tiempo a través de la membrana metálica, a partir del momento en que se inicia la introducción del mismo dentro del metal [23].

La permeación se define como la cantidad de gas que pasa a través de una membrana metálica durante un tiempo (t), puede llevarse a cabo mediante vía gaseosa o electroquímica.

2.8.1 PERMEACIÓN ELECTROQUÍMICA

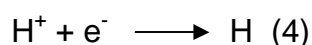
Existen diversos métodos para realizar la permeación electroquímica del hidrógeno entre los cuales están el bipotenciostático y el galvanostático, ellos se basan en el principio de que al introducir una muestra metálica en una solución de hidróxido la cual contiene iones hidrógeno se observa una diferencia de potencial en el sistema metal - hidrógeno, la cual hace

que exista una migración de los iones H^+ de la solución a la superficie metálica y viceversa, es decir, el cambio en la concentración de hidrógeno sobre la superficie metálica acarrea necesariamente un cambio en el potencial electroquímico de tal superficie, hasta que la diferencia de potencial deje de existir al llegar a un equilibrio electroquímico expresado por la siguiente reacción.



Las pruebas de Permeación electroquímica por alguno de los métodos mencionados anteriormente se conducen en una celda de dos compartimientos.

En uno de ellos se genera hidrógeno por medio de la reacción catódica:



De esta manera el hidrógeno producido por la reacción (4), se adsorbe en la superficie metálica mediante la aplicación constante de un potencial o corriente catódica a una de las caras del electrodo de trabajo ubicado en el centro de los dos compartimientos, difundiéndose a través del espesor hasta llegar a la otra cara en la cual se aplica el potencial de circuito abierto el cual ioniza el hidrógeno produciendo una corriente anódica medida entre el contra – electrodo y el electrodo de trabajo que crece en función del tiempo de ensayo hasta alcanzar un estado estacionario.

Cada electrón responsable por la generación de la corriente anódica corresponde a un átomo de hidrógeno dejando el metal de acuerdo a:



Cada uno de los compartimientos está compuesto por elementos iguales a los utilizados en una celda electroquímica Standard como son los electrodos de referencia, de trabajo y auxiliar, además de un electrolito a temperatura ambiente y constante.

La permeación por método bipotenciostático, es uno de los métodos ampliamente utilizados en la técnica de permeación electroquímica del hidrógeno aunque es uno de los más lentos.

Para llevarlo a cabo es necesario determinar las condiciones de generación de hidrógeno, éstas se determinan a través de una curva de polarización potenciodinámica catódica realizada bajo las mismas condiciones (tipo de material y electrolito, a las cuales se llevará a cabo la prueba de permeación. En la zona de la curva catódica controlada por difusión se halla el potencial que debe aplicarse en el comportamiento de generación de hidrógeno.

En la figura 5. Se puede apreciar la presencia de tres regiones distintas, indicadas por las letras A, B.

La región A corresponde al inicio de la polarización. Aquí se observa un aumento rápido de la corriente en función del tiempo. Este comportamiento depende fundamentalmente del grado de recubrimiento con hidrógeno en el compartimento de entrada, la rugosidad de la superficie y de las características de difusión de la membrana metálica. La región B corresponde a la de corriente estacionaria, alcanzada después de la corriente transitoria observada en la región anterior.

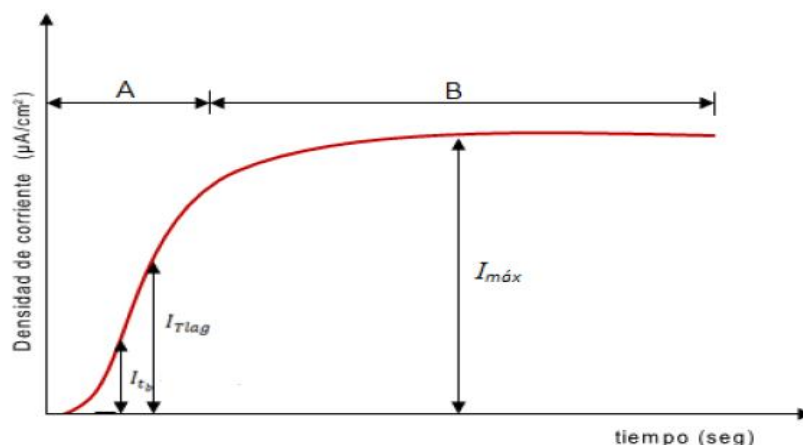


Figura 5. Curva teórica de Permeación.
Fuente: [24]

2.8.2 PARÁMETROS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

Estos parámetros son determinados a partir de la curva de corriente de permeación vs tiempo, de la cual se determina la corriente máxima de permeación para las condiciones establecidas.

El Coeficiente de Difusión Aparente de Hidrógeno: Depende de los defectos internos presentes en la microestructura del metal, estos defectos internos permiten que el hidrógeno se aprisione con mayor o menor intensidad.

En el metal puede ser determinado por cualquiera de las expresiones siguientes:

$$D = s^2 / 6t_{lag} \quad (6)$$

$$D = s^2 / 15.3 t_b \quad (7)$$

Dónde:

D= coeficiente de difusión (cm²/s)

s= espesor de la muestra (cm)

t_{lag} = Llamado time lag, es el tiempo necesario para alcanzar el 63% de la densidad de corriente en estado estacionario.(0.63*t_∞)

t_b = Llamado break through time, es la medida de tiempo obtenido por extrapolación de la recta de corriente de permeación transitoria para i=0.

Solubilidad: Hace referencia a la concentración de hidrógeno total introducido y almacenado en la muestra durante la prueba ya sea en solución sólida intersticial o aprisionado en sitios microestructurales (interfases, defectos puntuales y lineales)

Se determina a partir del valor de la densidad de corriente en estado estacionario, mediante la expresión:

$$S = I_{\infty} s / F D \quad (8)$$

Donde:

S: Solubilidad aparente de hidrógeno (mol H / cm³)

s: Espesor de la muestra(cm)

D: Coeficiente de difusión aparente de hidrógeno (cm^2 / s)

Permeabilidad de hidrógeno:

Se determina

$$P = D \cdot S \quad (9)$$

Dónde:

P: Permeabilidad del hidrógeno ($\text{mol H} / \text{cm-s}$)

D: Coeficiente de difusión aparente de hidrógeno (cm^2 / s)

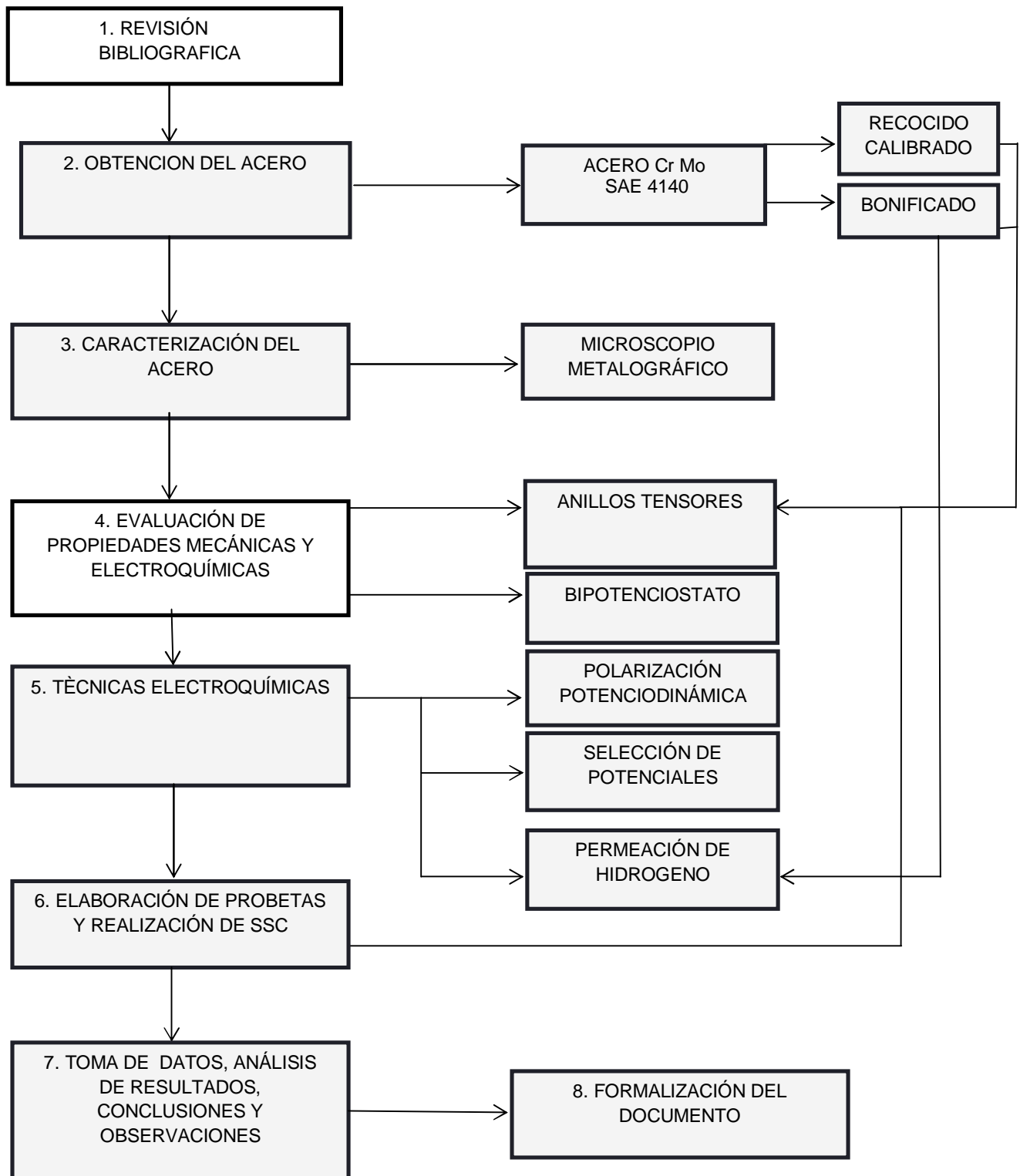
S: Solubilidad aparente de hidrógeno ($\text{mol H} / \text{cm}^3$) [29]

2.9 ENSAYO DE CORROSIÓN BAJO ESFUERZOS

Los ensayos de corrosión bajo esfuerzos fueron utilizados inicialmente para estudiar el comportamiento de la capa de pasivación de aceros inoxidables en 40 condiciones de oxidación y carga simultánea, bajo condiciones alcalinas y carbonatadas. Este tipo de ensayo consiste en deformar lentamente una muestra sin entallas previas, hasta la ruptura. Por las características de este tipo de pruebas ha sido ampliamente utilizado para evaluar la susceptibilidad de materiales a procesos de fragilización por hidrógeno.

Mediante este tipo de ensayo la susceptibilidad de los materiales a daños como la fragilización por hidrógeno puede ser evaluada por medio de parámetros cuantitativos como la carga máxima, el porcentaje de elongación, energía absorbida hasta la fractura, tiempo de rotura y el porcentaje de reducción de área, o por criterios cualitativos basados en la presencia o ausencia de grietas secundarias en la fractura frágil.

DISEÑO EXPERIMENTAL



Fuente: Los Autores

3. MATERIALES, EQUIPOS Y ENSAYOS

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

Se utilizó un acero SAE 4140 en estado de entrega recocido-calibrado y en estado bonificado. Para las pruebas electroquímicas se cortaron láminas de espesores 1mm +/- 0.2 mm y fueron desbastados con papel abrasivo 240-600 hasta un espesor de 0.2 mm, la capa que fue recubierta con paladio fue llevada hasta paño.

Tabla 2. Composición química.
Acero SAE 4140
Condición de entrega

Elemento	Composición
C	0.420
Mn	0.770
P	0.016
S	0.022
Si	0.230
Cr	1.040
Ni	0.090
Mo	0.090
Al	0.016
Cu	0.150
Sn	0.010
V	0.003
Ti	0.002
Nb	0.003
Pb	0.001

Fuente: Los Autores

Tabla 3. Composición química nominal
(grado 4140 ASTM A29).

Elemento	composición
C	0.38-0.43
Mn	0.75-1.00
P	0.035 máx
S	0.040 máx
Si	0.15-0.35
Cr	0.80-1.10
Mo	0.15-0.25

3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO

Se realizó temple y revenido con el fin de obtener dureza mayor a 21 RC característico de los aceros resistentes al daño por hidrógeno para lo cual se llevó a una temperatura de 840°C y se templó en aceite, inmediatamente después se hizo un revenido a 565 °C obteniendo así una dureza de 28 RC.

3.3 ANÁLISIS METALOGRÁFICO

En la figura 6 y 7 se presentan las microestructuras del acero SAE 4140, en condición de entrega y después del tratamiento térmico aplicado.

3.3.1 Estado Recocido- Calibrado

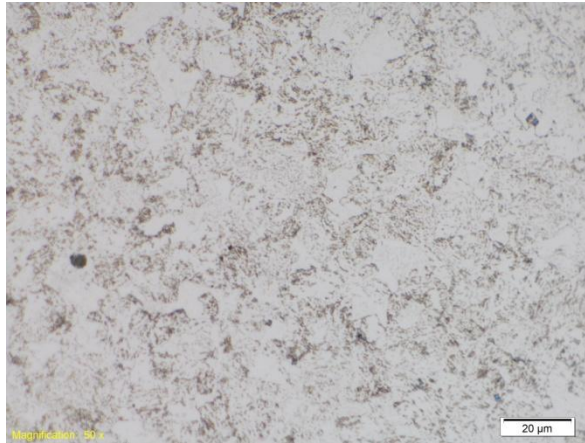


Figura 6. Microestructura SAE 4140 sin tratamiento térmico 1000x
Perlita globulizada y Ferrita
Fuente: Los autores

3.3.2 Estado Bonificado

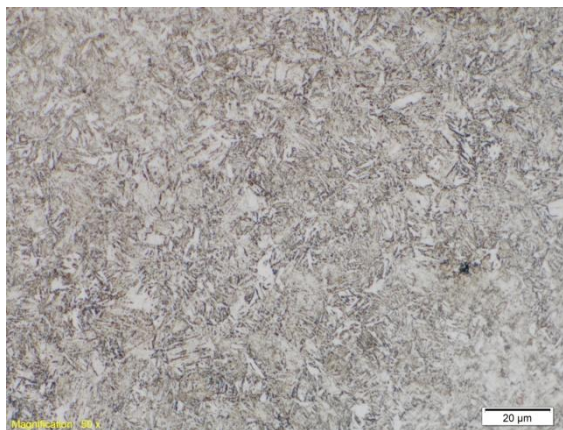


Figura 7. Microestructura SAE 4140 con tratamiento 1000x
Martensita Revenida
Fuente: Los autores

3.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

3.4.1 DUREZA

Tabla 4. Ensayo de dureza acero recocido –calibrado en estado de entrega

TIPO DE DUREZA	Rockwell C
NORMA DE ENSAYO	ASTM E- 10-08
DUREZA	15 RC (Promedio)
EQUIPO	Hardness Tester
CARGA	150kg
IDENTADOR	Diamante

Fuente: Los Autores

Tabla 5. Ensayo de dureza acero Bonificado

TIPO DE DUREZA	Rockwell C
NORMA DE ENSAYO	ASTM E- 10-08
DUREZA	28 RC (Promedio)
EQUIPO	Hardness Tester
CARGA	150kg
IDENTADOR	Diamante

Fuente: Los Autores

3.5 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se maquinaron 2 tipos de probetas con y sin tratamiento térmico, con las medidas de la Figura 8. Estas probetas fueron lijadas en la sección central con papel abrasivo 240-600 hasta obtener un diámetro de 0.3 cm, para eliminar defectos superficiales que facilitara la rotura.

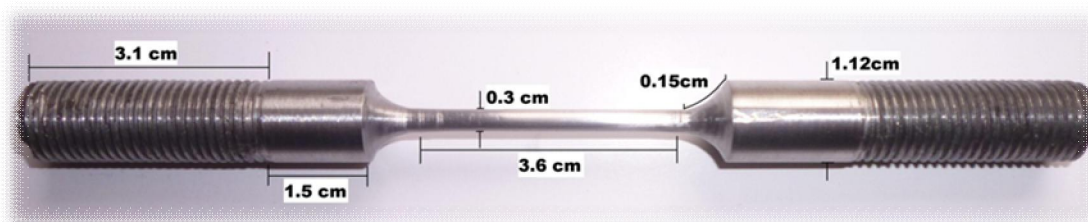


Figura 8. Dimensiones de la probeta a ensayar

Fuente [28]

3.6 EQUIPOS

3.6.1 MICROSCOPIO METALGRÁFICO

Las muestras fueron sometidas a preparación usual metalográfica, consistiendo de una secuencia de lijas hasta granulometría 600 y posterior pulimiento. La revelación de la microestructura fue realizada a través de ataque químico con inmersión en una solución de Nital 2%, utilizándose un tiempo de 10 segundos, aproximadamente.

La apariencia macroestructural de las superficies de las probetas fracturadas se analizó en un microscopio digital con pantalla marca HIROX modelo KH 7700, disponible en el laboratorio de Biomateriales de la Universidad Industrial de Santander.



Figura 9. Microscopio Metalográfico
Fuente: Los Autores

3.6.2 DURÓMETRO DE PEDESTAL

Las Pruebas Rockwell constituyen el método más común para medir la dureza porque son muy simples de hacer y no requieren aptitudes especiales. Muchas escalas diferentes pueden ser utilizadas de entre una

combinación de varios indentadores y diferentes cargas, las cuales permiten la prueba de, virtualmente, todos los metales y aleaciones, desde la más dura hasta la más suave.

Los indentadores incluyen bolas esféricas endurecidas de diámetros de 1/16, 1/8, 1/4 y 1/2 pulgadas (1.588, 3.175, 6.35 y 12.70 mm), y un indentador de diamante cónico (Brale), que es usado para los materiales más duros; existen dos tipos de prueba Rockwell y Rockwell superficial. Para nuestro caso tomamos dureza superficial Rockwell 15N, el cual posee un indentador de diamante cónico y aplica una carga de 150 kgf.



Figura 10 Durómetro Hardness Tester
Fuente: Los Autores

3.6.3 EQUIPO PARA LA EVALUACIÓN DEL SCC

Para llevar a cabo las pruebas de corrosión bajo esfuerzo se utilizó un equipo, compuesto por una celda de PVC y acrílico, un tornillo de compresión, un comparador de carátula y sus respectivos acoples.

Se preparó una solución de H_2SO_4 0.1N, a la cual se le adicionó $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.5M obteniendo un pH 1.2. Una vez llenada la celda

Cada uno de los compartimientos o celdas unitarias de la celda de permeación contiene tres electrodos que se conectan a cada módulo de la interfase electroquímica; uno de los compartimientos de la celda es de generación o de carga de hidrógeno, en el cual se realiza la reacción catódica de evolución de hidrógeno sobre la superficie de ensayo, el otro compartimiento es de detección, en este el hidrógeno que logra permear la muestra es detectado por medio de un electrodo de referencia ubicado en la cercanía de la superficie de la muestra.

Se utilizaron electrodos de referencia de calomel, electrodos auxiliares de grafito y electrodo de trabajo acero SAE 4140.

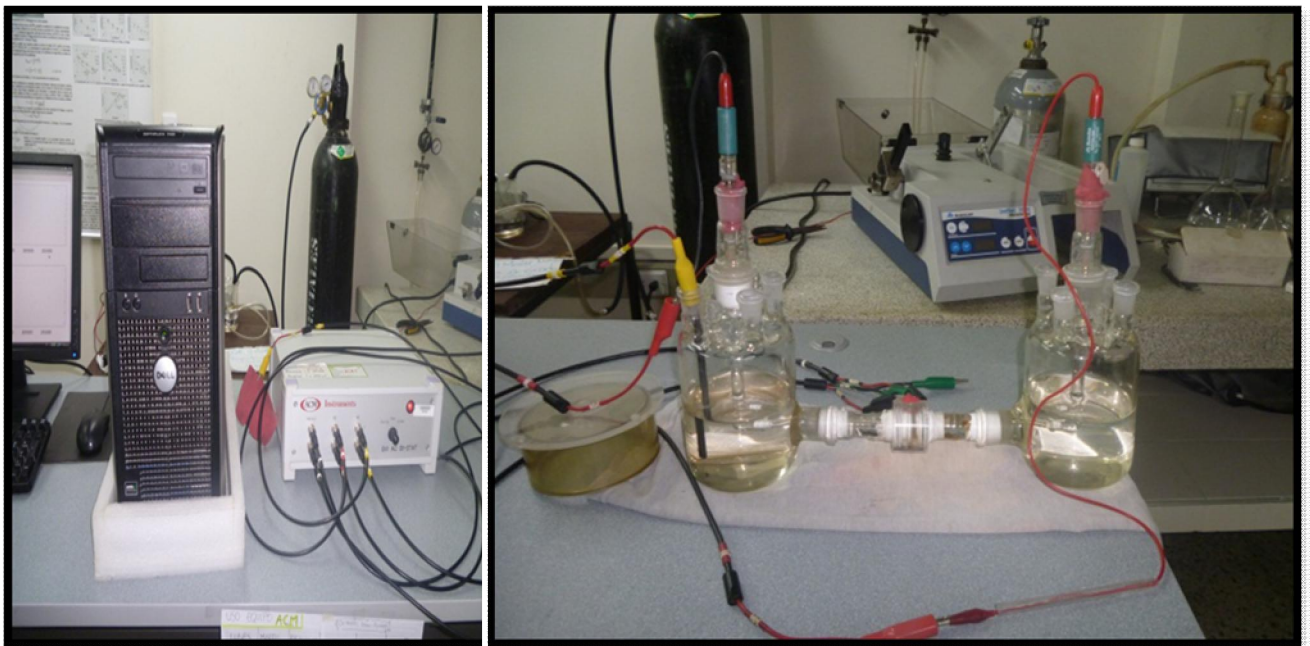


Figura 12. Montaje para Ensayo de Permeación
Fuente: Los Autores

3.7 TÉCNICAS ELECTROQUIMICAS

Las técnicas electroquímicas han sido utilizadas extensivamente durante muchos años, especialmente en el área de la corrosión [25]. Variando los parámetros de ensayo se pueden llevar a cabo pruebas potenciodinámicas (curvas de polarización), pruebas de permeación de hidrógeno (potenciostáticas o galvanostáticas).

3.7.1 ENSAYO DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.

Ensayo basado en la norma ASTM G-5 (Reference test method for making potentiostatic and anodic polarization measurements) en muestras con acabado superficial con lija 240-600 a temperatura ambiente y utilizando como electrolito una solución acuosa de H_2SO_4 0,1 N con burbujeo de nitrógeno a una rata de $150\text{ cm}^3/\text{min}$ con el fin de evitar la contaminación con oxígeno.

Las curvas de polarización potenciodinámica suministran información de las interacciones electroquímicas entre las muestras y el electrolito, especialmente, el inicio de la reacción de reducción, es decir, el potencial de evolución de hidrógeno en la curva catódica; información necesaria para determinar el potencial de generación de hidrógeno que se utiliza en el ensayo de permeación.

3.7.2 ENSAYO DE PERMEACION.

Ensayo basado en la norma ASTM G-148 (Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique). Para esta prueba se utilizó el bipotenciostato (Figura 12). Las probetas fueron lijadas por las dos caras y pulida en la cara de detección donde se realizaría el recubrimiento de paladio, se utilizó una solución de H_2SO_4 0.1 N y $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ 0.5 M en la celda de generación y NaOH 0.2N en la celda de detección, las dos celdas se burbujearon con nitrógeno a una rata de $150\text{ cm}^3/\text{min}$.

3.8 RECUBRIMIENTO DE PALADIO

Se realizó teniendo en cuenta la norma ASTM B679 (Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Palladium for Engineering), este recubrimiento se utilizó en la cara de detección de la celda para lo cual la probeta fue lijada hasta papel abrasivo 600 pasada por paños de $0.3\mu\text{m}$ y $0.05\mu\text{m}$, fue utilizado una solución de PdCl, aplicando la segunda ley de Faraday se obtuvieron las condiciones necesarias para formar una capa de paladio de $3\mu\text{m}$ (anexo 1).

3.9 ENSAYO DE CORROSION BAJO ESFUERZO

Ensayo basado en la norma Nace Tm0177 (Metals For Resistance To Environmental Cracking), se usó una solución de H_2SO_4 0.1 N y $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, aplicando una deformación de 90% del límite elástico. Para la realización de este ensayo se dio uso de un sistema de monitoreo el cual permitió la toma del tiempo exacto de rotura de las probetas ensayadas (anexo2).

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 CURVA DE POLARIZACIÓN CATÓDICA

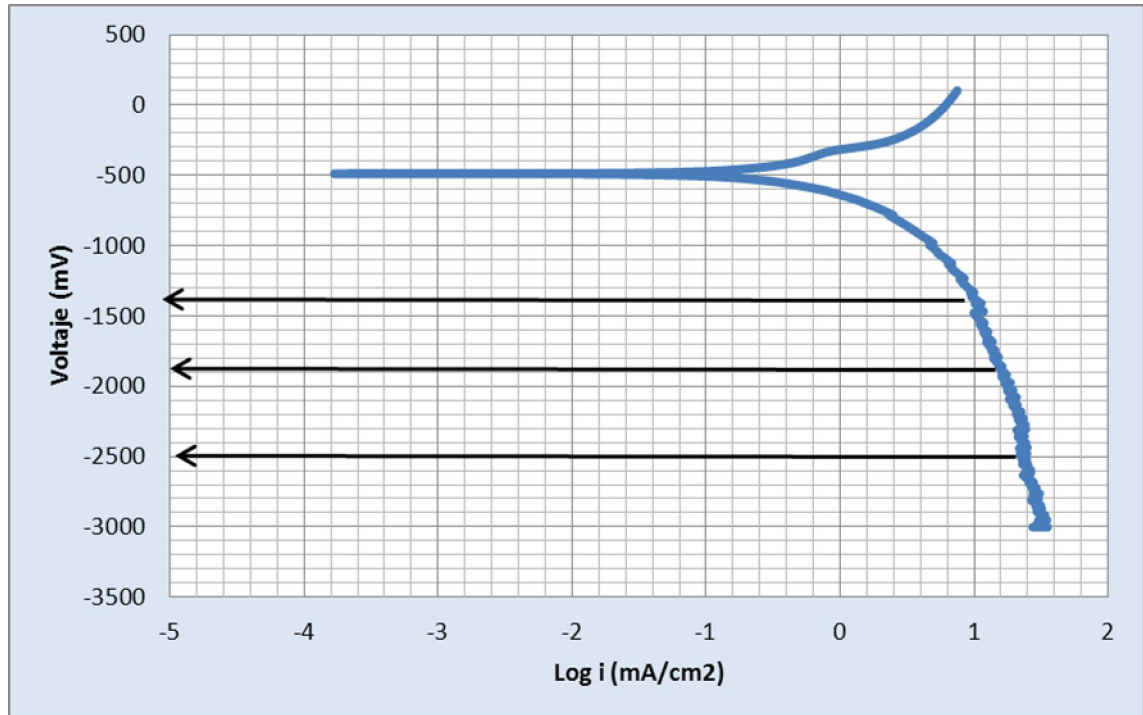


Figura 13. Curva de polarización potenciodinamica del acero SAE 4140
Fuente: Los Autores

Esta curva muestra el comportamiento del acero SAE 4140 expuesto en una solución H_2SO_4 a 0.1 N, previamente desoxigenada de la cual se establecieron los potenciales de reducción de hidrógeno (reacción 4), dichos potenciales fueron -1.4V, -1.8V, -2.5V siendo el primero de ellos el más utilizado en muchos proyectos durante el cargamento catódico, esto se debe a que, a estas condiciones se garantiza la generación de hidrógeno por encontrarse en la fase donde inicia el estado de control por concentración, por lo cual es escogido este potencial.

Los potenciales de -1.8V y -2.5V fueron seleccionados con el fin de estudiar el efecto del SCC sobre el acero, al utilizar potenciales catódicos más negativos. Estos potenciales se aplicaron en el ensayo de los anillos y posteriormente en el ensayo de permeación de hidrógeno.

4.2 ENSAYO DE CORROSIÓN BAJO ESFUERZO

Tabla 6. Resultados ensayo de anillos tensores

	Potencial(V)	Tiempo (h)															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Recocido sin adición de (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O)	-1,4	---	---														
	-1,8			---													
	-2,4				--												
Recocido con adición de (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O)	-1,4				18.2	18											
	-1,8						14	13.8									
	-2,4								6.4	6							
Bonificado con adición de (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O)	-1,4										--	23					
	-1,8												19	-			
	-2,4															12	

Fuente: Los Autores

Se utilizó un sistema de monitoreo detectando el instante exacto en el que las probetas sufrieron rotura, las probetas no superaron un tiempo de ensayo mayor a 5 días, se utilizaron en total 16 probetas las cuales fueron divididas en 3 grupos.

Todas las probetas fueron ensayadas aplicando cargamentos catódicos en los 3 potenciales seleccionados de la gráfica de polarización potenciodinámica. Las probetas 5-16 fueron ensayadas adicionando tiosulfato de sodio a la solución con y sin tratamiento térmico, las 4 primeras fueron ensayadas sin la adición de tiosulfato de sodio a la solución y sin previo tratamiento térmico, las probetas no fueron ensayadas por más de 5 días.

4.2.1 PROBETAS ENSAYADAS EN ESTADO RECOCIDO-CALIBRADO SIN ADICIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO.

Al observar los anillos se encontró que al aplicar los potenciales catódicos la probeta mostró formación de hidrógeno gaseoso (H₂) como lo muestra la figura 14. Estas se observaron más, al aumentar los potenciales catódicos. La formación de hidrógeno gaseoso evidencia la reacción de reducción de H (reacción 4), sin embargo, no permaneció en su forma atómica (H⁰) sino que este se recombina formando hidrógeno

gaseoso, el cual no puede absorberse a través del material por ser de mayor volumen, debido a que las probetas 1-4 no sufrieron rotura se puede evidenciar que el hidrógeno atómico no tuvo el suficiente tiempo para difundirse a través del material siendo más rápida la velocidad de recombinación del mismo. (Tabla 6)

4.2.2 PROBETAS ENSAYADAS EN ESTADO RECOCIDO-CALIBRADO CON ADICIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO.

Se utilizaron las probetas 5-10 para este ensayo. Inicialmente se adicionaron pequeñas cantidades de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0.5M, observando que a medida que se aumentaba el potencial catódico era necesario mayor cantidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, por lo cual se escogió la cantidad que a mayores potenciales mostrara poca formación de H_2 gaseoso, la cual fue $5.27 \cdot 10^{-7}$ ppm de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Los tiempos de rotura para estas probetas se encuentran registrados en la tabla 6. Se evidenció que a mayores potenciales catódicos la probeta sufrió mayor fragilización por hidrógeno ya que los tiempos de rotura fueron menores a estos potenciales.

4.2.3 PROBETAS ENSAYADAS EN ESTADO BONIFICADO CON ADICIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO

Se utilizaron las probetas 12-16. Analizando los tiempos de rotura para estas condiciones (tabla 6), se puede deducir que el acero 4140 templado y revenido es más resistente a la fragilización por hidrógeno que el acero 4140 ensayado como se recibió (recocido-calibrado). Esto es comprobado con las normas NACE [28] y en general con la teoría de materiales resistentes al daño por hidrógeno [28] que afirman que los aceros utilizados en ambientes hidrogenados deben tener durezas mayores a 21 RC, así las muestras tratadas térmicamente registraron valores de dureza de 28RC mientras que las muestras ensayadas recocidas y calibradas registraron 15 RC de dureza.

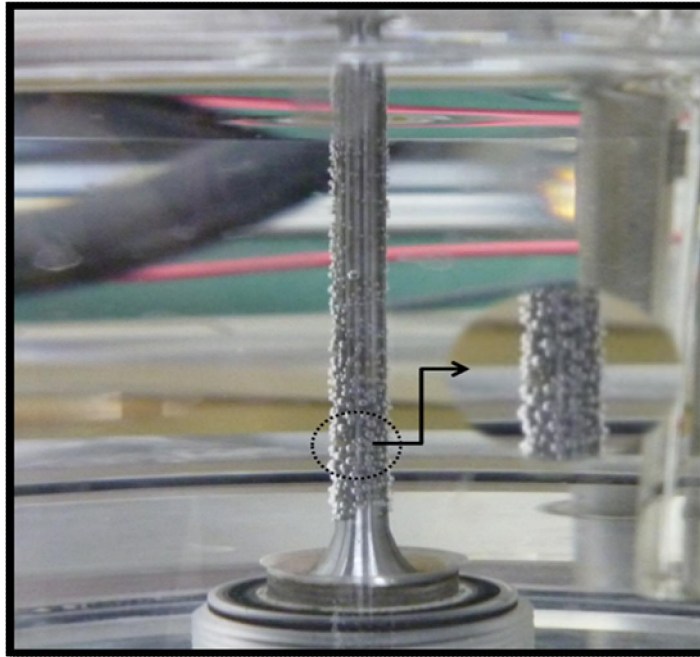
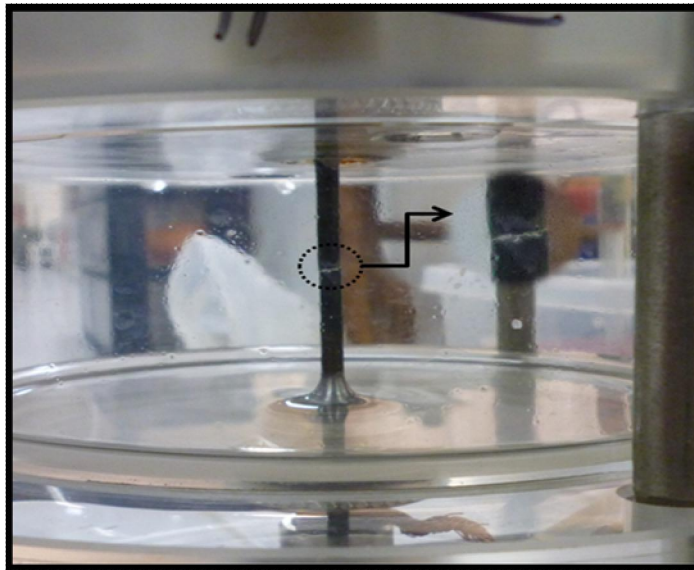


Figura 14. Probeta ensayada en anillo tensor a -1.4V sin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
Fuente: Los Autores



. Figura 15. Probeta ensayada en anillo tensor a -1.4V con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Fuente: Los Autores

4.3 DIAGRAMAS DE POURBAIX

Utilizando el programa HYDRA and MEDUSA se graficó el E_{SHE}/V vs pH para las especies de Fe y H_2SO_4 sin $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ($S_2O_3^{2-}$) figura 16 y con $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ figura 17.

La figura 16 muestra que a potenciales superiores a -500 mV el acero se corroe por lo cual a los potenciales trabajados, el acero no fue oxidado, esto se pudo evidenciar ya que las probetas no mostraron disminución en el diámetro.

En la tabla 8, la tercera figura a un potencial de -1,8V, muestra existencia de corrosión en la parte superior donde se dio la fractura, esto se debe a que al romper la probeta es interrumpido el circuito de potencial aplicado, quedando así la probeta al potencial del circuito abierto el cual correspondía a -0.45V, al observar la figura 16 se encuentra que a potenciales inferiores -0.5V y pH inferiores a 8 el hierro es corroído, por lo cual a las condiciones dadas esta probeta sufrió corrosión.

La figura 17 muestra el sistema H_2O y $S_2O_3^{2-}$ donde se puede observar las zonas de estabilidad de H_2S Y HS^- , por lo cual para las condiciones trabajadas se tiene la formación de H_2S , sin embargo estudios han encontrado que el anión HS^- tiene un efecto envenenador catalítico sobre la reacción de recombinación del hidrógeno favoreciendo así la difusión de átomos de hidrógeno hacia el interior del material el cual causa fragilización por hidrógeno [21].

Se manejó una solución con pH 1.8 que para las condiciones de trabajo formaría H_2S , el cual no tiene un efecto envenenador, sin embargo debido a la rotura de las probetas se pudo observar el efecto de envenenamiento de la solución, en donde el pH de la superficie del material pudo cambiar por efecto de la reducción del H^+ , disminuyendo su concentración y aumentando el pH en la superficie de reducción dando así espacio a la formación de HS^- al cual se le atribuye el efecto de envenenamiento.

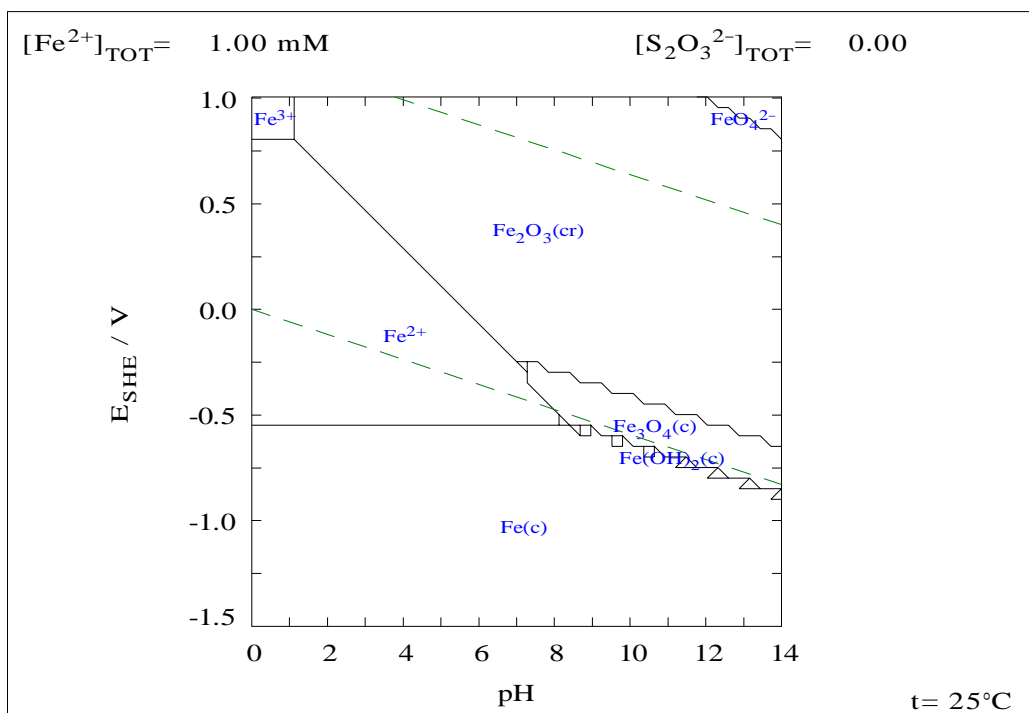


Figura 16. Diagrama de purbaix Fe-H₂O. Fuente: Los Autores

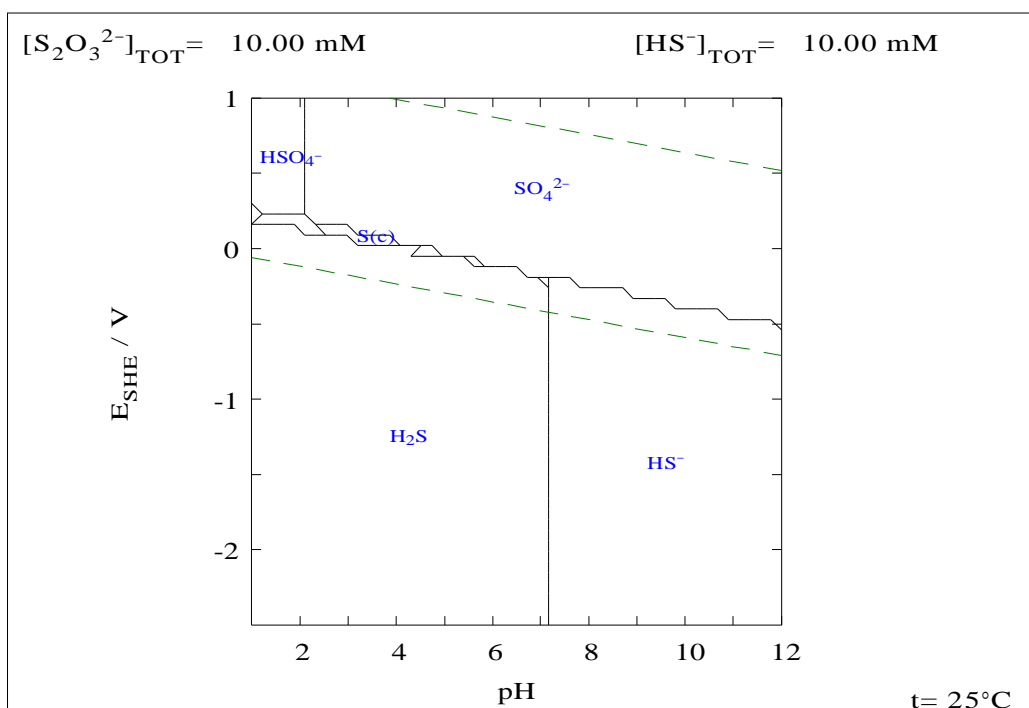


Figura 17. Diagrama de purbaix H₂O SH₂O Fuente: Los Autores

Tabla 7. Tipo de soluciones acuosas utilizadas en el SCC

SOLUCIÓN	COMPOSICIÓN	pH
TRABAJADA	0.1NH ₂ SO ₄ , 5.27*10 ⁻⁷ ppm de Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	1.2 - 1.8
NACE	NaCl 5% + 0,5% ácido acético+ H ₂ S (saturado-2800 ppm)	3.0 – 3.8

Fuente: Los Autores

La tabla 7 muestra la composición y el pH de la solución trabajada comparada con la solución NACE.

La solución manejada por la NACE utiliza el ácido acético como medio portador de hidrógeno así como el ácido sulfhídrico, este último también tiene la función de envenenar la solución, siendo este de vital importancia en la absorción de hidrógeno.

La solución trabajada en este proyecto utilizó ácido sulfúrico como medio portador de hidrógeno y tiosulfato de sodio con el fin de evitar la recombinación de hidrógeno. Por los resultados obtenidos se pudo comprobar el efecto envenenador del tiosulfato de sodio.

El H₂S tiene problemas de manejo debido a su gran toxicidad, a diferencia del tiosulfato de sodio el cual puede usarse sin mayores problemas de seguridad y como lo muestran los resultados obtenidos, este cumple la función de evitar la recombinación del hidrógeno.

4.4 ANALISIS DE GRIETAS

En la tabla 8 y 9 se encuentran fotografías frontal, superior y frontal lijada (240- 600) y pulida (0.3, 0.05µm) respectivamente, tomadas con el microscopio metalográfico olympus y Hirox, donde se observa la morfología de rotura y agrietamiento presentado en cada potencial manejado. Se puede apreciar que a medida que se hace más catódico el potencial es menos visible el agrietamiento, esto se debe a que a un potencial más negativo hay mayor afluencia en la entrada de hidrógeno

atómico, siendo este factor determinante en el agrietamiento del material, ya que llega con mayor facilidad a un punto crítico de concentración sobre la primera grieta formada, la cual se propaga al punto de terminar en rotura.




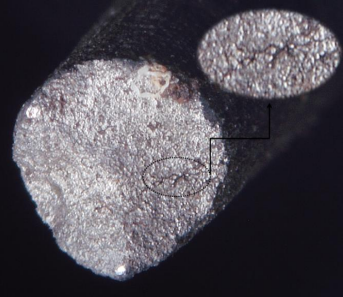




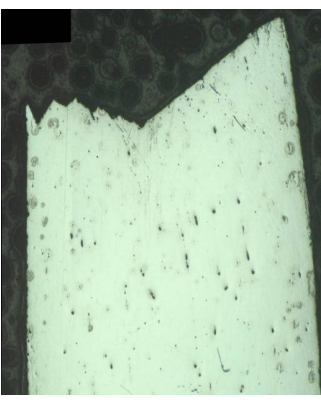
Por el contrario para potenciales menos catódicos se observa mayor agrietamiento superficial como se muestra en las tablas 8 y 9. En los potenciales de -1.4V, se aprecian grietas longitudinales, así como transversales en las fotografías lijadas y pulidas.

Para el potencial de -1.8V tabla 8 y 9, en las fotografías frontales lijadas y pulidas no se aprecian grietas en la superficie de la probeta, en la tabla 8 son observadas algunas grietas transversales y unas longitudinales en la tabla 9, al compararlas con el potencial de -2.5V se aprecia una clara disminución del agrietamiento, superficial e interno, debido a que el efecto del SCC es más visible cuando se da el tiempo necesario para que las grietas puedan formarse y propagarse en el material, tiempo que depende del grado de severidad del medio acuoso y las condiciones a las que este se encuentre, al aumentar las condiciones de absorción de hidrógeno el tiempo de rotura disminuye, como se observa en la tabla 6, donde los tiempos de rotura para probetas recocidas-calibradas fueron 18.1, 13.9, 6.2h, y para probetas en estado bonificado 23, 19, 12h para potenciales de -1.4V, -1.8V y -2.5V respectivamente.

En la tabla 8 fotografía vista superior a -1.4V, se observa claramente morfología de grietas ramificadas típicas del SCC.




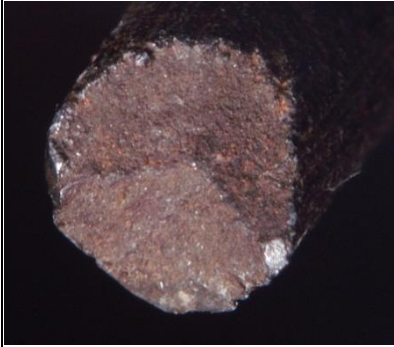
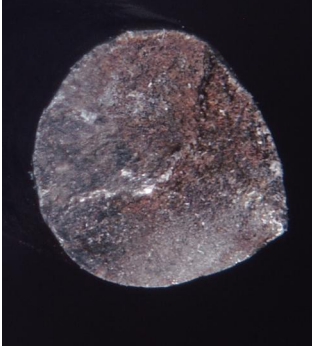
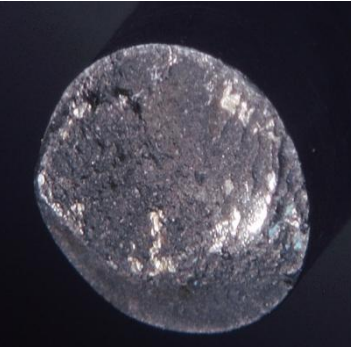
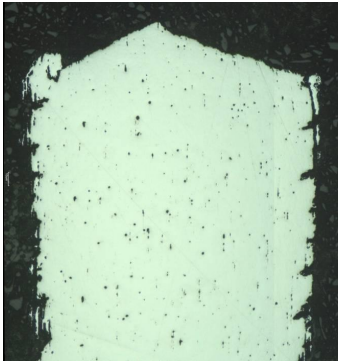

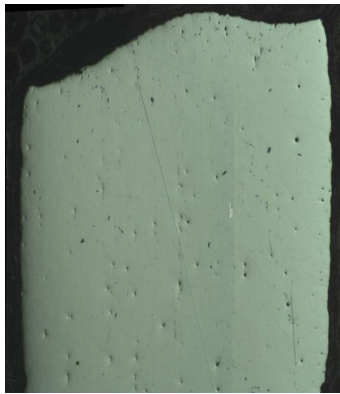
Las superficies de fractura de las probetas mostradas en tabla 8 y 9 indican fractura frágil sin disminución de diámetro.

Tabla 8. Probetas Recocido- Calibrado a 50x

-1.4V	-1.8V	-2.5V
		
		
		

Fuente: Los Autores

Tabla 9. Probetas Bonificadas a 50x

-1.4V	-1.8V	-2.5V
		
		
		

Fuente: Los Autores

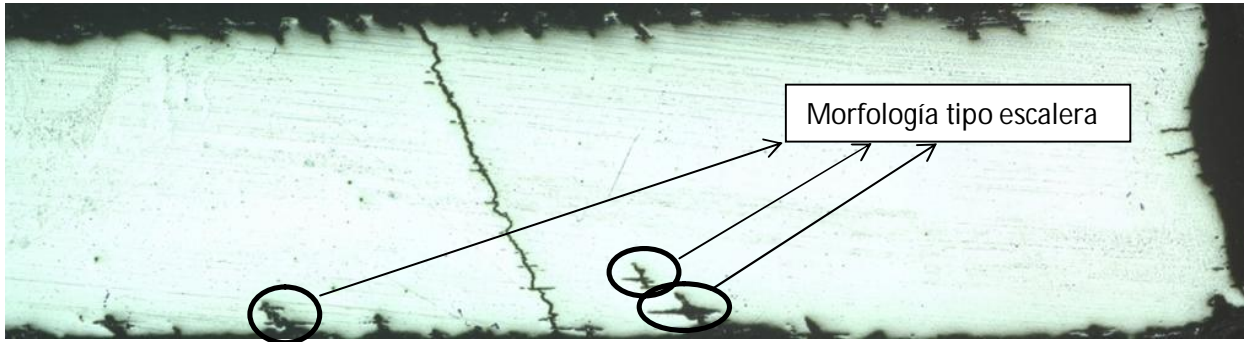


Figura 18. Morfología de agrietamiento
Fuente: Los Autores

En la figura 19 se muestra una sección de la grieta principal de la figura 18. En esta se aprecia la propagación de la grieta, la cual ocurre en el campo de tensiones donde las grietas tienden a unirse con otras grietas por un mecanismo de corte plástico transgranular, debido a la presión interna resultante de la acumulación de hidrógeno [14]. Se debe tener en cuenta en este caso el carácter transgranular de la grieta transversal.

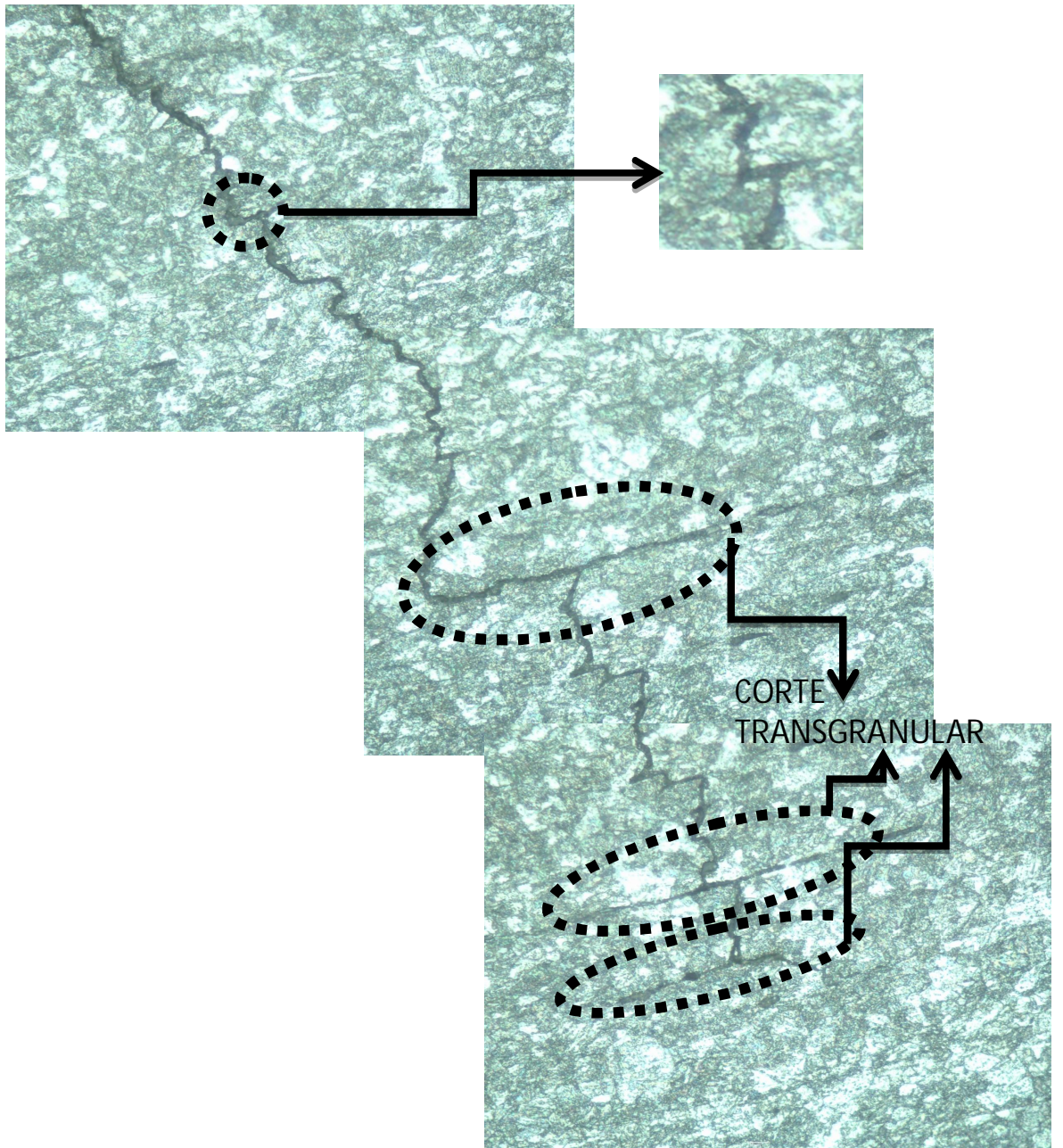


Figura 19. Propagación y morfología de las grietas
Fuente: Los Autores

4.5 CURVAS DE PERMEACION

Las curvas experimentales corriente Vs tiempo, se observan en las figuras 20, 21,22; donde cada una representa los tres potenciales de generación de hidrógeno, utilizados en el ensayo de anillos tensores.

Estas curvas experimentales fueron obtenidas de la permeación de hidrógeno por el método duplo-potenciostático, registrando la evolución de la corriente anódica en función del tiempo hasta llegar a un estado estacionario.

Para la realización de esta prueba se usó la celda descrita en la figura 12, con cada potencial seleccionado, se dejó la celda durante un tiempo necesario para alcanzar el estado de estabilidad en el que la corriente no variara con el tiempo (tabla 10), para lo cual fue necesario que la muestra no sufriera oxidación, este tiempo de estabilidad se tomó en la celda de detección donde se había realizado el recubrimiento de paladio.

En la figura 23 se puede observar la diferencia entre los 3 potenciales utilizados en el ensayo de permeación de hidrógeno, en el cual se evidencia que a potenciales más catódicos la corriente anódica es mayor.

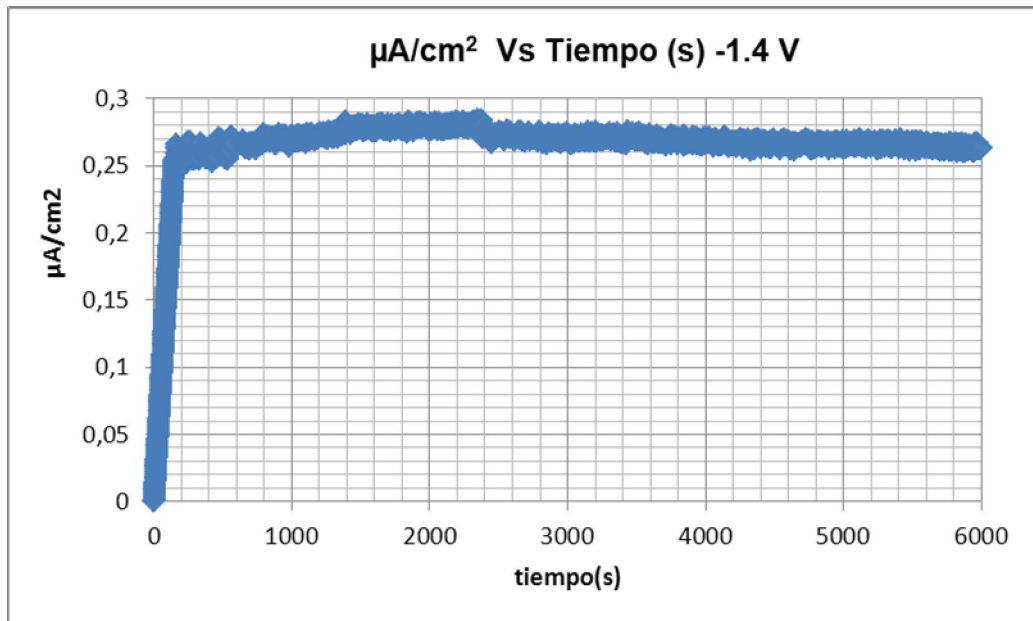


Figura 20. Curva de Permeación a -1.4 V
Fuente: Los Autores

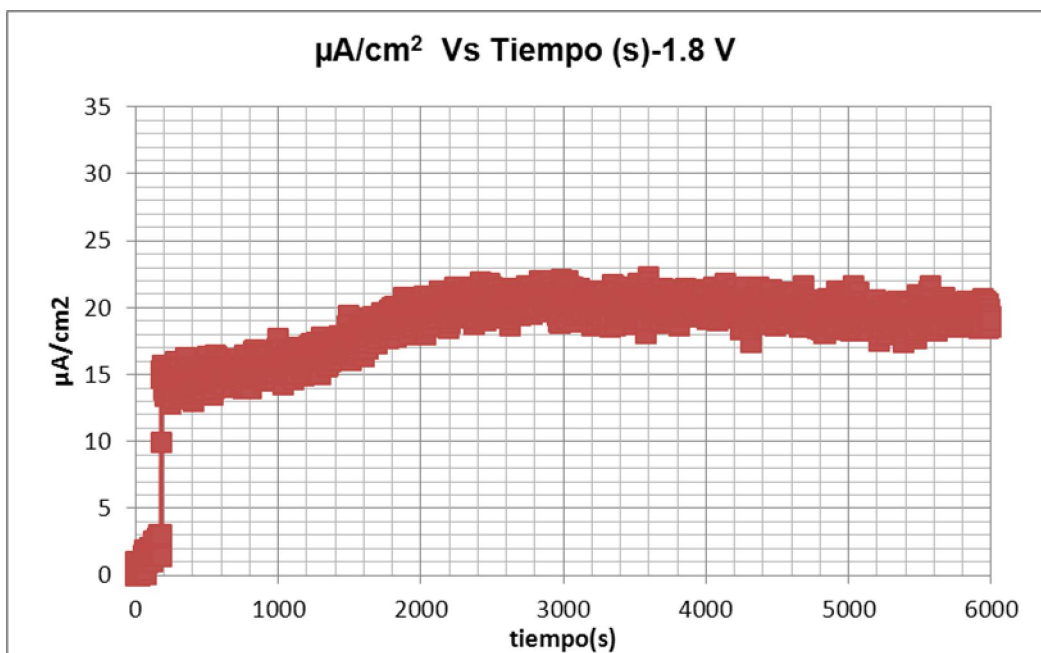


Figura 21. Curva de Permeación a -1.8 V
Fuente: Los Autores

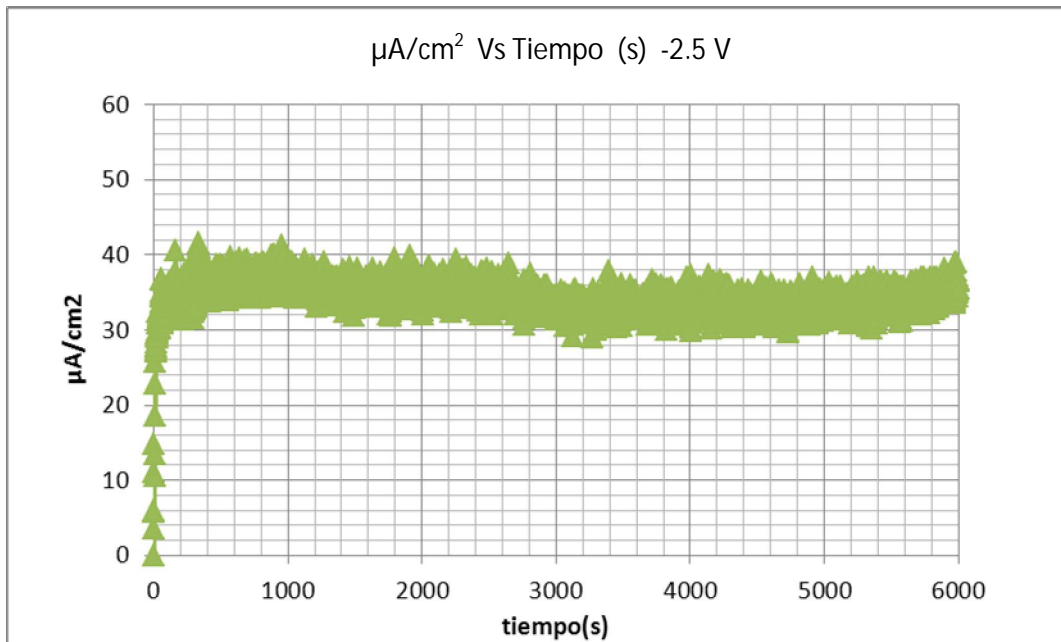


Figura 22. Curva de Permeación a -2.5
Fuente: Los Autores

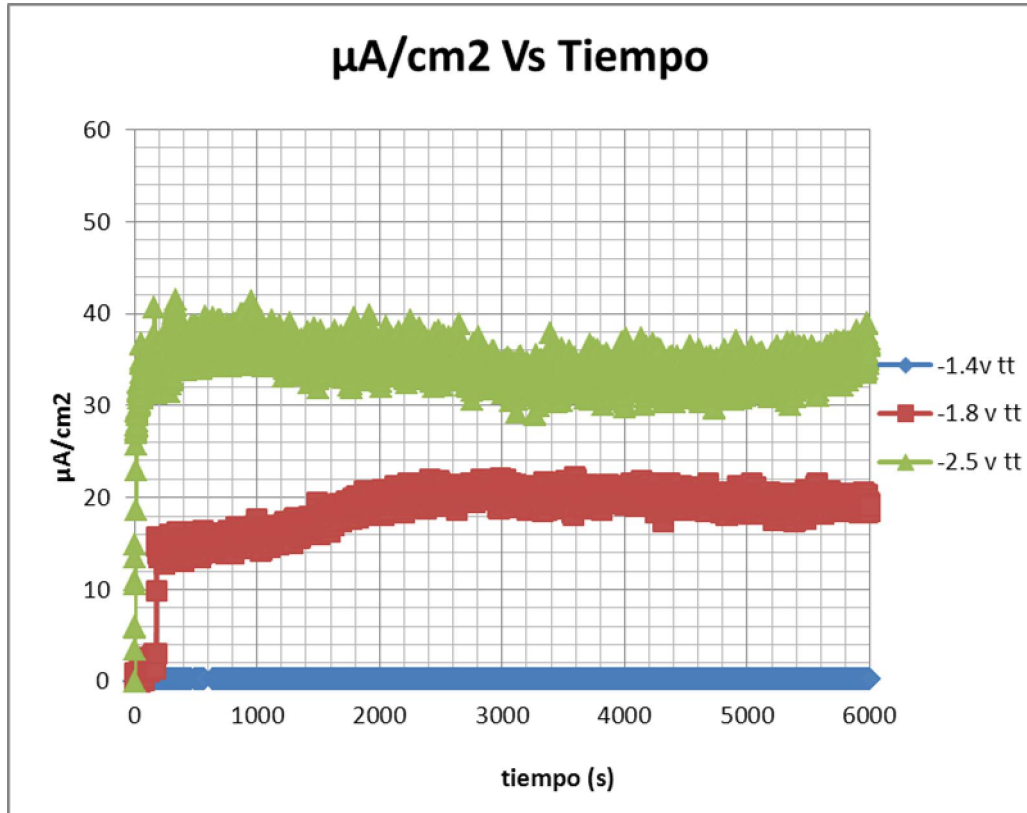


Figura 23. Curva de Permeación a los potenciales trabajados
Fuente: Los Autores

Tabla 10. Tiempo en alcanzar el estado estable en la curva de permeación para cada uno de los potenciales de generación

Potencial(voltios)	Tiempo(segundos)
-1,4	11550
-1,8	12220
-2,5	11987

Fuente: Los Autores

Tabla 11. Valores de corriente obtenidos para cada uno de los potenciales de generación de hidrogeno

Potencial(voltios)	Corriente(A/cm²)
-1,4	2,7050E-07
-1,8	2,0520E-05
-2,5	3,5200E-05

Fuente: Los Autores

4.6 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

Los parámetros de la cinética de permeación se encuentran registrados en la tabla 11.

A continuación se muestra los cálculos realizados para la determinación de estos parámetros para las probetas de SAE 4140 recubiertas con paladio en la celda de detección, para un potencial de generación de -2,5 V y un espesor de 0,2 mm.

El coeficiente de difusión se determinó por el método del "Time lag"(G-148) ecuación 6, siendo este el método más utilizado en las investigaciones sobre permeación.

$$TLag = 0.6299 * t_{\infty}$$

$$TLag = 0.6299 * 11987$$

$$TLag = 7550,6113$$

El coeficiente de difusión se calculó utilizando la ecuación 6.

$$D = \frac{s^2}{6 * TLag}$$

$$D = \frac{0.03cm^2}{6 * 7550,61}$$

$$D = 1,98659 \times 10^{-8} \frac{cm^2}{s}$$

La solubilidad aparente se calculó mediante la ecuación 8.

$$S = \frac{s * i_{\infty}}{D * F}$$

$$S = \frac{0.03cm * 3,5200 \times 10^{-05} \frac{A}{cm^2}}{1,98659 \times 10^{-8} \frac{cm^2}{s} * 96485 \frac{coul}{mol}}$$

$$S = 7,68 \times 10^{-04} \frac{\text{molH}}{\text{cm}^3}$$

La permeabilidad se calculó por medio de la ecuación 9.

$$P_{\infty} = S * D$$

$$P_{\infty} = 7,68 \times 10^{-04} \frac{\text{molH}}{\text{cm}^3} * 1,986 \times 10^{-08} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$P_{\infty} = 1,52476^{-11} \frac{\text{molH}}{\text{cm} - \text{s}}$$

Tabla 12. Parámetros de permeación de hidrogeno

POTENCIAL	Tlag	Tiempo de estabilidad (s)	i_{∞} (A/cm ²)	D(cm ² /s)	S (mol /cm ³)	P_{∞} (molH/cm-s)
-1,4	7275,345	11550	2,7050E-07	2,06176E-08	5,68E-06	1,17E-13
-1,8	7697,378	12220	2,0520E-05	1,94872E-08	4,56E-04	8,88864E-12
-2,5	7550,6113	11987	3,5200E-05	1,98659E-08	7,68E-04	1,52476E-11

Fuente: Los Autores

En la tabla 12. Se muestran todos los valores calculados de los parámetros de permeación de hidrogeno.

Debido a que el coeficiente de difusión (D) depende de los defectos internos presentes en la microestructura del metal, los valores presentados en la tabla 12, no muestra cambios importantes en dicho coeficiente ya que se usó un solo tipo de acero para estas pruebas “SAE 4140 Bonificado”.

Los valores de solubilidad aumentaron con el incremento del potencial catódico, lo que indica una mayor concentración de hidrógeno total introducido y almacenado en la muestra ensayada. En la figura 25 se puede observar un incremento de la solubilidad en el potencial de -1.4 V a -1.8 V de 5 a 456 (451 mol H/cm³)*10⁶, al siguiente potencial más catódico de -2.5V el aumento fue de 456 a 767 (309 mol H/cm³)*10⁶, lo que indica un aumento de la solubilidad a potenciales más catódicos, pero un menor cambio de este valor en los potenciales donde la curva de polarización tiende a ser una línea recta y la densidad de corriente no varía considerablemente con el aumento del potencial figura 13. De igual forma se observa el comportamiento en la figura 26 para el aumento de

la permeabilidad con el potencial, ya que tanto la solubilidad como la permeabilidad son directamente proporcionales al densidad de corriente anódica.

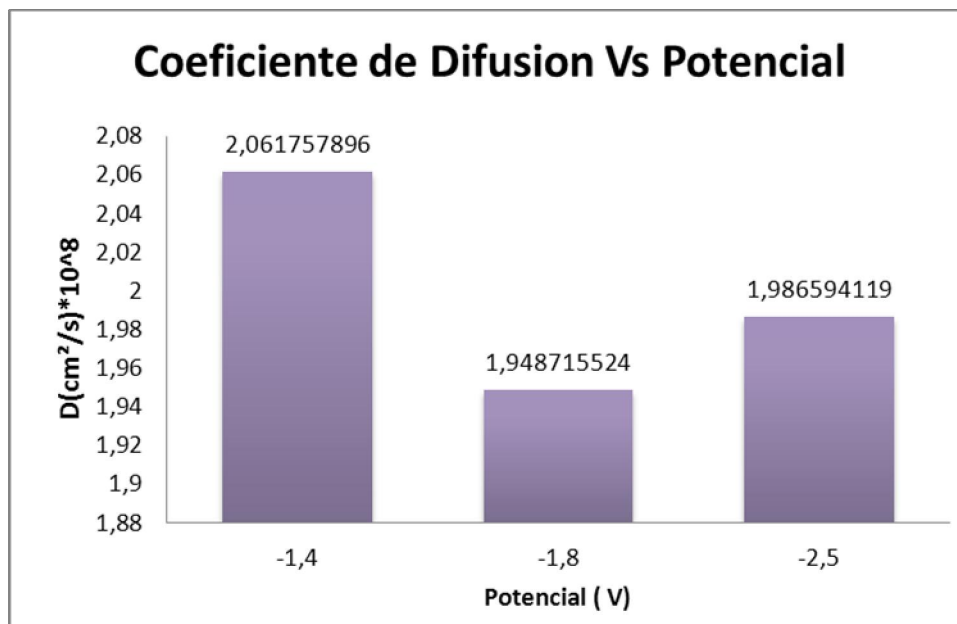


Figura 24. Valores de los coeficientes de difusión, calculados a partir de los diferentes potenciales de generación de hidrógeno.

Fuente: Los Autores

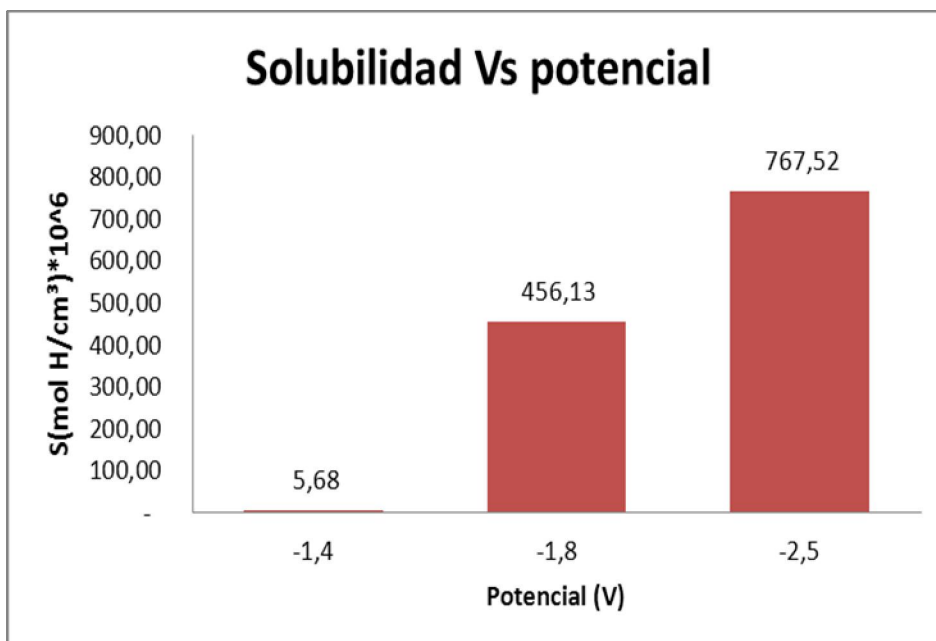


Figura 25. Valores solubilidad, calculados a partir de los diferentes potenciales de generación de hidrógeno.

Fuente: Los Autores

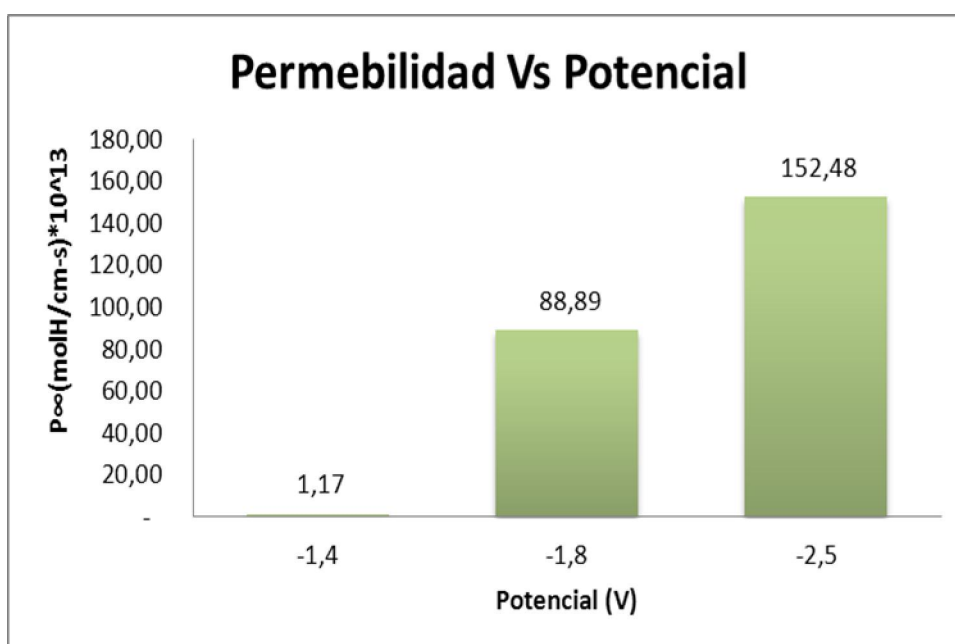


Figura 26. Valores permeabilidad, calculados a partir de los diferentes potenciales de generación de hidrogeno.

Fuente: Los Autores

CONCLUSIONES

- Se encontró que adicionando $5.27 \cdot 10^{-7}$ ppm de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se daban las condiciones necesarias de adsorción de H^0 ya que la solución a un pH cercano a 7 forma HS^- como se explicó en la figura 17 (diagrama pourbaix), el cual envenenó la solución evitando la recombinación del H^0 , permitiendo su posterior absorción. Sin la adición de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se comprobó que el hidrógeno no es absorbido debido a la formación de hidrógeno molecular (H_2), evitando la fragilización por hidrógeno y por ende no se presentó rotura en las probetas ensayadas a estas condiciones.
- La tabla 6, indica los tiempos de rotura para las probetas ensayadas en estado de entrega (recocido y calibrado) y en estado bonificado donde se puede observar que a potenciales más negativos la rotura se dio en menos tiempo, siendo así el potencial de -2.5 V el que produjo mayor fragilización por hidrógeno en las soluciones donde fue agregado el tiosulfato de sodio.
- Los resultados obtenidos en el ensayo de permeación de hidrógeno, permitieron determinar que el aumento del potencial catódico favorece la fragilización por hidrógeno, ya que el valor de la corriente anódica y en consecuencia la solubilidad aumentaron, a potenciales más negativos, lo que explica el menor tiempo de rotura de las probetas ensayadas en los anillos tensores a estos potenciales.
- Se obtuvo una solución alternativa a la planteada por NACE-INTERNACIONAL en la realización de pruebas de SCC, utilizando como medio acuoso: H_2SO_4 0.1N, $5.27 \cdot 10^{-7}$ ppm de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ la cual dio las condiciones necesarias para la fragilización por hidrógeno,

siendo este tipo de solución una alternativa de trabajo más viable por no tener problemas de toxicidad como lo es la solución NACE.

- Debido a las condiciones electroquímicas trabajadas, las probetas sometidas al SCC sufrieron agrietamiento por efecto de la fragilización por hidrógeno y no por un proceso de corrosión, ya que las muestras no presentaron reducción de diámetro y la forma de agrietamiento fue similar al mecanismo de HIC característico de la fragilización por hidrógeno.

RECOMENDACIONES

Medir durante la aplicación del potencial catódico el pH en la superficie de la muestra usada como electrodo de trabajo, ya que esto permite comprobar la formación de HS^- .

Debido a que el tiempo de acción del tiosulfato de sodio es corto, es necesario determinar este y posteriormente realizar la prueba con adiciones periódicas del mismo durante el cargamento catódico.

Se recomienda realizar un decapado previo al recubrimiento de paladio que le dé a la superficie metálica una rugosidad que facilite la adhesión del sustrato de paladio, de lo contrario este no se adhiere lo suficiente desprendiéndose en la prueba de permeación de hidrógeno.

BIBLIOGRAFIA

[1] PRESSOURE, G.M; and BERNSTEIN, I.M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. Metallurgical transactions A. Vol 3, No 2, pp 1571-80. 1980.

[2] BERMUDEZ, C. M. Estudio de la influencia de los atrapadores de hidrogeno sobre los parámetros de permeación de hidrogeno en un acero de bajo contenido de carbono. Tesis de maestría en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2000, 5p.

[3] RÉQUIZ, R., CAMERO, S., ARISTIZABAL, V. and RIVAS, A. Estudio del daño por hidrógeno en uniones soldadas de un acero API 5L X52. En: Revista de Metalurgia, Vol. 44, 2008, p. 101 – 112.

[4] Página Web:

http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_1/illustr/t1_3_3.html

[5] CHARCA, S. Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration. Puerto Rico, 2005.

[6] BOLLINGER, E; DURET-THUAL. C; MANOLATOS, P; Influence of microestructure on difusión and trapping of hydrogen in low carbon steel heat affected zones. The material properties council. pp. 390-393. 1993.

[7] ASM, 1990, "Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys", Metals HandBook, v. 1, Metals Park, Ohio.

[8] ELIAZ, N., SHACHAR, A., TAL, B., ELIEZER, D., "Characteristics of Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High-Strength Steels", Engineering Failure Analysis, v. 9, pp.167-184, 2002.

[9] TIWARI, G. P., BOSE, A., CHAKRAVARTTY, J. K., WADEKAR, S. L., TOTLANI, M. K., ARYA, R. N., FOTEDAR, R. K., "A Study of Internal Hydrogen Embrittlement of Steels", Materials Science and Engineering, v. A286, pp. 269-281, 2000.

[10] BAKER, R.G.; NUTTING, J.; 1959. "The tempering of 2 ¼ Cr-1Mo steel after quenching and normalizing". Journal of Iron and Steel Institute, 192, pp. 257-268 apud ASM METALS HANDBOOK, 1990, ECKSTEIN, 2002.

[11] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Energy. Fitness-For-Service API 579-1/ASME FFS-1. SECOND EDITION. Cap. 9. 2007.

[12] PRONSATO, M. E., BRIZUELA, G., JUAN, A., "The Electronic Structure and Location of H Pairs in bcc Fe Edge Dislocation", Applied Surface Science, v. 173, pp. 378 – 379, 2001.

[13] CRISTIAN CANABAL MENDEZ, JOSE LUIS VILLAMIZAR, Efecto de un recubrimiento protector en la superficie de salida del hidrogeno para pruebas de permeación electroquímica, Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2001.

[14]. VARGAS, Fabio, Estudio del Comportamiento de Recubrimientos Termorociados Expuestos a Ambientes Hidrogenados. Tesis de Maestría Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2003.

[15]. SERGEEVA, T. K. and GOLOVANENKO, S. A., "Microstructural Aspects of Failure Caused by Hydrogen Embrittlement of Gas Pipeline Steels", Proceedings of an Int. Seminar on Fracture in Gas Pipeline, pp: 219 – 243, 1984.

[16]. IKEDA, A., MORITA, Y. and TERASAKI, F., "On the Hydrogen Induced Cracking of Line Pipe Steel Under wet Hydrogen Sulfide Environment". Paper N° 487, Second Int. Cong. on Hydrogen in Metals. 1977.

[17]. IINO, M., "The Extension of Hydrogen Blister Crack Array in Line Pipe Steels", Metallurgical Transactions, Vol 9^a, N° 11, pp: 1581, 1978.

[18]. NAGUNO, M., "Line pipe for sour service", copper in steel proceedings, ATB-METALLURGIE, vol. 23, N° 3, pp: 11.1- 11.22, 1983.

[19]. COLDREN, A. P. and TITHER, G., "Metallographic Study of Hydrogen Induced Cracking in Line Pipe Steels", Journal of Metals, Vol. 28, N° 5, pp: 5 – 10, 1976.

[20]. IINO, M., NOMURA, N. and TAKEDA, T., "Engineering Solutions to the H₂S Problem in Line Pipes", Proceedings of Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels of the First International Conference, Ed. C.G. Interrante G. M. Pressouyre – ASM, 1982.

[21]. FABRI, M. FABIANO, J., Estudo da Corrosão de Aços baixa liga em meios aquosos contendo H₂S, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1987.

- [22]. DEVANATHAN, M. y STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proc. Roy. Soc. A, Vol. 270, 1962.
- [23]. DICK, L. Estudos electroquimicos de permeação de hidrogenio e determinação de concentrações criticas de hidrogenio em um aço de alta dureza. Brasil, 1986.
- [24]. OLAYA, M. Jairo E., Efecto de la Temperatura de solución hidrogenante y del espesor de la muestra sobre los parámetros de permeación de hidrógeno en un acero de bajo carbono. Universidad Industrial de Santander. Tesis de Maestría. Bucaramanga. Julio de 2000.
- [25]. E.L. Liening, Electrochemical corrosion testing techniques. En: Process industries Corrosion. Michigan. p. 85 - 121.
- [26]. JOIA, C. J. B de; MOACYR, J., Monitoração da integridade de equipamentos em serviço com H₂S. Cenpes/Petrobras. 1997.
- [27]. Pagina Web: <http://www.caltechindia.com/images/Untitl01-copy.jpg>
- [28]. NACE INTERNATIONAL. TM 0177 – 2005. Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environmets. Appendix A.
- [29]. ASTM G-148 (Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical).
- [30]. ASTM G-5 (Reference test method for making potentiostatic and anodic polarization measurements).

ANEXOS

ANEXO 1

1. RECUBRIMIENTO DE PALADIO

✓ Preparación de las muestras

- a) Limpiar con acetona previamente pulidas.
- b) Sumergir las probetas durante 45 segundos en Nital 20%.
- c) Lavar con agua destilada caliente y acetona.
- d) Sumergir las probetas durante 5 segundos en HCl al 25%.
- e) Lavar con agua destilada caliente y acetona.
- f) Secar con aire caliente.
- g) Recubrir con esmalte la cara de la muestra que no se desea recubrir.

✓ Composición del electrolito

- a) 0.5 g de Cloruro de paladio (PdCl_2).
- b) Adicionar Hidróxido de amonio NH_4OH
- c) Agitar hasta que la solución se vuelva incolora
- d) Aforar con Agua destilada Volumen final = 100 ml

✓ Condiciones

- a) Temperatura 38°C
- b) Densidad de corriente 3 mA/cm²
- c) Agitación leve
- d) Ánodo de platino
- e) Relación cátodo-ánodo 1:1
- f) pH final 12-13

El tiempo de deposición se calcula según ley de Faraday, de acuerdo al espesor que se desee depositar. El espesor de la película de paladio debe ser muy delgado para garantizar la no influencia de este en los parámetros de permeación. Se recomienda que el espesor de la capa de paladio no sea superior a 3µm.

$$\text{Masa Pd depositada } W_{Pd}(g) = \rho \cdot A \cdot E$$

$$\text{Tiempo deposición (s)} = \frac{Z \cdot F \cdot W_{Pd}}{M \cdot I}$$

Dónde:

ρ = densidad (g/cm³)

A= área (cm²)

E= espesor de la película (cm)

Z= número de electrones

F=constante de Faraday (96500 C)

I = corriente (A)

M= masa molecular de Pd (g/mol)

ANEXO 2

SISTEMA DE MONITOREO

EQUIPOS:

- ✓ 3 Cámaras web
- ✓ 1-Equipo de computo
- ✓ Conexión a internet

Software:

- ✓ Controladores de las cámaras web.
- ✓ Auto power on.
- ✓ Eyeline video system.
- ✓ Team viewer.

Se usaron los controladores para que las cámaras fueran reconocidas por el computador, se instala el Eyeline video system y se adjuntan las cámaras, se instaló el Team viewer el cual permite observar desde cualquier computador con conexión a internet lo que sucede en la pantalla del computador utilizado para el monitorio.

El Auto power on es un programa que permite programar el computador para que se prenda o apague a determinadas horas de esta forma se evita el sobrecalentamiento de este y este se controla a través del team viewer de esta forma una vez realizado el montaje, no hubo la necesidad de permanecer las 24 horas del día sobre el equipo para determinar el tiempo de rotura de las probetas.