

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Estudio del Efecto de la Microestructura Sobre la Fragilización por Hidrógeno en Aceros
Utilizados en Tuberías de Transporte de Gas Natural

Yesenia Rátiva Melo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Directora

Ana María Pérez Ceballos

Doctora en Ingeniería

Codirector

Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A Dios, por demostrarme su infinito amor en todos los momentos de mi vida.

A mi esposo Alex y a su gran amor por mí. Gracias por siempre creer en mí. Gracias por dar todo de tí cuando yo más lo necesité. Gracias por celebrar mis triunfos y alivianar mis cargas en los momentos más difíciles. Gracias por siempre decirme: “primero termina lo de la universidad”, cuando había otras obligaciones por cumplir.

Te amo.

A mi niño hermoso, Gabriel. Mi pequeño gran tesoro, mi motivación para ser cada vez mejor persona y mi soporte en todo momento. Cada beso y abrazo tuyo hacen todo más sencillo.

A mi familia:

Mi madre Otilia, gracias por ser luz en mi vida y por encargarte de mi hijo cuando yo tenía que estar en la universidad.

Mi padre Héctor, en quien siempre he visto un ejemplo de vida y amor.

A mis queridos y maravillosos hermanos, Edinson y Wbeimar.

A mi hermana Laura, mi inspiración, eres el norte de mi camino.

A mi segunda Madre, doña Betty, gracias por tanto cariño.

Sin su apoyo este trabajo nunca hubiese existido.

Los amo.

A mis amigos, Laura, Vanesa, Camilo, Iveth, Howard y Edith. Gracias por su valiosa amistad, por sus palabras, por los cafés, por enseñarme a ver el mundo con otros ojos. Son personas admirables.

Agradecimientos.

Quiero expresar mis más profundos agradecimientos a la profesora Ana María Pérez Ceballos, mi guía en este camino, por confiar en mí desde el primer momento. En quién además de encontrar un modelo a seguir, encontré una maravillosa amiga, gracias, por tanto, gracias por todo. A mi codirector, el profesor Mauricio, por su acompañamiento constante en el desarrollo de este trabajo y sus enseñanzas, que me formaron profesional y personalmente.

A la profesora Viviana Raquel Güiza Arguello, por regalarme su consejo y su confianza.

A la profesora Elcy María Cordoba Tuta, por permitirnos disponer de su potencióstato, que fue pieza fundamental en el desarrollo experimental de esta investigación.

A la profesora Lais Mujica Roncery, de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, por recibirme en sus laboratorios y poner a disposición el software Thermo-Calc para el diseño de los tratamientos térmicos.

Al Ingeniero César Antonio Ramos Oviedo, por su acompañamiento durante gran parte de la etapa experimental. Gracias también por brindarme su valiosa amistad.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, por el crédito condonable otorgado. Agradezco también al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) por permitirme disponer de los espacios y materiales necesarios para la realización de esta investigación.

Finalmente agradezco a todas las personas que de alguna forma contribuyeron a la realización de este trabajo, amigos, docentes, técnicos y compañeros. Este trabajo es el resultado de una red de apoyo muy sólida. Gracias a todos por hacer parte de esta enriquecedora experiencia.

Contenido

Introducción	10
1. Fundamentación Teórica: Antecedentes y Justificación	12
1.1. Hidrógeno en la matriz energética	12
1.2. Mezcla de gas natural con hidrógeno “ <i>Blending</i> ”	13
1.3. Aceros utilizados en la fabricación de tuberías de transporte de GN	15
1.4. Fragilización por hidrógeno	16
1.4.1. <i>Adsorción y absorción de hidrógeno</i>	17
1.4.2. <i>Difusión y atrapamiento de hidrógeno</i>	19
1.4.2.1. Clasificación de las trampas.....	20
1.4.3. <i>Permeación electroquímica de hidrógeno</i>	22
1.4.4. <i>Mecanismos de fragilización por hidrógeno</i>	27
2. Objetivos.....	28
2.1. Objetivo general.....	28
2.2. Objetivos específicos	28
3. Metodología.....	29
3.1. Caracterización	29
3.2. Diseño y aplicación de tratamientos térmicos	30
3.3. Permeación electroquímica de hidrógeno.....	31
3.4. Carga electroquímica de hidrógeno y ensayos de tracción.....	34
4. Resultados y Análisis.....	36
4.1. Composición química	36
4.2. Análisis microestructural	36
4.3. Dureza.....	44
4.4. Permeación electroquímica de hidrógeno.....	45
4.5. Fragilización por hidrógeno.....	66
5. Conclusiones.....	79
6. Recomendaciones	81
7. Referencias	82

Lista de Tablas

	Pág.
<i>Tabla 1. Comparación de propiedades de hidrógeno y gas natural.</i>	15
<i>Tabla 2. Clasificación de las trampas de acuerdo con su energía de interacción con el hidrógeno.</i>	22
<i>Tabla 3. Composición química de acero API 5L X42.</i>	36
<i>Tabla 4. Diámetro de grano promedio medido para cada estado metalúrgico.</i>	42
<i>Tabla 5. Cuantificación de las fases presentes en cada estado metalúrgico.</i>	43
<i>Tabla 6. Cuantificación de interfaz ferrita/perlita.</i>	44
<i>Tabla 7. Dureza medida en los diferentes estados metalúrgicos.</i>	45
<i>Tabla 8. Coeficiente de difusión aparente calculado por medio del tlag.</i>	48
<i>Tabla 9. Coeficiente de difusión aparente calculado por medio del tb.</i>	49
<i>Tabla 10. Coeficiente de difusión aparente calculado para la primera y segunda permeación.</i>	55
<i>Tabla 11. Permeabilidad calculada para la primera y segunda permeación.</i>	55
<i>Tabla 12. Concentración aparente para la primera y la segunda permeación.</i>	56
<i>Tabla 13. Concentración aparente calculada para las trampas irreversibles.</i>	58
<i>Tabla 14. Densidad de Trampas calculada para cada estado metalúrgico.</i>	60
<i>Tabla 15. Fracción de ocupación de las trampas reversibles e irreversibles.</i>	62
<i>Tabla 16. Energía de interacción calculada para las trampas irreversibles.</i>	64
<i>Tabla 17. Parámetros obtenidos de curvas de tracción.</i>	68

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1. Procesos de mezcla de hidrógeno y gas natural (Blending).....</i>	14
<i>Figura 2. Diferentes formas de interacción del hidrógeno con el acero.</i>	18
<i>Figura 3. Trampas de hidrógeno más comunes (reversibles e irreversibles).....</i>	21
<i>Figura 4. Resultado típico de permeación electroquímica, después de dos polarizaciones.</i>	24
<i>Figura 5. Esquemas de tratamientos térmicos realizados.</i>	30
<i>Figura 6. Celda de permeación electroquímica de Devanathan y Stachursky.</i>	33
<i>Figura 7. Dimensiones de muestras utilizadas en ensayos de tracción.</i>	34
<i>Figura 8. Celda de carga electroquímica de hidrógeno.</i>	35
<i>Figura 9. Microestructuras a 200X de todos los estados metalúrgicos</i>	37
<i>Figura 10. Fracción volumétrica de las fases presentes en el acero en función de la temperatura.</i>	39
<i>Figura 11. Curvas representativas de velocidad de crecimiento parabólico, fuerza motriz y velocidad de nucleación de la ferrita en el acero en estudio.....</i>	41
<i>Figura 12. Curvas de permeación electroquímica.</i>	46
<i>Figura 13. Fase inicial del transitorio ascendente de Blanco (línea negra), 1200Aire (línea roja), 1200_650Aceite (línea azul) y 1200_750Aire (línea verde).</i>	49
<i>Figura 14. Cantidad de hidrógeno que emerge de la membrana hasta 13000 s.....</i>	53
<i>Figura 15. Cantidad de hidrógeno que emerge durante el desgasado.....</i>	59
<i>Figura 16. Curvas de tracción.....</i>	67
<i>Figura 17. Variación de σ_Y y σ_{max} en cada estado metalúrgico con y sin carga de hidrógeno....</i>	70
<i>Figura 18. Microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura</i>	72
<i>Figura 19. Índice de fragilización por hidrógeno calculado a partir del porcentaje de deformación de los ensayos de tracción.</i>	73
<i>Figura 20. Superficies de fractura tomadas a 70X.....</i>	76
<i>Figura 21. Porcentaje de variación de área frágil en muestras con y sin carga de hidrógeno para cada estado metalúrgico.....</i>	78

Listado de abreviaturas

FPH.	Fragilización por hidrógeno.
FCC.	Cúbica centrada en las caras.
HCP.	Hexagonal compacta.
BCC.	Cúbica centrada en el cuerpo.
i_{∞} .	Densidad de corriente en el estado estacionario.
t _{lag} .	Time lag.
t _b .	Tiempo tangente.
D _{ap} .	Coefficiente de difusión aparente.
D _L .	Coefficiente de difusión de una red BCC libre de defectos.
HEDE.	Decoherión inducida por hidrógeno.
HELP.	Plasticidad localizada inducida por hidrógeno.
SEM.	Microscopio electrónico de barrido.
ZAC.	Zona afectada por el calor.
Cap.	Concentración aparente de hidrógeno.
Cap _{irr} .	Concentración aparente de hidrógeno en las trampas irreversibles.
Cap _{rev} .	Concentración aparente de hidrógeno en las trampas reversibles.
N _T .	Densidad de trampas totales.
N _{irr} .	Densidad de trampas irreversibles.
N _{rev} .	Densidad de trampas reversibles.
σ_y .	Límite elástico.
σ_{max}	Esfuerzo máximo.
%Def.	Porcentaje de deformación.
ID.	Índice de fragilización por hidrógeno.

Resumen

Título: Estudio del Efecto de la Microestructura Sobre la Fragilización por Hidrógeno en Aceros Utilizados en Tuberías de Transporte de Gas Natural*

Autor: Yesenia Rátiva Melo**

Palabras clave: Fragilización, difusión, hidrógeno, tubería API 5L, microestructura.

Descripción: La transición energética hacia fuentes más sostenibles ha impulsado la búsqueda de estrategias innovadoras para reducir las emisiones de carbono en diversos sectores industriales. Una de estas estrategias consiste en la inyección controlada de hidrógeno en las redes de gas natural. No obstante, este enfoque conlleva desafíos técnicos considerables, como la fragilización por hidrógeno (FPH). Este fenómeno, causado por la interacción del hidrógeno con la red cristalina de los materiales, puede comprometer las propiedades mecánicas de los aceros y ocasionar fallos en servicio. Este estudio se centró en analizar la influencia de la microestructura sobre la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en un acero API 5L X42, ampliamente utilizado en tuberías para el transporte de gas natural. Mediante tratamientos térmicos, se obtuvieron diferentes microestructuras, incluyendo ferrita masiva de grano fino, perlita, ferrita Widmanstätten y ferrita equiaxial. Los ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno, realizados en una celda tipo Devanathan y Stachurski, revelaron que la difusión del hidrógeno es más lenta en microestructuras de grano fino y ferrita Widmanstätten, mientras que se acelera en microestructuras de granos más grandes y equiaxiales. Adicionalmente, los ensayos de tracción comparativos entre muestras sin hidrógeno y muestras cargadas electroquímicamente con hidrógeno demostraron que el acero en estado de entrega presenta una alta susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Estos resultados no solo profundizan el entendimiento del comportamiento de los aceros en ambientes ricos en hidrógeno, sino que también proporcionan información valiosa para garantizar una transición energética segura y eficiente.

*Trabajo de grado de Maestría.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Ana María Pérez Ceballos - Dra. en Ingeniería. Codirector: Mauricio Rincón Ortiz – Dr. en Ciencia y Tecnología Mención Materiales.

Abstract

Title: Study of the Effect of Microstructure on Hydrogen Embrittlement in Steels Used in Natural Gas Pipeline Transportation*

Author: Yesenia Rátiva Melo**

Keywords: Embrittlement, diffusion, hydrogen, API 5L pipeline, microstructure.

Description: The energy transition towards more sustainable sources has driven the search for innovative strategies to reduce carbon emissions in various industrial sectors. One such strategy involves the controlled injection of hydrogen into natural gas networks. However, this approach presents significant technical challenges, such as hydrogen embrittlement (HE). This phenomenon, caused by the interaction of hydrogen with the crystalline structure of materials, can compromise the mechanical properties of steels and lead to service failures. This study focused on analyzing the influence of microstructure on the susceptibility to hydrogen embrittlement in API 5L X42 steel, widely used in pipelines for natural gas transportation. Through heat treatments, different microstructures were obtained, including fine-grained massive ferrite, pearlite, Widmanstätten ferrite, and equiaxed ferrite. Electrochemical hydrogen permeation tests, conducted in a Devanathan and Stachurski-type cell, revealed that hydrogen diffusion is slower in fine-grained and Widmanstätten ferrite microstructures, whereas it accelerates in larger-grained and equiaxed ferrite microstructures. Additionally, comparative tensile tests between hydrogen-free samples and electrochemically hydrogen-charged samples demonstrated that the as-received steel exhibits high susceptibility to hydrogen embrittlement. These results not only deepen the understanding of steel behavior in hydrogen-rich environments but also provide valuable insights to ensure a safe and efficient energy transition.

*Master's Thesis.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Ana María Pérez Ceballos - Dra. en Ingeniería. Codirector: Mauricio Rincón Ortiz – Dr. en Ciencia y Tecnología Mención Materiales.

Introducción

En el contexto de la transición energética en curso, que busca reemplazar los combustibles fósiles por fuentes de energía con menores emisiones de gases de efecto invernadero, se ha promovido la exploración del hidrógeno como un vector energético, que puede ser obtenido mediante el proceso de electrólisis del agua utilizando energías renovables como la eólica, solar o geotérmica, entre otras (Mustafa et al., 2024; Sebbagh et al., 2024). No obstante, su implementación en aplicaciones energéticas implica abordar cuatro etapas fundamentales y complejas: producción, almacenamiento, transporte y utilización. Algunas opciones para su transporte consideran el empleo de recipientes llenos de hidrógeno gaseoso o líquido transportados por vehículos, trenes o barcos, así como la construcción de redes de gasoductos dedicados al hidrógeno (Kappes & Perez, 2023).

Considerando el elevado costo de construir una red de tuberías dedicada exclusivamente al hidrógeno y teniendo en cuenta que, el gas natural es uno de los combustibles fósiles con menores emisiones contaminantes y posee alta compatibilidad con el hidrógeno, el transporte de mezclas de ambos gases a través de las tuberías existentes en un proceso conocido como *blending*, se presenta como una opción viable para avanzar en la transición energética (Liemberger et al., 2017; Mustafa et al., 2024).

Las tuberías actuales de gas están fabricadas con aceros de bajo carbono de alta resistencia, por lo tanto, uno de los principales desafíos en el transporte de gases mezclados con hidrógeno es la fragilización por hidrógeno, que produce la degradación de la mayoría de las propiedades mecánicas del material, en especial la ductilidad; dichos cambios en las propiedades mecánicas pueden resultar en la rotura catastrófica de los componentes a cargas inferiores a la rotura

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

(Witkowski et al., 2018); (García, 2016). Este fenómeno ocurre debido a que las moléculas de hidrógeno transportadas tienen la capacidad de adsorberse en las paredes de la tubería y, posteriormente disociarse en átomos; estos átomos particularmente pequeños penetran el metal y difunden en su interior por medio del desplazamiento intersticial. De este modo, el hidrógeno tiene la posibilidad de desplazarse hacia sitios susceptibles a la formación y propagación de microgrietas (Ghadiani et al., 2024; Nagumo, 2016b).

El estudio de la interacción del hidrógeno con los metales se lleva a cabo principalmente por medio de técnicas como la permeación electroquímica, desorción térmica y la realización de ensayos mecánicos con y sin carga de hidrógeno, ya sea de forma gaseosa o electroquímica (Cai et al., 2022; Haq et al., 2013; Li et al., 2023; Miresmaeili & Abdollah-Zadeh, 2017; Olden et al., 2012; Silva et al., 2021; H. Wang et al., 2024; Zhang et al., 2012). Estas técnicas permiten conocer con más detalle el comportamiento del hidrógeno en la microestructura de los aceros y su influencia en las propiedades mecánicas. Se ha encontrado que microestructuras con alta cantidad de tensiones residuales como la martensita, la presencia de interfases bainita/perlita, y un tamaño de grano grueso, pueden afectar la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de los aceros (Olden et al., 2012); (Miresmaeili & Abdollah-Zadeh, 2017);(Y. Wang et al., 2024).

La microestructura desempeña un papel fundamental en el fenómeno de la fragilización por hidrógeno en los metales, y su impacto en este proceso sigue siendo un tema de investigación activa (Martin et al., 2020). En este sentido, el presente estudio tiene como objetivo analizar la interacción del hidrógeno con diferentes microestructuras que pueden formarse en un acero API 5L X42. A través de este trabajo, se busca evaluar cómo la microestructura influye en la susceptibilidad del acero a la fragilización por hidrógeno, contribuyendo al conocimiento necesario para afrontar los desafíos de la transición energética. Por lo tanto, este enfoque, orientado

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

a consolidar bases para un aprovechamiento seguro de la infraestructura actual para el transporte de gases menos contaminantes, se encuentra alineado con los Objetivos de Desarrollo sostenible establecidos por la Organización de las Naciones Unidas (ODS), en particular con el ODS 7 (Energía Asequible y no Contaminante) y en menor medida con el ODS 9 (Industria, Innovación e Infraestructura) (ONU).

1. Fundamentación Teórica: Antecedentes y Justificación

1.1. Hidrógeno en la matriz energética

El hidrógeno es el elemento más simple de la tierra, ya que está formado únicamente por un protón y un electrón; tiene la capacidad de almacenar y entregar energía utilizable, pero por su alta reactividad, normalmente no se encuentra libre en la naturaleza y debe conseguirse a partir de compuestos que lo contengan (Cavaliere, 2023). Por esta razón, se han desarrollado e implementado diferentes procesos mediante los cuales se obtiene hidrógeno molecular, a partir de fuentes diversas, como combustibles fósiles y recursos renovables como la biomasa y el agua (Wang & Han, 2022).

El hidrógeno proveniente de fuentes fósiles representa el 96 % de la producción mundial, pero desafortunadamente estas vías de procesamiento generan grandes cantidades de CO₂. (Calise et al., 2019; Wang & Han, 2022). Por otro lado, la obtención de hidrógeno procedente del agua por medio de fuentes de energía renovables (como la eólica, solar, entre otras) genera emisiones muy bajas, por lo tanto, esta alternativa se perfila como la mejor opción de combustible para la descarbonización de diversos sectores de la economía, incluyendo el transporte, la generación de electricidad y la industria manufacturera (Doe, 2020).

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La puesta en marcha de la energía del hidrógeno verde presenta importantes desafíos, principalmente el costo de su producción, que es mucho más alto que el de los procesos convencionales. Además su almacenamiento y transporte demandan una logística especializada con condiciones complejas, como temperaturas muy bajas y altas presiones; asimismo en el caso de las líneas de distribución se requiere la infraestructura de nuevas redes de tuberías que permitan un transporte seguro y eficiente (Ayub et al., 2024).

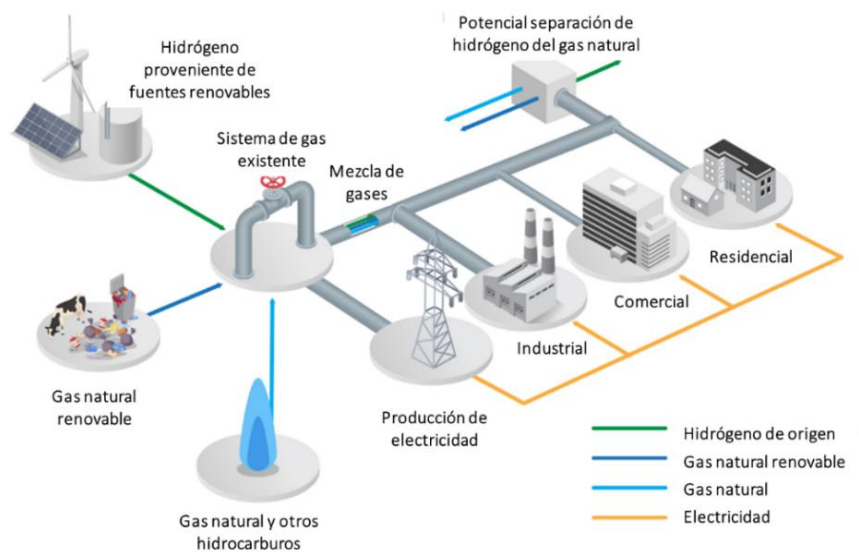
1.2. Mezcla de gas natural con hidrógeno “*Blending*”

El gas natural es un hidrocarburo que se compone principalmente de metano (CH_4) y otros compuestos como etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). Es una fuente importante de energía a nivel industrial, residencial y doméstico. Aunque se considera menos contaminante que otros combustibles fósiles, su procesamiento genera una cantidad significativa de CO_2 (Asif, 2021; So et al., 2013).

La figura 1 ilustra el proceso conocido como “*blending*”, que consiste en la inyección controlada de hidrógeno en las redes existentes de gas natural. Este proceso busca aprovechar la infraestructura actual, utilizar las propiedades del hidrógeno como fuente de energía limpia y consecuentemente disminuir las emisiones de CO_2 (Chae et al., 2022).

Las diferencias físicas y químicas entre el hidrógeno y el gas natural, que se resumen en la tabla 1, han llevado al desarrollo de diversos estudios que analizan la viabilidad de la operación de mezclas con hidrógeno en las tuberías de gas natural. Estos estudios abordan aspectos como la interacción del hidrógeno con los materiales de las tuberías, los cambios en las propiedades de transporte y el impacto en los equipos de uso final (Wu et al., 2022).

Figura 1.
Procesos de mezcla de hidrógeno y gas natural (Blending).



Nota. Adaptado de (SoCalGas).

Países como el Reino Unido, Francia y Turquía han establecido metas para alcanzar concentraciones de hidrógeno de hasta el 20 % en las mezclas. Por su parte, Dinamarca y Portugal tienen objetivos más conservadores, apuntando a una integración del 15 % (Cristello et al., 2023). Es importante destacar que no existe una cantidad universal de hidrógeno adecuada para todas las redes, ya que esto depende de las características específicas de cada sistema de tuberías y del tipo de gas natural utilizado.

Por otro lado, se ha demostrado que los equipos de uso final, como motores, quemadores de hornos, calderas y otros, pueden aceptar mezclas de hidrógeno y gas natural siempre que la proporción de hidrógeno sea inferior al 20 %. Esta limitación asegura un funcionamiento eficiente y seguro de los equipos sin requerir modificaciones significativas (Chae et al., 2022; Tan et al., 2022).

Tabla 1.*Comparación de propiedades de hidrógeno y gas natural.*

Parámetros	Hidrógeno (H ₂)	Metano (CH ₄)	Unidad
Peso molecular (g/mol)	2.016	16.043	Kg/mol
Densidad (gas)	0.08	0.65	Kg/m ³
Densidad (líquido)	71	430-	Kg/m ³
Gravedad específica	0.0696	0.555	--
Viscosidad a 25°C	0.89	1.11	10 ⁻⁵ Pa.s
Coefficiente de difusión en aire	0.61	0.16	cm ² /s
Densidad energética	120	50	MJ/Kg
Poder calorífico máximo	12.5	37.8	MJ/m ³
Límite de inflamabilidad en aire	4 - 75	5 - 15	Vol%
Energía de ignición por chispa mínima	0.02	0.29	MJ
Temperatura de autoignición	858	810	K
Capacidad calorífica específica	14.86	2.22	J/ (g.K)
Temperatura de llama en el aire	2318	2148	K
Solubilidad en agua	0.0016	0.025	Kg/m ³

Nota. Adaptado de (Cristello et al., 2023).

1.3. Aceros utilizados en la fabricación de tuberías de transporte de GN

De acuerdo con el *American Petroleum Institute* (API, por sus siglas en inglés), los aceros utilizados en líneas de tubería de petróleo y gas natural son aceros al carbono, categorizados en el grupo 5L. Dentro de este grupo, las tuberías pueden ser fabricadas bajo dos niveles de especificación de producto: PSL1 y PSL2. PSL1 indica un nivel de calidad estándar para las tuberías, mientras que PSL2 está destinado a aplicaciones más exigentes en la industria de gas y petróleo, donde la resistencia, la durabilidad y la seguridad son esenciales.

Los aceros de grado PSL1 incluyen las designaciones A, B, X42, X46, X52, X56, X60, X65 y X70, mientras que para PSL2 se añaden los grados B, X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70 y X80. Además, para tuberías soldadas de PSL2, se contemplan grados adicionales como X90,

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

X100 y X120. En todos los casos, el número que acompaña la letra "X" indica el límite elástico del acero en kpsi (API, 2012). Estas tuberías pueden ser fabricadas con o sin costura y los aceros usados varían tanto en su composición química como en sus propiedades mecánicas (Wu et al., 2022).

En Colombia, el sistema Nacional de Transporte de GN tiene una extensión aproximada de 7500km de gasoductos (CREG; Transparente). Teniendo en cuenta que las tuberías tienen longitudes entre 6-24m (API, 2012), se hace necesario unir los distintos tramos aplicando procesos de soldadura, que pueden generar cambios microestructurales y consecuentemente, cambios en las propiedades mecánicas del acero y en su resistencia tanto a la corrosión como a la fragilización por hidrógeno.

1.4. Fragilización por hidrógeno

La fragilización por hidrógeno (FPH) se refiere al deterioro de las propiedades mecánicas de los aceros, en particular la ductilidad, como resultado de su interacción con el hidrógeno. Este fenómeno es de especial interés debido a que ocurre a temperatura ambiente, bajo cargas estáticas inferiores a la resistencia a la rotura, y puede provocar fallas catastróficas en los componentes metálicos. Además, no es detectable mediante ensayos no destructivos convencionales (García, 2016; Pérez Ceballos, 2015).

El hidrógeno puede introducirse en los metales durante procesos industriales como la soldadura, recubrimientos electroquímicos o protección catódica. Sin embargo, también puede ser absorbido del ambiente, ya sea en fase líquida o gaseosa (Nagumo, 2016b; Popov et al., 2018). En estos casos, la FPH ocurre a través de tres etapas principales (X. Li et al., 2024):

- Adsorción de hidrógeno en la superficie del metal.

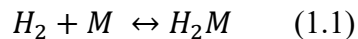
EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- Absorción del hidrógeno al interior del metal.
- Difusión e interacción del hidrógeno con defectos microestructurales.

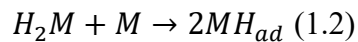
1.4.1. Adsorción y absorción de hidrógeno

En la etapa de adsorción, el hidrógeno interactúa inicialmente con la superficie del metal. Este proceso está impulsado por la diferencia de energía entre el interior del material que se encuentra en un estado de equilibrio y la superficie, que tiene un excedente de energía libre; la superficie busca disminuir este exceso de energía con la atracción de partículas de su entorno (Q. Li et al., 2024; Smialowski, 1962).

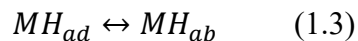
En un ambiente en fase gaseosa, el hidrógeno molecular (H_2) se adsorbe débilmente sobre la superficie mediante fuerzas de Van der Waals, lo que es un proceso reversible:



El siguiente paso de esta etapa es la adsorción química, en donde el hidrógeno molecular se disocia en atómico y forma enlaces más fuertes con el metal en un proceso irreversible, como se muestra:

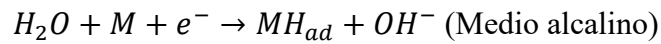
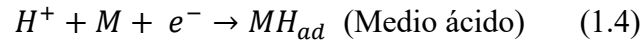


Posteriormente, los átomos de hidrógeno adsorbidos son absorbidos al interior del metal como se describe en la siguiente reacción (Q. Li et al., 2024):

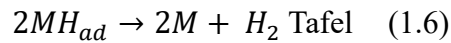
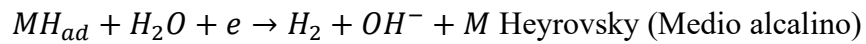


EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

En ambientes acuosos, la adsorción se rige por el mecanismo de evolución de hidrógeno Volmer–Tafel–Heyrovsky. La reacción de adsorción o reacción de Volmer se describe a continuación:



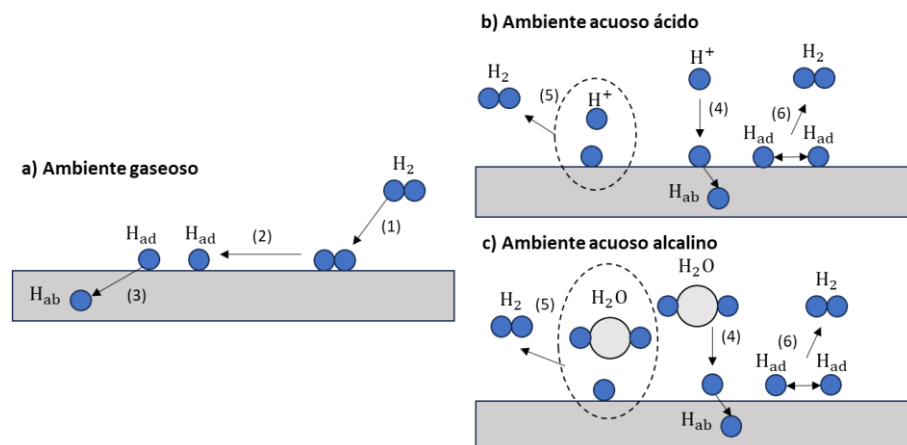
Simultáneamente a esta reacción de reducción, ocurren las reacciones de recombinación del hidrógeno de Heyrovsky y de Tafel (Li et al., 2020b; Rahimi et al., 2025):



La figura 2 ilustra los procesos descritos anteriormente tanto en un electrolito acuoso como en fase gaseosa.

Figura 2.

Diferentes formas de interacción del hidrógeno con el acero.



Nota. Tomado de (Rahimi et al., 2025).

1.4.2. Difusión y atrapamiento de hidrógeno

El hidrógeno difunde en la red cristalina del metal por medio del desplazamiento intersticial, gracias a la fuerza impulsora generada por un gradiente de potencial químico, en el que el átomo huésped se desplaza desde una zona de mayor potencial químico a una zona de menor potencial, hasta alcanzar un equilibrio en el sistema. (Kirchheim & Pundt, 2014; Wipf, 1978); (Lynch, 2011; Pressouyre, 1983).

En estructuras cristalinas FCC (del inglés *Face-Centered Cubic*, cúbica centrada en las caras) y HCP (del inglés *Hexagonal Close-Packed*, hexagonal compacta), los átomos de hidrógeno tienden a difundirse ocupando preferentemente los sitios octaédricos, mientras que en estructuras BCC (del inglés *Body-Centered Cubic*, cúbica centrada en el cuerpo), la difusión ocurre predominantemente a través de los sitios tetraédricos ("Phase Diagrams and Statistical Thermodynamics of Binary M-H Systems", 2005). Sin embargo, en los metales existen otras regiones con mayor afinidad para la interacción con el hidrógeno, que corresponden principalmente a los defectos cristalinos presentes en la red. En estos sitios conocidos como trampas, el hidrógeno tiene un tiempo de residencia mayor en comparación al tiempo en un sitio intersticial normal (Q. Li et al., 2024).

Darken y Smith fueron los primeros en proponer la existencia de sitios de atrapamiento del hidrógeno en el acero, en sus experimentos observaron que la presencia de imperfecciones en la red cristalina aumenta la solubilidad del hidrógeno en el hierro (Darken & Smith, 1949).

Posteriormente, Oriani definió las trampas como defectos de la red que corresponden a sitios que se encuentran en un estado energético menor en comparación con los sitios normales.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Esto significa que el hidrógeno que se encuentra en un sitio de atrapamiento está en un estado más estable y, por lo tanto, es menos propenso a liberarse (Oriani, 1970).

1.4.2.1. Clasificación de las trampas.

De acuerdo con Pressouyre, las trampas de hidrógeno pueden clasificarse según su naturaleza y según su reversibilidad.

Por su naturaleza, las trampas pueden ser físicas, atractivas o mixtas; las trampas atractivas son regiones en donde los átomos de hidrógeno están sujetos a fuerzas de atracción que pueden ser generadas por fuerzas electrónicas, gradientes de temperatura o campos de tensiones asociados a defectos de la red cristalina como dislocaciones, átomos de impurezas, entallas o puntas de fisura. Por otro lado, las trampas físicas son el resultado de una distorsión de la red cristalina ideal en donde la presencia de hidrógeno es energéticamente favorecida; ejemplos de trampas físicas incluyen los límites de grano y las interfaces (Pressouyre, 1979).

Las trampas mixtas exhiben características tanto atractivas como físicas. En muchos casos, un solo defecto puede inducir tanto un campo de tensión como un entorno que atrae a los átomos de hidrógeno. Las dislocaciones de borde, por ejemplo, generan un campo de tensiones y su presencia provoca una distorsión en la red cristalina (Pressouyre, 1979).

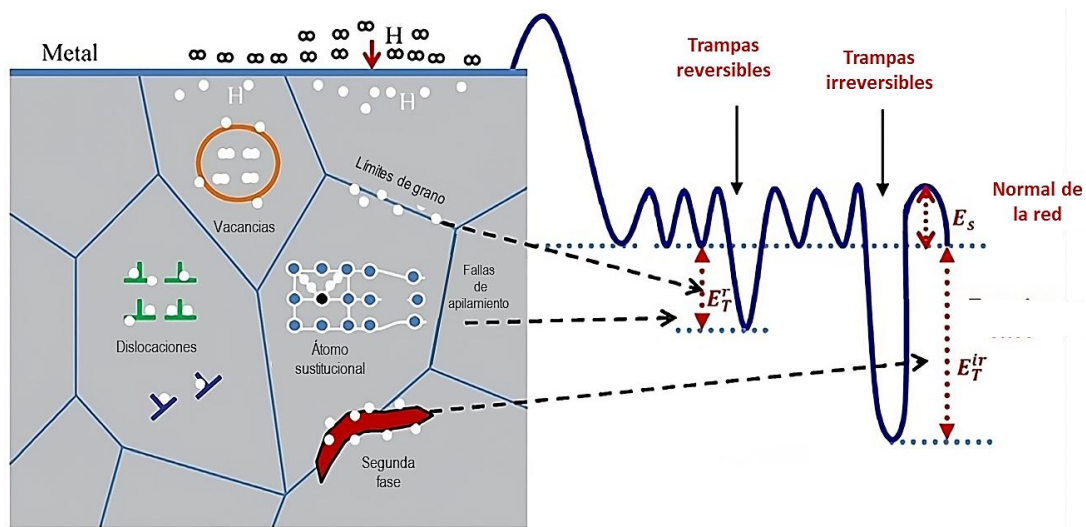
Si se tiene en cuenta en cuenta la capacidad que tiene una trampa para retener el hidrógeno, esta se puede clasificar como reversible, irreversible o mixta, de esta manera, las trampas con naturaleza física poseen una energía de atrapamiento lo suficientemente alta para retener el hidrógeno por tiempos muy prolongados y se asocian a las trampas irreversibles, mientras que las trampas atractivas tienen una energía de atrapamiento menor, por lo que se asocian con las trampas reversibles (Pressouyre, 1979).

EFEECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La Figura 3 ilustra los conceptos de reversibilidad y su relación con los defectos microestructurales. Dado que las trampas irreversibles se encuentran en un estado energético más bajo, requieren una mayor energía de activación para que el hidrógeno pueda escapar hacia un sitio regular de la red. En contraste, las trampas reversibles necesitan menos energía para liberar el hidrógeno. Por lo tanto, las trampas irreversibles se consideran sumideros de hidrógeno, ya que retienen este elemento durante periodos prolongados, mientras que las trampas reversibles actúan como fuentes de hidrógeno al mantenerlo por tiempos más cortos. (Nagumo, 2016a, 2023).

Figura 3.

Trampas de hidrógeno más comunes (reversibles e irreversibles).



Nota. Adaptado de (Negi et al., 2024)

Por otro lado, la Tabla 2 muestra la clasificación de algunas trampas conocidas, categorizadas según su energía de interacción con el hidrógeno (Pressouyre, 1979). Las trampas más débiles corresponden a los sitios intersticiales de la red y las más fuertes a las interfases partícula-red y los puntos triples. Por su parte, los bordes de grano generalmente son de carácter mixto, por lo que el rango en el que se puede encontrar la energía de interacción es amplio.

Tabla 2.

Clasificación de las trampas de acuerdo con su energía de interacción con el hidrógeno.

Tipo de trampa	Ejemplo	Energía de interacción [KJ/mol]	Carácter de la trampa
Sitio intersticial de la red	-	7.7	La más reversible
Atómicas	Elementos a la izquierda del hierro en la tabla periódica	26	Reversible
Unidimensionales	Dislocaciones	24 – 30	Reversible
	Punto triple	> 77	Probablemente irreversible
Bidimensionales	Interfaces partícula – red	78 – 95	Probablemente irreversible
	Bordes de grano	28 – 58	Mixta
Tridimensionales	Cavidades	> 29	Mixta
	Grietas	-	Mixta

Nota: adaptado de (Pressouyre, 1979).

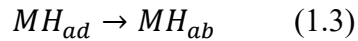
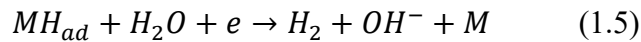
1.4.3. Permeación electroquímica de hidrógeno

Una de las técnicas experimentales más utilizadas para estudiar la difusión del hidrógeno en los metales es la permeación electroquímica. Este método permite analizar el transporte de hidrógeno a través de una lámina metálica, también conocida como membrana. La técnica fue desarrollada por Devanathan y Stachurski en 1962, y su diseño experimental consta de dos celdas electroquímicas conectadas mediante una membrana metálica, en donde el hidrógeno es introducido en un lado y detectado en el otro (Devanathan & Stachurski, 1962).

En la primera celda, denominada celda de generación, se promueve la reacción de reducción del hidrógeno mediante la aplicación de una densidad de corriente catódica o un potencial catódico. Este hidrógeno puede originarse tanto de iones de hidrógeno como de moléculas de agua (Dafft et al., 1979). El proceso sigue el mecanismo de evolución de hidrógeno

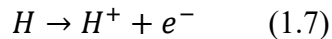
EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

descrito por las reacciones de Volmer-Heyrovsky-Tafel mencionadas anteriormente (Ecuaciones 1.4-1.6). El hidrógeno, inicialmente adsorbido en la superficie, se disuelve y pasa a estar absorbido en el interior de la membrana.



Una vez que el hidrógeno se introduce en la membrana metálica, se difunde hacia el extremo opuesto, alcanzando la segunda celda, denominada celda de detección.

En la celda de detección, configurada en modo potencioestático, el hidrógeno emergente se oxida de acuerdo con la siguiente reacción:



La corriente de oxidación generada por los electrones que circulan por el circuito externo es proporcional al flujo faradaico de hidrógeno en la superficie de salida, $J_{H,S}$ ($\frac{mol}{cm^2 s^{-1}}$). Esto se describe matemáticamente como:

$$i_H = J_{H,S} F \quad (1.8)$$

En donde i_H corresponde a la densidad de corriente y F a la constante de Faraday, cuyo valor es $96494 \frac{C}{mol}$.

El resultado del experimento es una curva similar a la mostrada en la figura 4, la cual representa la evolución de la densidad de corriente en función del tiempo. En esta gráfica, i_s denota el valor de la densidad de corriente medida en la celda de detección. A partir del transitorio ascendente de la curva, se determina el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) del metal en estudio.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La designación "aparente" se utiliza para contrastarlo con el coeficiente de difusión en una red cristalina ideal, libre de defectos (Popov et al., 2018). El valor de D_{ap} puede calcularse utilizando dos parámetros clave: el *time lag* (t_L) y el *tiempo tangente* (t_b). El t_L se define como el tiempo requerido para que la densidad de corriente alcance el estado estacionario (i_∞), gráficamente corresponde al punto de corte de la extrapolación lineal de la curva $\int i_s dt$ con el eje del tiempo (ver figura 4), y se relaciona con D_{ap} mediante la siguiente expresión matemática (Boes & Züchner, 1976):

$$t_L = \frac{L^2}{6D_{ap}} \quad (1.9)$$

En donde L es el espesor de la membrana.

Por otro lado, el t_b es el tiempo en que se detecta por primera vez el hidrógeno en la salida de la muestra. Gráficamente, este valor se determina como el punto de intersección entre la recta tangente trazada en el punto de inflexión de la curva y el eje del tiempo. Su relación con el D_{ap} está dada por (Boes & Züchner, 1976):

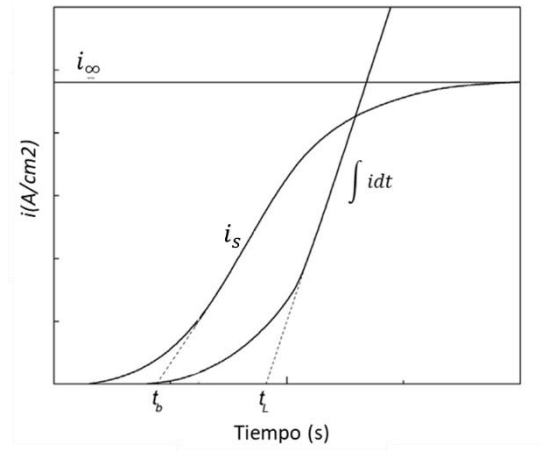
$$t_b = 0.5 \frac{L^2}{\pi^2 D_{ap}} \quad (1.10)$$

Em donde L es el espesor de la muestra.

Figura 4.

Resultado típico de permeación electroquímica, después de dos polarizaciones.

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO



Nota. Adaptado de (Popov et al., 2018)

Es importante tener en cuenta que los valores obtenidos mediante ambos métodos no son directamente comparables, ya que representan conceptos distintos. Sin embargo, una vez establecido un método de cálculo específico, el estudio de su evolución en relación con factores como la microestructura del metal permite realizar análisis más detallados sobre la interacción del hidrógeno con las trampas presentes en el material (Pérez Ceballos, 2015).

En los últimos años, los estudios enfocados en la difusión de hidrógeno mediante la técnica de permeación electroquímica han experimentado un crecimiento significativo. Dong y colaboradores analizaron este fenómeno en un acero API 5L X100, determinando un coeficiente de difusión de $1.04 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Su investigación resaltó, además, que las condiciones experimentales juegan un papel determinante en la cantidad de hidrógeno que logra incorporarse al metal: es decir que corrientes de carga más elevadas conducen, consecuentemente, a corrientes de difusión también más altas (Dong et al., 2009). En esta misma línea, Van den Eeckhout y colaboradores profundizaron en el estudio de la técnica, evaluando la influencia de distintos parámetros operativos, tales como el potencial de polarización en la celda de detección, la densidad

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

de corriente de carga, el tipo de electrolito, el contenido de oxígeno disuelto y la rugosidad superficial del lado de entrada (Van den Eeckhout et al., 2023)

En cuanto a la microestructura, se han reportado diversos estudios que reflejan el creciente interés en las tuberías destinadas al transporte de gas natural. Rivera Castaño y colaboradores determinaron que la deformación en frío incrementa de manera significativa la densidad de trampas tanto reversibles como irreversibles en un acero API 5L X60 (Castaño Rivera et al., 2012). Por su parte, Islam y colaboradores analizaron la difusión de hidrógeno en tres tipos de aceros ampliamente utilizados en Canadá y representativos de distintas décadas: el denominado antiguo (API 5L X52), el tradicional (API 5L X42) y el moderno (API 5L X65). Su investigación, centrada en el análisis de la microestructura, evidenció que el engrosamiento de grano favorece la obtención de coeficientes de difusión más altos, mientras que el aumento en la densidad de dislocaciones los reduce. Asimismo, se observó que el acero tradicional presentó la mayor cantidad de trampas irreversibles, en contraste con el acero moderno, que mostró la densidad más alta de trampas reversibles (Islam et al., 2025).

Wang y colaboradores centraron su estudio en la interacción del hidrógeno con dos secciones distintas de una tubería de acero: la zona superficial y la zona interna. El análisis se llevó a cabo en dos materiales, un acero API 5L X42 y un API 5L X52. Los resultados mostraron que, en la capa superficial de ambos aceros, el coeficiente de difusión es menor y la concentración aparente de hidrógeno resulta mayor. En el caso del API 5L X42, este comportamiento se atribuyó al refinamiento de grano en la superficie, mientras que en el API 5L X52 se asoció a la presencia de un bandeo más pronunciado de ferrita/perlita en la zona superficial (H. Wang et al., 2024).

A pesar de que el estudio de la influencia de la microestructura en la difusión de hidrógeno ha cobrado cada vez mayor relevancia, la amplitud de variables involucradas en el fenómeno hace

que aún existan múltiples aspectos por explorar. En este contexto, investigaciones como las aquí citadas, junto con la desarrollada en el presente trabajo, aportan al fortalecimiento y consolidación del conocimiento en esta área.

1.4.4. *Mecanismos de fragilización por hidrógeno*

Debido a la complejidad del fenómeno de FPH, diversos mecanismos han sido propuestos para explicar la forma en la que el hidrógeno interfiere con las propiedades mecánicas en los materiales (Cai et al., 2022). Los mecanismos propuestos con mayor aceptación por la comunidad académica en la actualidad son la decohesión inducida por hidrógeno (HEDE, por sus siglas en inglés) y la plasticidad localizada inducida por hidrógeno (HELP, por sus siglas en inglés). En el mecanismo HEDE se plantea que el hidrógeno debilita los enlaces metálicos, lo que facilita la propagación de grietas al reducir la resistencia del material y permitir la fractura a bajas tensiones (Q. Li et al., 2024; Li et al., 2020a). Por otro lado, el mecanismo HELP expone que el hidrógeno facilita la movilidad de las dislocaciones al generar un efecto de apantallamiento, reduciendo las interacciones repulsivas entre ellas y los defectos circundantes. Como resultado, las dislocaciones se desplazan bajo esfuerzos menores, lo que provoca una deformación plástica localizada y acelerada (Depover & Verbeken, 2021).

Aunque se han propuesto varios mecanismos para explicar el fenómeno FPH, aún no existe un consenso universal sobre un único mecanismo dominante. En cambio, cada vez es más aceptado que los mecanismos de FPH pueden ocurrir de manera simultánea e interactuar de forma sinérgica (Chen et al., 2024). Se ha observado que, en condiciones de alta concentración de hidrógeno, el mecanismo predominante suele ser el HEDE, mientras que el HELP tiende a dominar en concentraciones más bajas. Sin embargo, cuando la concentración de hidrógeno alcanza niveles

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

críticos o intermedios, puede surgir una competencia entre ambos mecanismos, contribuyendo conjuntamente a la fractura del material (X. Li et al., 2024).

Adicionalmente, la FPH también puede ocurrir mediante la activación secuencial de estos mecanismos. En este escenario, bajo condiciones de baja concentración de hidrógeno, el mecanismo HELP facilita el transporte de hidrógeno a través de dislocaciones, lo que induce una deformación plástica localizada. Posteriormente, cuando la concentración de hidrógeno aumenta, se activa el mecanismo HEDE, culminando en la fractura del material debido al rompimiento de los enlaces atómicos (Djukic et al., 2019; X. Li et al., 2024; Valentini et al., 2021).

1.5. Hipótesis

La morfología de las fases presentes en la microestructura de aceros de bajo carbono, utilizados para el transporte de gas natural, modifica la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno del material.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la microestructura sobre la fragilización por hidrógeno de un acero de bajo carbono, empleado en la fabricación de tuberías de transporte de gas natural.

2.2. Objetivos específicos

- Diseñar tratamientos térmicos que permitan obtener cambios microestructurales en el material similares a los que se presentan durante los procesos de soldadura de tubería en campo.

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- Determinar la relación existente entre el estado microestructural del acero y la difusión del hidrógeno.
- Establecer la influencia de la presencia de hidrógeno sobre las propiedades mecánicas del acero estudiado.

3. Metodología

Durante esta investigación, se llevaron a cabo dos experimentos fundamentales que se complementan para analizar la interacción del hidrógeno con la microestructura y su influencia en las propiedades mecánicas del acero en estudio que corresponde a un acero API 5L X42. Todas las muestras del material se obtuvieron de la sección longitudinal de una tubería con espesor de pared de 0.62 cm.

La técnica de permeación electroquímica permitió estudiar la interacción del hidrógeno con el interior del metal, mientras que los ensayos de tracción ayudaron a visualizar los efectos del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas. En este capítulo, se detallará el trabajo experimental realizado.

3.1. Caracterización

La preparación metalográfica del material de estudio se realizó siguiendo la norma ASTM E3-11(2017) (ASTM, 2017). Las muestras extraídas de la tubería fueron embutidas en baquelita y, posteriormente, se lijaron utilizando lijas de uso metalográfico con granulometrías desde 220 hasta 1200. A continuación, se realizó el pulido con pasta de diamante de 3 y 1 μm , hasta obtener un acabado superficial de espejo. Luego, las muestras se atacaron por inmersión en una solución de Nital al 2% durante 10 segundos se lavaron con abundante agua. Finalmente, las imágenes metalográficas se obtuvieron utilizando un microscopio óptico Olympus GX71.

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

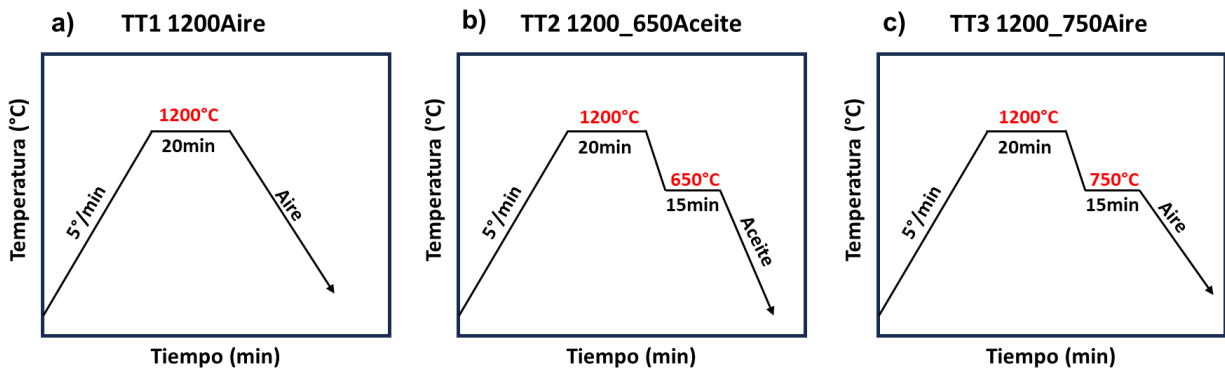
Por medio de la técnica de espectroscopía de emisión óptica por chispa se conoció la composición química del acero, esto se realizó a partir de una muestra extraída de la tubería original cuya superficie fue lijada hasta granulometría 1200.

3.2. Diseño y aplicación de tratamientos térmicos

Con base en el análisis microestructural, la composición química, la consulta en la literatura y el uso del software Thermo-Calc 2024, se diseñaron diferentes tratamientos térmicos, con la finalidad de obtener fases similares a las que se forman durante los procesos de soldadura en campo, los tratamientos diseñados se ilustran en la Figura 5.

Figura 5.

Esquemas de tratamientos térmicos realizados.



En el primer tratamiento térmico realizado (ver figura 5. a), la muestra se calentó en un horno Carbolite a una velocidad de 5°C/min hasta alcanzar una temperatura de austenización de 1200°C, el tiempo de sostenimiento a esta temperatura fue de 20 minutos. Posteriormente, la muestra fue extraída del horno y enfriada al aire.

En el segundo tratamiento térmico (ver figura 5. b), después del sostenimiento por 20 minutos a 1200°C, la muestra se transfirió a otro horno Nabertherm LE 6/11/B150, que se

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

encontraba a 650°C, allí el tiempo de sostenimiento fue de 15 minutos. Posteriormente, el enfriamiento se realizó en aceite a temperatura ambiente.

Finalmente, el tercer tratamiento térmico realizado fue similar al tratamiento térmico anterior, pero en este caso la muestra se transfirió a un horno a 750°C, el tiempo de sostenimiento a esta temperatura también fue de 15 minutos, sin embargo, el medio de enfriamiento empleado fue el aire.

A partir de ahora, el acero en estado de entrega junto a sus resultados se designarán **Blanco**, el tratamiento térmico 1 y los resultados asociados se denominarán **1200Aire**; el tratamiento térmico 2 y sus resultados, **1200_650Aceite**; y el tratamiento térmico 3 junto con sus resultados, **1200_750Aire**.

3.3. Permeación electroquímica de hidrógeno.

Los experimentos de permeación electroquímica de hidrógeno, se realizaron de acuerdo a las indicaciones expresadas en la norma ASTM G148 *Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique* (ASTM, 2018). Estos experimentos se realizaron en todos los estados metalúrgicos, que incluyen a la muestra en estado de entrega y las muestras tratadas térmicamente.

Para la realización de los ensayos de permeación electroquímica, se empleó una celda tipo Devanathan y Stachurski, como se ilustra en la figura 6. Dadas las especificaciones de dicha celda, las probetas para estos ensayos fueron cuadrados de 3.5 cm x 3.5 cm. Las muestras fueron sometidas a pulido mecánico hasta alcanzar un espesor de 0.07 cm. Una vez logrado el espesor deseado, se lijaron ambas caras de las muestras utilizando lijas de grano 80, 120, 240, 320, 400, 600 y 1200, con el objetivo de lograr una superficie más homogénea.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Posteriormente, para inhibir formación de óxidos de hierro en la superficie (los cuales actúan como barrera a la difusión del hidrógeno), se depositó una película de Níquel de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de espesor, sobre la superficie de salida. La solución empleada para la electrodeposición de níquel estuvo compuesta por $240\text{ g/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 60\text{ g/L NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 20\text{ g/L H}_3\text{BO}_3 + 6.8\text{ ml/L CH}_3\text{COOH} + 0.2\text{ g/L}$ de Lauril NaSO_4 . Como contraelectrodo se utilizó una placa de níquel de alta pureza, la densidad de corriente aplicada fue de 0.03 A/cm^2 y el tiempo de exposición de 97 segundos.

Como se aprecia en la figura 6, la celda de permeación está compuesta por dos semiceldas que están unidas mediante una membrana metálica que actúa como electrodo de trabajo y que corresponde al acero en estudio. En cada compartimiento de la celda se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de platino. Para mantener el sistema libre de oxígeno disuelto, se suministró Argón de forma continua en ambas semiceldas. El electrolito base empleado en los dos compartimientos fue $\text{NaOH } 0.1\text{M}$, pero en el compartimiento de generación se añadieron 2 mg/L de As_2O_3 , con el fin de promover la adsorción del hidrógeno (Dafft et al., 1979).

El compartimiento de generación operó con un potenciostato GAMRY Interface 1000 en modo galvanostático, aplicando una densidad de corriente catódica de 5 mA/cm^2 . Por su parte, el compartimiento de detección funcionó con un potenciostato GAMRY Interface 1010T en modo potenciostático, aplicando un potencial de oxidación de $+300\text{mV vs SCE}$. La curva obtenida en el potenciostato de detección reporta paso de hidrógeno a través de la membrana metálica como la densidad de corriente medida.

Los experimentos de permeación se realizaron en dos etapas. La primera consistió en una permeación inicial, en la cual, al activar la generación de hidrógeno en la celda de entrada bajo las

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

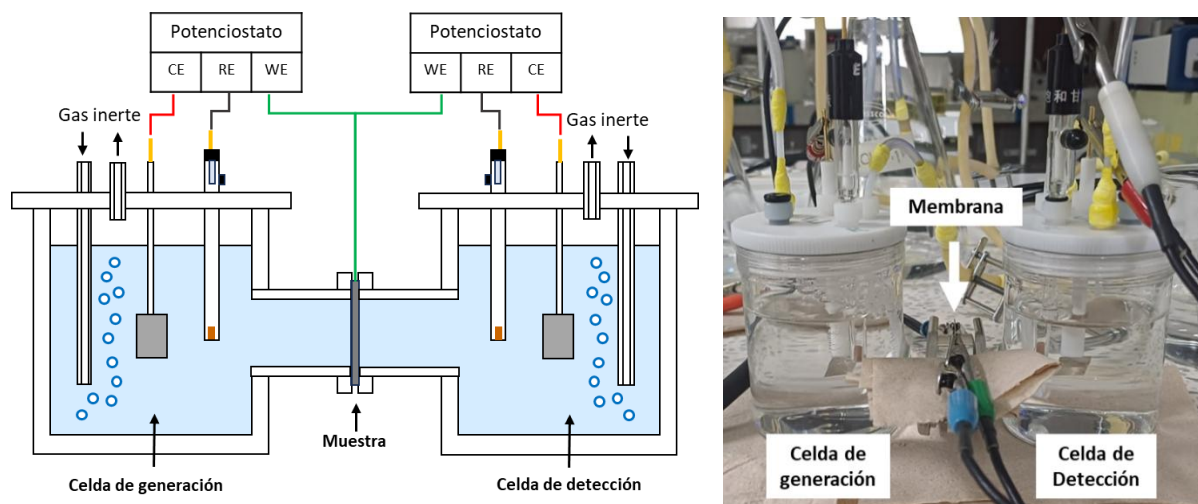
condiciones previamente establecidas, se dio inicio al proceso. En la celda de detección se registraron las corrientes asociadas a la oxidación del hidrógeno que atravesó la muestra, las cuales representan el equivalente faradaico al flujo de hidrógeno difundido.

Una vez alcanzado el estado estacionario, se interrumpió la carga de hidrógeno en la celda de entrada, iniciando así el proceso de desgasado. Este se mantuvo hasta que la corriente de salida descendió a un valor de fondo suficientemente bajo. Posteriormente, en la siguiente etapa se reactivó la generación de hidrógeno en la celda de entrada, dando inicio a una segunda permeación. Al alcanzar nuevamente el estado estacionario, los ensayos se dieron por concluidos.

Con este procedimiento, la duración total de los experimentos de permeación fue, en promedio, de aproximadamente 24 horas.

Figura 6.

Celda de permeación electroquímica de Devanathan y Stachursky.



Nota. Imagen izquierda adaptada de (H. Wang et al., 2024).

3.4. Carga electroquímica de hidrógeno y ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se practicaron con las especificaciones de la norma API 5L *Specification for Line Pipe* (API, 2012) en una máquina de ensayos universales SHIMADZU AG-X plus, 250kN-300kN, con una velocidad de avance de 2.5 mm/min. En la figura 7 se muestran las dimensiones de las probetas, que se establecieron de acuerdo con la norma.

Para evaluar la influencia del hidrógeno en las propiedades mecánicas y su relación con la microestructura, se realizaron ensayos de tracción en el blanco, así como las muestras con tratamiento térmico 1200Aire y 1200_750Aire, todas con carga y sin carga de hidrógeno.

La hidrogenación de las probetas de tracción se realizó de forma electroquímica, con una fuente de alimentación de CC variable JESVERTY SPS-3010, en un electrolito de NaOH 0.1M + 2mg/L As₂O₃, aplicando una densidad de corriente catódica de 10mA/cm², durante 72 horas. Para garantizar la carga de hidrógeno únicamente en la sección calibrada de las probetas, se diseñó la celda mostrada en la figura 8. El tiempo y la densidad de corriente se determinaron teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos de permeación.

Figura 7.

Dimensiones de muestras utilizadas en ensayos de tracción.

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

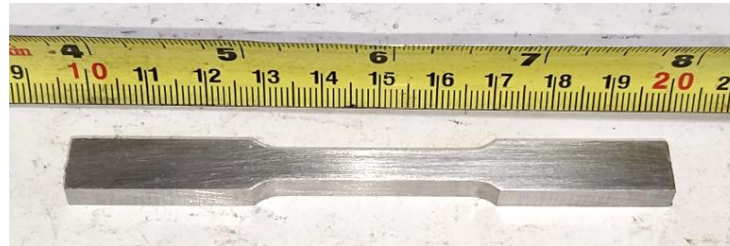
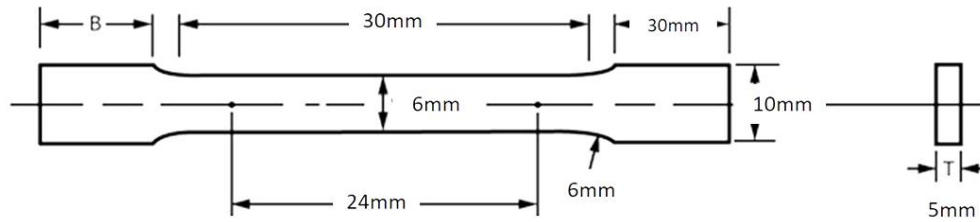
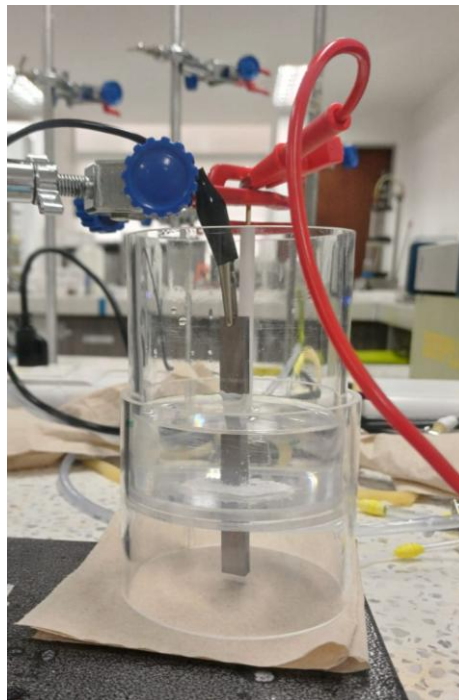


Figura 8.

Celda de carga electroquímica de hidrógeno.



Finalmente, las imágenes de la superficie de fractura de las muestras falladas en el ensayo de tracción fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL-JSM 6490LV, utilizando electrones secundarios.

4. Resultados y Análisis

4.1. Composición química

La composición química obtenida por la técnica de espectroscopía de emisión óptica por chispa se muestra en la tabla 3.

Tabla 3.

Composición química de acero API 5L X42.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Mg	N	Pb	Sb
%	0.17	0.155	0.916	0.014	0.015	0.02	0.007	0.007	0.041	0.007	0.061	0.016	0.023

De acuerdo con la composición química, el material en estudio es un acero micro aleado de bajo carbono. Con los datos referentes a su composición química y la ecuación 4.1 se calculó el carbono equivalente de este acero, dando como resultado un valor de 0.329. Este valor indica que el metal tiene buena soldabilidad y no es propenso a la formación de fases duras durante el proceso de solidificación después de la soldadura (API, 2012; Kaiser & McAllister).

$$CE = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr+Mo+V)}{5} + \frac{(Ni+Cu)}{15} \quad (4.1)$$

4.2. Análisis microestructural

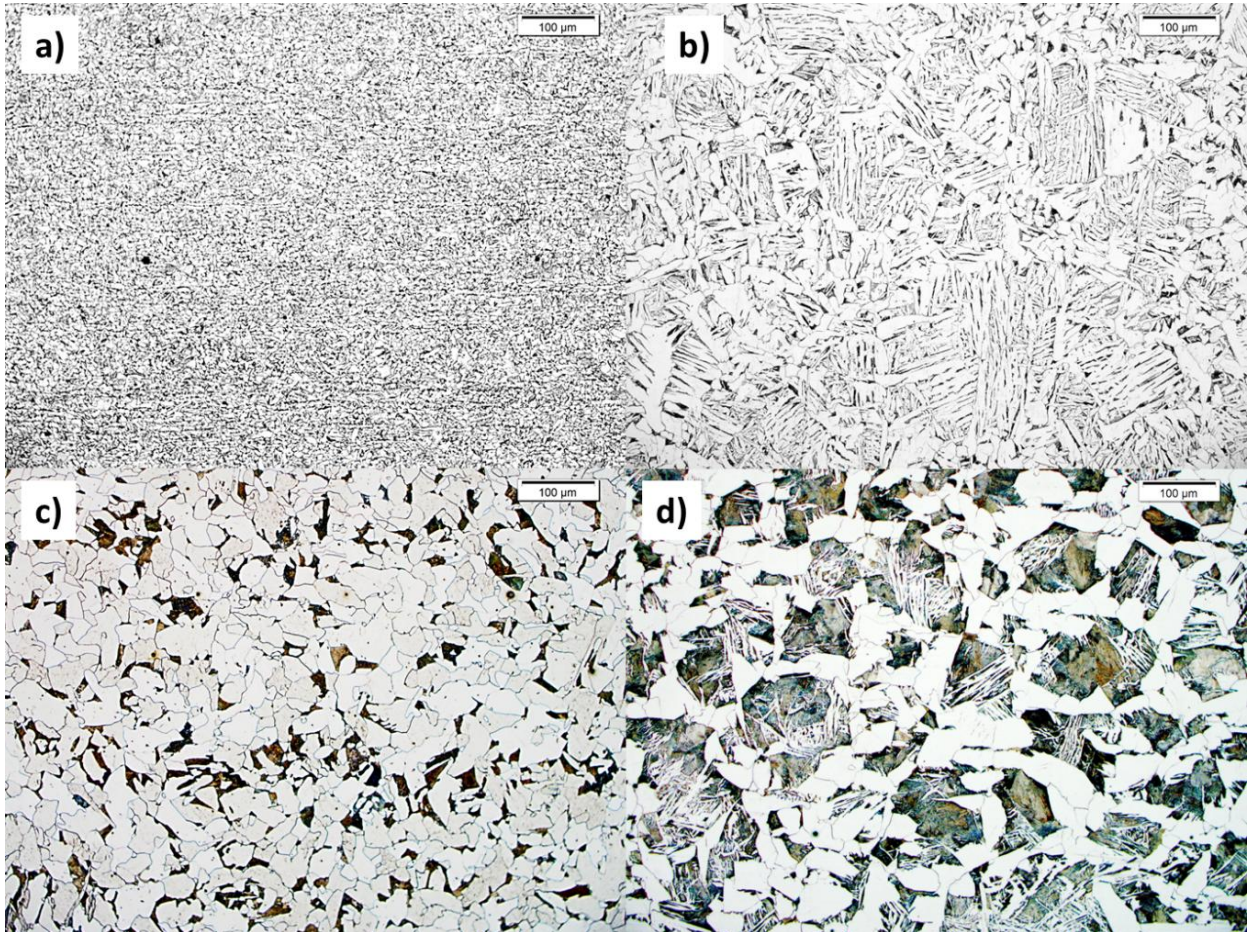
La figura 9 presenta la microestructura del acero en estado de entrega, junto con las microestructuras obtenidas tras los tratamientos térmicos aplicados. En la figura 9a), que corresponde al acero en estado de entrega, se observan pequeñas colonias de perlita en una matriz ferrítica, una microestructura típica en este tipo de aceros. Esta observación es coherente con la composición química mostrada en la Tabla 3, en donde el contenido de carbono es de apenas 0.17% (Ochoa et al., 2015; H. Wang et al., 2024). Adicionalmente, se observan ligeras marcas de

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

bandeado, características del proceso de laminado empleado durante la fabricación de este tipo de aceros (Hardesty, 1983).

Figura 9.

Microestructuras a 200X de todos los estados metalúrgicos a) Blanco; b) 1200Aire; c) 1200_650Aceite y d) 1200_750Aire.



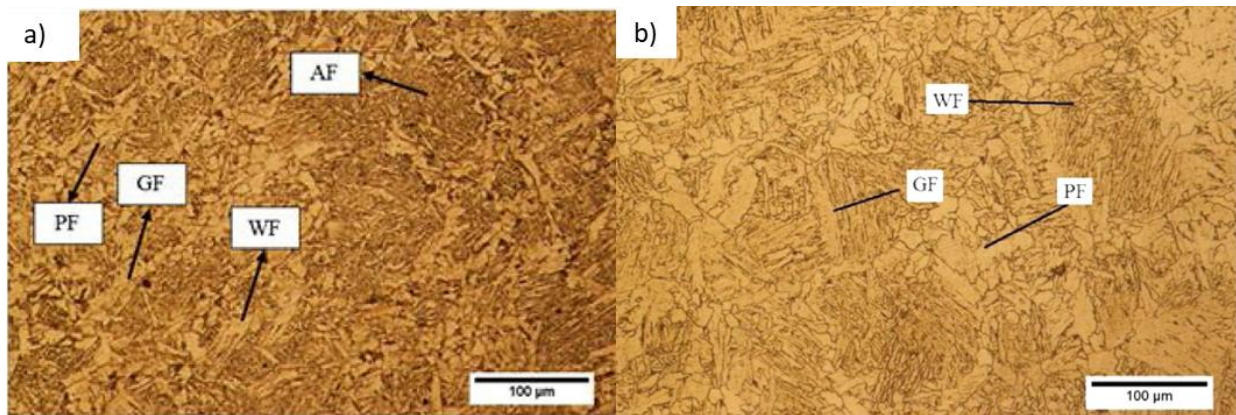
Al realizar una observación general de la figura 9 se identifican las siguientes fases: ferrita equiaxial, ferrita alargada de tipo Widmanstätten y perlita. Al comparar estos resultados con el estudio desarrollado por Ashari y colaboradores, en el cual se evaluó el efecto del aporte de calor sobre la resistencia a la corrosión en un acero API 5L X42, se infiere que los tratamientos térmicos aplicados en el presente trabajo permitieron obtener microconstituyentes similares a los que se

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

generan como consecuencia de los procesos de soldadura en este tipo de aceros. En dicho estudio, los autores reportaron la presencia de ferrita equiaxial, ferrita alargada y ferrita tipo Widmanstätten tanto en la zona afectada por el calor (ZAC) como en el cordón de soldadura (Ashari et al., 2020).

Figura #.

Microestructuras de soldadura de acero API 5L X42, con 0.68 KJ/mm de aporte de calor. a) zona de cordón de soldadura, b) zona afectada por el calor ZAC. PF: ferrita poligonal (equiaxial), GF: ferrita de límite de grano, AF: ferrita acircular y WF: ferrita Widmanstätten (Ashari et al., 2020).



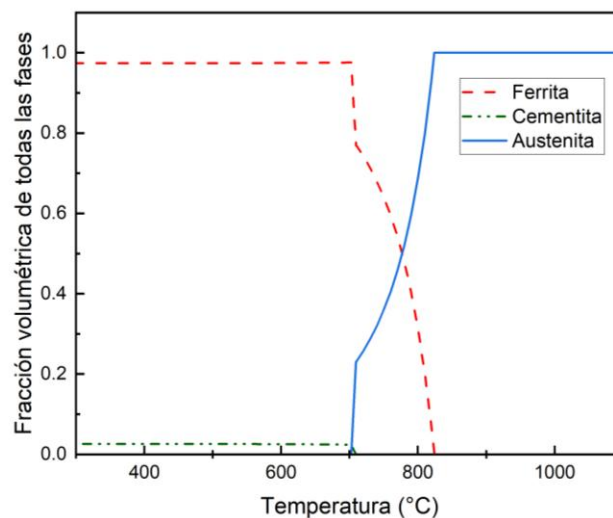
La Figura 9b), que corresponde al estado metalúrgico 1200Aire, muestra una microestructura compuesta principalmente por una matriz ferrítica con perlita. Sin embargo, lo más destacado es la presencia abundante de placas de ferrita del tipo Widmanstätten, identificable por su morfología acicular. Esta fase se forma como resultado de la austenización a alta temperatura (1200°C), seguida de un enfriamiento moderado como el aire. Estas condiciones favorecen el crecimiento orientado de las placas de ferrita por medio de un mecanismo displacivo que involucra una deformación de la red cristalina, tanto a partir de los alotriomorfos de límite de grano como dentro de los granos de austenita originales. (Ohmori et al., 1994; Phelan et al., 2005).

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La microestructura presentada en la Figura 9c) también está compuesta por una matriz ferrítica que en esta ocasión es más equiaxial, junto con granos de perlita de mayor tamaño. Adicionalmente, se observan algunos granos ligeramente alargados, los cuales pudieron formarse durante el enfriamiento a 650°C y el posterior enfriamiento en aceite. De acuerdo con la figura 10 que, muestra la evolución de la fracción volumétrica de las fases en función de la temperatura, en este tratamiento térmico durante el sostenimiento a 650°C ya ha ocurrido la transformación completa de la austenita en las fases ferrita y perlita.

Figura 10.

Fracción volumétrica de las fases presentes en el acero en función de la temperatura.



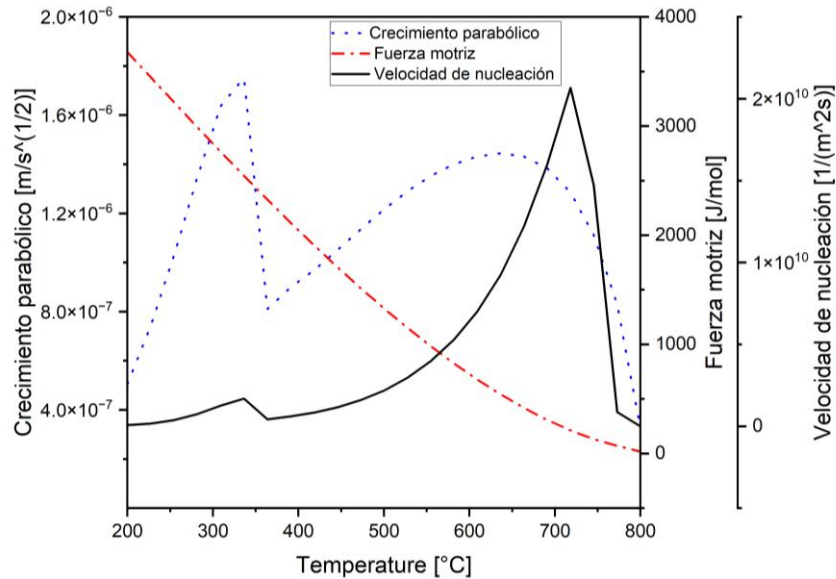
Finalmente, la Figura 9d) corresponde a una microestructura compuesta por granos equiaxiales de ferrita, ligeramente más grandes en comparación con el estado 1200_650Aceite. Esta microestructura presenta una matriz ferrítica con granos de perlita, dentro de los cuales se distingue la presencia de finas placas de ferrita Widmanstätten. La morfología de los granos de ferrita, perlita y ferrita Widmanstätten resulta de un enfriamiento más moderado, característico del enfriamiento inicial en un horno a 750°C, y el posterior enfriamiento al aire.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Para analizar la microestructura obtenida en el estado 1200_750Aire, se recurre a la figura 11, que representa las curvas de velocidad de crecimiento parabólico, fuerza motriz y velocidad de nucleación de la ferrita en función de la temperatura para el acero estudiado. Si bien ninguna de estas curvas alcanza su valor máximo a 750°C, a esta temperatura convergen condiciones favorables para una nucleación y crecimiento óptimo de la ferrita, impulsadas por una fuerza motriz que favorece la transformación. Al considerar nuevamente la figura 10, se observa que a 750°C la fracción volumétrica de la austenita es de aproximadamente 0.35, esta condición es necesaria en la formación de fases como la ferrita Widmanstätten, pues como se había mencionado antes, dicha fase nuclea en la interfaz de la ferrita alotriomorfa y la austenita a altas temperaturas, para posteriormente crecer en direcciones cristalográficas preferenciales hacia el interior de la austenita. Esto puede confirmarse con el hecho de que, aunque a 650°C las condiciones también parecieran ser más propicias para la formación de la ferrita Widmanstätten, a esta temperatura ya no queda austenita disponible para la transformación, por lo tanto, no se evidencia su presencia en la microestructura.

Figura 11.

Curvas representativas de velocidad de crecimiento parabólico, fuerza motriz y velocidad de nucleación de la ferrita en el acero en estudio.



La ferrita Widmanstätten observada en el estado 1200Aire se aprecia más abundante y gruesa que la presente en el estado 1200_750Aire. En este último, el sostenimiento a 750°C favoreció la nucleación y crecimiento tanto de la ferrita Widmanstätten como de la ferrita equiaxial. Así pues, la presencia de ferrita equiaxial restringió el crecimiento de las placas de ferrita Widmanstätten (Krauss; Larn & Yang, 1999; Spanos & Hall, 1996), lo que se refleja en su menor tamaño y espesor en comparación con 1200Aire. En este último tratamiento, la mayor disponibilidad de austenita durante la transformación permitió que las placas de ferrita Widmanstätten se alargaran y engrosaran más. Además, el enfriamiento directo en aire desde 1200°C fue más rápido, lo que limitó la nucleación de ferrita equiaxial y favoreció el crecimiento extendido de las placas de ferrita Widmanstätten.

Por otro lado, se constató que los tratamientos térmicos aplicados no solo generan cambios en la microestructura sino también en el tamaño de grano de las fases presentes. El diámetro de

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

grano promedio medido se muestra en la tabla 4. En todos los casos, el tamaño de grano aumenta considerablemente, incluso en la condición 1200Aire. Aunque en este estado no fue posible realizar la medición, la presencia de algunos granos equiaxiales y las placas de ferrita Widmanstätten sugieren un tamaño de grano visualmente mayor en comparación con el material en estado de entrega, cuyo diámetro promedio fue de $5.1\ \mu\text{m}$.

El aumento en el tamaño de grano en todas las condiciones es consecuencia de la elevada temperatura de austenización utilizada en los tratamientos, la cual favorece el crecimiento de granos grandes y estables (Ali & Bhadeshia, 1990; Phelan & Dippenaar, 2004).

Tabla 4.

Diámetro de grano promedio medido para cada estado metalúrgico.

Muestra	Diámetro de grano promedio [μm]
Blanco	5.1 ± 0.6
1200Aire	-
1200_650Aceite	31.7 ± 7
1200_750Aire	33.15 ± 10.1

La cuantificación de las fases presentes en cada estado metalúrgico se muestra en la tabla 5. Los tratamientos térmicos 1200Aire y 1200_650Aire disminuyeron la cantidad de perlita presente en la microestructura, en ambos casos, la formación de ferrita proeutectoide limitó la formación de perlita (Krauss). En el estado 1200_750Aire, a $750\ ^\circ\text{C}$, la fracción volumétrica de la austenita presentada en la figura 10 es de aproximadamente 0.359. Por otro lado, en la cuantificación de fases se observa que la perlita alcanza un valor de 35.02%. Esto indica que el

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

tratamiento térmico planteado permitió que la mayor cantidad de austenita presente a esta temperatura se transformara en perlita.

Tabla 5.

Cuantificación de las fases presentes en cada estado metalúrgico.

Muestra	% Perlita	%Ferrita
Blanco	$21,34 \pm 3.5$	78.65 ± 3.5
1200Aire	16.29 ± 2	83.7 ± 2
1200_650Aceite	14.1 ± 4.14	85.9 ± 4.14
1200_750Aire	35.02 ± 6.2	64.9 ± 6.2

Adicionalmente, se realizó una estimación de la fracción de interfaz ferrita/perlita presente en las muestras. Los valores calculados se presentan en la Tabla 6. Se observa que los resultados guardan coherencia con la fracción volumétrica de perlita y el diámetro de grano reportados anteriormente. Por lo tanto, era de esperarse que el estado 1200_650Aceite presentara la menor fracción de interfaz, dado que fue el que mostró la menor cantidad de perlita y un diámetro de grano promedio cercano al más alto. Por otra parte, a pesar de que el estado 1200_750Aire desarrolló la mayor cantidad de perlita, el diámetro promedio de grano medido no permite obtener la fracción de interfaz más alta. Finalmente, las pequeñas islas de perlita formadas en el Blanco y la distribución de esta fase alrededor de las placas de ferrita Widmanstätten en el estado 1200Aire, corresponden al desarrollo de la mayor fracción de interfaz ferrita/perlita medida.

Tabla 6.*Cuantificación de interfaz ferrita/perlita.*

Muestra	% Fracción volumétrica de interfaz ferrita/perlita
Blanco	9.87 ± 0.2
1200Aire	8.13 ± 0.6
1200_650Aceite	2.30 ± 0.5
1200_750Aire	4.41 ± 0.4

4.3. Dureza

En la tabla 7 se encuentran contenidos los valores de dureza obtenidos para cada estado metalúrgico. Se observa que, en todos los casos, los tratamientos térmicos condujeron a una reducción de la dureza en comparación con el acero en su estado de suministro, esta apreciación está directamente relacionada con el aumento del tamaño de grano, la morfología de la ferrita y la cantidad de perlita presente.

De los tratamientos térmicos realizados, el estado metalúrgico 1200Aire reportó la mayor dureza. De acuerdo con Jonas & Ghosh; Il'inskii y colaboradores, las placas de ferrita Widmanstätten se forman por un mecanismo de desplazamiento atómico relativamente rápido, que genera una distorsión de la red cristalina, dislocaciones y tensiones internas (Il'inskii et al., 1994; Jonas & Ghosh, 2013). Estas características explican por qué la ferrita Widmanstätten masiva presente en este estado metalúrgico contribuye a una mayor dureza en comparación con la obtenida para otras microestructuras formadas bajo diferentes condiciones de enfriamiento.

Tabla 7.*Dureza medida en los diferentes estados metalúrgicos.*

Muestra	Dureza HRB
Blanco	86.8 ± 0.9
1200Aire	76 ± 1.4
1200_650Aceite	65.3 ± 1.2
1200_750Aire	73.7 ± 1.7

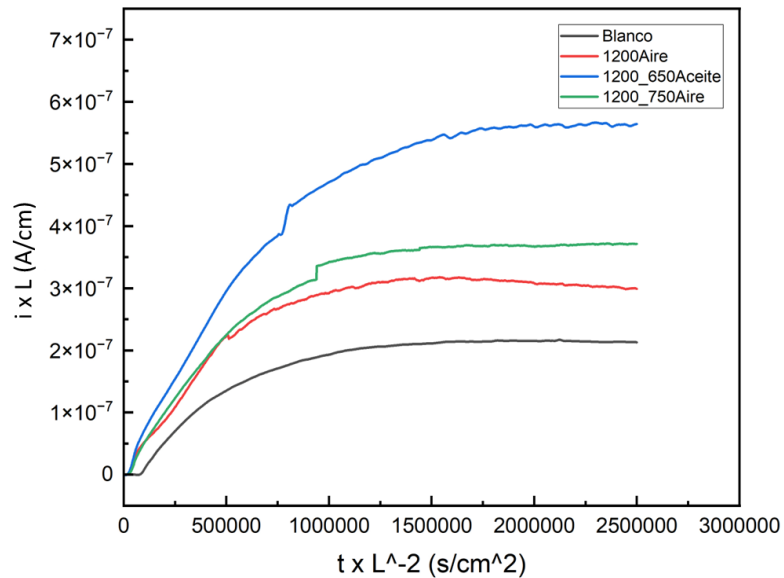
La menor dureza reportada corresponde al estado 1200_650Aceite, este resultado está en concordancia con lo esperado por las características microestructurales ya presentadas. Por otro lado, el estado 1200_750Aire presentó una dureza cercana a la reportada en el estado 1200Aire, este comportamiento está relacionado con la mayor cantidad de perlita combinada con la presencia, en menor magnitud de ferrita Widmanstätten. Sin embargo, es importante resaltar, que a pesar de que la perlita es una fase más dura (Gadalińska et al., 2020), de acuerdo con los resultados obtenidos, cuando la ferrita en forma de placas y la distribución de granos finos de perlita predominan en la microestructura su efecto sobre la dureza es más marcado.

4.4. Permeación electroquímica de hidrógeno

En la Figura 12 se muestran las curvas de permeación electroquímica obtenidas de los ensayos realizados a todos los estados metalúrgicos estudiados. El eje Y representa la densidad de corriente medida como el equivalente faradaico al flujo de hidrógeno y el eje X representa el tiempo. Ambas medidas fueron normalizadas en función del espesor de las muestras (L), con la finalidad de eliminar su efecto en las mediciones.

Figura 12.

Curvas de permeación electroquímica pertenecientes a estado Blanco (línea negra), 1200Aire (línea roja), 1200_650Aceite (línea azul) y 1200_750Aire (línea verde).



Después de aplicar la corriente catódica en la celda de generación, el hidrógeno atómico se obtiene mediante las reacciones de evolución en medio alcalino previamente mencionadas. Este hidrógeno generado se adsorbe en la superficie del metal y posteriormente es absorbido en su interior. A medida que el hidrógeno difunde a través de la membrana, su paso al otro extremo comienza a registrarse en la celda de detección, esto se refleja en un aumento de la densidad de corriente en las curvas presentadas en la Figura 12. La densidad de corriente continúa incrementando hasta alcanzar un valor estable, indicando que se ha logrado llegar al estado estacionario de la permeación.

Se observa que, en todas las curvas de la figura 12, el proceso de permeación se desarrolló completamente, hasta alcanzar el estado estacionario. Al comparar los diferentes estados metalúrgicos, se evidencia un incremento en las densidades de corriente de permeación en estado

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

estacionario para las muestras sometidas a tratamiento térmico. Dado que la densidad de corriente medida representa el equivalente faradaico del flujo de hidrógeno en la superficie de salida, se puede inferir que los tratamientos térmicos facilitan la difusión del hidrógeno. Esto sugiere un proceso difusivo más rápido en las muestras tratadas térmicamente, destacando que el estado 1200_650Aceite presenta el mayor flujo de hidrógeno.

Dado que todas las permeaciones para cada estado metalúrgico se realizaron por triplicado, en la tabla 8 y 9 se presentan los coeficientes de difusión aparente (D_{ap}) calculados a partir del Time-Lag y el tiempo tangente respectivamente, con su respectiva desviación estándar. En ambas tablas, la varianza corresponde a la columna de la derecha.

En la tabla 8 el tiempo (t_{lag}) mostrado en la tabla corresponde al tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario (normalizado con respecto al espesor para mejorar la lectura de las tendencias). Estos valores coinciden con las tendencias observadas en la figura 12, en donde se evidenció un proceso difusivo más rápido en las muestras sometidas a tratamiento térmico, pues todos los estados metalúrgicos alcanzaron el estado estacionario en un tiempo menor al estado Blanco.

Además, de todos los estados metalúrgicos estudiados, el material en estado 1200_650Aceite alcanzó más rápidamente el régimen estacionario, esto se representa en el mayor D_{ap} calculado, que es 2.38 veces superior al del estado Blanco, el cual registró el menor valor. Por otro lado, los valores obtenidos para los estados 1200Aire y 1200_750Aire se sitúan en un rango intermedio. No obstante, entre los estados con tratamiento térmico, el 1200Aire mostró el menor D_{ap} .

Tabla 8.

Coeficiente de difusión aparente calculado por medio del tlag.

Estado Metalúrgico	Densidad de corriente en estado estacionario normalizada [A/cm]	t_{lag} normalizado [s/cm²]	Dap calculado con t_{lag} [cm²/s]	Varianza Dap S² [cm⁴/s²]
Blanco	2.11E-7 ± 0.02E-7	563860	2.96E-7 ± 0.30E-7	1.38417E-15
1200Aire	2.65E-7 ± 0.3E-7	378787	4.041E-7 ± 0.62E-7	6.24109E-15
1200_650Aceite	4.99E-7 ± 0.6E-7	235937	7.06E-7 ± 0.64E-7	2.42584E-14
1200_750Aire	4.25E-7 ± 0.4E-7	329166	5.06E-7 ± 0.45E-7	4.97642E-15

La fase inicial de los transitorios ascendentes se muestra en la figura 13, se evidencia que la densidad de corriente de permeación en los primeros segundos tiene un comportamiento similar al mostrado en la gráfica anterior (figura 12), por lo tanto, a partir de estos primeros momentos también se puede estimar que la difusión del hidrógeno es más lenta para el Blanco y más rápida para 1200_650Aceite.

En la tabla 9 se muestra el Dap calculado mediante el tiempo tangente t_b . De acuerdo con la figura 13 y los datos presentados en la tabla 7, se observa que los tratamientos térmicos conllevan a una reducción significativa en el tiempo que tarda el hidrógeno en registrarse en la celda de detección, es decir, el hidrógeno difunde a través del espesor más rápidamente en el acero tratado térmicamente. En particular, el tiempo tangente registrado para la condición 1200_650Aceite es seis veces menor que el registrado para la muestra Blanco, así pues, la disminución del tiempo tangente se ve reflejada en mayores coeficientes de difusión.

Figura 13.

Fase inicial del transitorio ascendente de Blanco (línea negra), 1200Aire (línea roja), 1200_650Aceite (línea azul) y 1200_750Aire (línea verde).

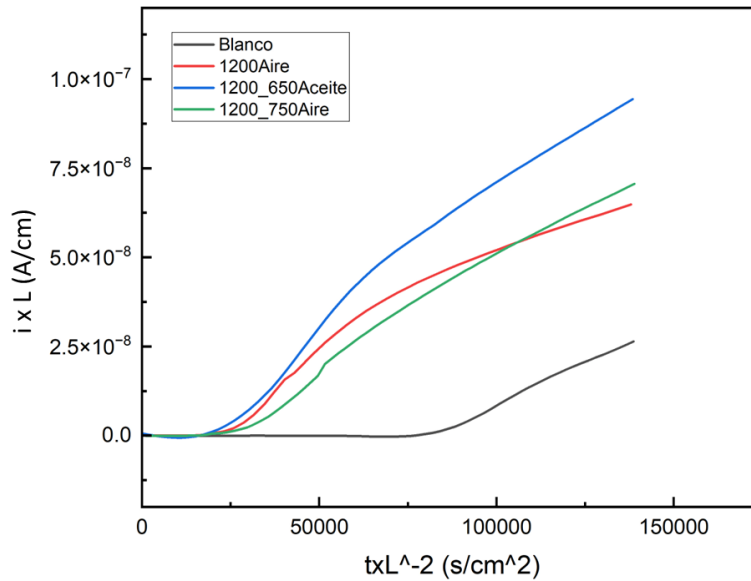


Tabla 9.

Coeficiente de difusión aparente calculado por medio del tb.

Estado Metalúrgico	Tiempo tangente normalizado t_b [s/cm ²]	Dap calculado con t_b [cm ² /s]	Varianza Dap S ² [cm ⁴ /s ²]
Blanco	93291	5.43E-7 ± 0.59E-7	5.3194E-15
1200Aire	30492	1.66E-6 ± 0.45E-6	4.11188E-13
1200_650Aceite	15033	3.37E-6 ± 0.37E-6	2.10166E-13
1200_750Aire	19664	2.58E-6 ± 0.57E-6	4.84934E-13

Los valores hallados por este método son diferentes a los observados mediante el tlag; sin embargo, se debe destacar que la relación entre el Dap y los estados metalúrgicos tienen el mismo comportamiento en ambos casos. Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con los

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

obtenidos para Charbonnier y colaboradores, en el sentido en que los coeficientes calculados mediante el t_b son mayores a los que se calculan mediante t_{lag} , ellos reportaron coeficientes entre $2.5E-7$ y $6.1E-7$ cm^2/s mediante el método t_b y valores entre $4.65E-8$ y $5.8E-8$ cm^2/s mediante el método del t_{lag} para un aceros Cr-Mo con diferentes porcentajes de Mo (Charbonnier et al., 1985). esto ocurre por los fundamentos propios con los que se desarrolla cada método de cálculo. Por consiguiente, una vez que se establece un método de cálculo, es posible realizar un análisis detallado de la interacción del hidrógeno con la microestructura del metal.

Cabe destacar que los coeficientes de difusión obtenidos en esta investigación se encuentran dentro del rango de diversos estudios que tienen relación con este tipo de aceros. (Dong et al., 2009; Park et al., 2008; Peral et al., 2023; Pourazizi et al., 2021).

Tabla

Coefficientes de difusión aparente calculados en la literatura

Dap [cm^2/s]	Método de cálculo	Material	Autor
1.04E-8	t_{lag}	API 5L X100	Dong et al
4.44E-6 – 9.27E-6	t_b	API 5L X65	Park et al
4.3E-7	t_{lag}	Cr-Mo 0.14%C	Peral et al
0.82E-6 – 1.84E-6	t_{lag}	API 5L X70	Pourazizi et al
1.086E-5 – 1.361E-5	t_{lag}	API 5L X42	Wang et al
2.78E-7 – 6.21E-6	t_{lag}	API X65	Koren et al
1.05 – 6.04E-6	t_b	API X65	Koren et al

Por otra parte, considerando que trabajar con los dos métodos de cálculo podría resultar tedioso, y teniendo en cuenta que ambos permiten realizar un análisis profundo de la interacción del hidrógeno con la microestructura, se ha optado por aplicar el método del tiempo tangente t_b a todos los cálculos realizados en esta investigación.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

De acuerdo con el análisis microestructural y con base en diferentes estudios, el aumento del coeficiente de difusión en las muestras tratadas térmicamente inicialmente está relacionado con el aumento del tamaño de grano. Este tipo de microestructuras presenta una menor área de límites de grano por volumen, por lo tanto, la cantidad de sitios atractivos para el hidrógeno disminuye, de esta forma la modificación del tamaño de grano tiene un efecto directo sobre el coeficiente de difusión. (Haq et al., 2013; Lan et al., 2016; Yazdipour et al., 2012).

Seguidamente, si se presta atención únicamente a los estados tratados térmicamente, se pueden encontrar variaciones en los resultados obtenidos. De esta manera, el Dap más bajo corresponde a 1200Aire, y el más alto a 1200_650Aceite, mientras que 1200_750Aire se encuentra en un valor intermedio.

La variación del coeficiente de difusión además se ve fuertemente influenciada por las fases microestructurales presentes (Lynch, 2011). De este modo, se relaciona que el mayor coeficiente de difusión reportado en 1200_650Aceite, obedece a que en dicho tratamiento se formaron la mayor cantidad de granos engrosados de ferrita equiaxial y la fracción volumétrica de la perlita fue la menor. Esto se explica, principalmente, por la mayor densidad de trampas en la perlita, constituidas por la interfaz entre las láminas de ferrita y cementita, que resulta ser mucho mayor que la densidad de trampas que posee la ferrita, por lo tanto, una mayor cantidad de ferrita y una menor cantidad de perlita permiten caminos más favorables para el movimiento del hidrógeno (Hong & Lee, 1983). En este mismo sentido, se evidencia que la mayor fracción volumétrica de perlita presentada en el estado 1200_750Aire genera un coeficiente de difusión de hidrógeno menor.

Por otro lado, teniendo en cuenta la morfología de las fases, la ferrita Widmanstätten presente en la muestra 1200Aire retrasa la difusión del hidrógeno. Esto se debe a las características

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

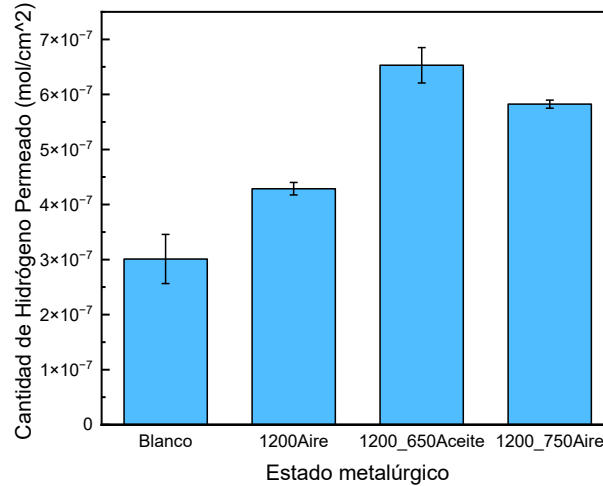
de formación de esta fase, que da lugar a una microestructura alargada con alta densidad de dislocaciones, un elevado porcentaje de interfaz ferrita/perlita (producto de las pequeñas islas de perlita distribuidas en toda la matriz) y una red cristalina altamente deformada con la presencia de tensiones internas. En este contexto, es razonable que los resultados 1200_750Aire sean intermedios, pues su microestructura posee características duales, ya que además de tener granos equiaxiales de perlita y ferrita, presenta el desarrollo de placas de ferrita Widmanstätten.

Haq y colaboradores obtuvieron resultados similares en su estudio sobre la difusión de hidrógeno en un acero API 5L X70 con diferentes porcentajes de manganeso y diferentes microestructuras. Estos autores concluyeron que las microestructuras más equiaxiales y menos alargadas presentan los mayores coeficientes de difusión. Por otro lado, las microestructuras con ferrita alargada presentaron valores intermedios, que se asocian a la presencia de una alta densidad de dislocaciones, propias de este tipo de fases, mientras que los coeficientes de difusión más bajos correspondieron a las microestructuras con granos más finos (Haq et al., 2013).

La cantidad de hidrógeno en $\frac{mol}{cm^2}$ que emerge del material fue estimada mediante el cálculo del área bajo la curva de $i_{Hidrógeno}$ vs t . El tiempo límite para la realización de los cálculos fue de 13000 s, debido a que en este tiempo todas las curvas ya habían alcanzado el estado estacionario. Los resultados que se muestran en la figura 14 concuerdan con los coeficientes de difusión aparente calculados antes, pues como era de esperarse, el paso de la mayor cantidad de hidrógeno emergió del estado 1200_650Aceite, siendo más del doble que el hidrógeno detectado en el Blanco, que reportó la menor cantidad. Asimismo, de las muestras tratadas térmicamente, el estado 1200Aire fue el que menos hidrógeno permeó al alcanzar el estado estacionario.

Figura 14.

Cantidad de hidrógeno que emerge de la membrana hasta 13000 s.



Además de los valores ya calculados, existen otros parámetros que pueden obtenerse del análisis de las curvas. Bajo la condición de estado estacionario, se considera que el hidrógeno presente en la superficie de entrada se encuentra en equilibrio con el hidrógeno disuelto en el material. Suponiendo un gradiente de concentración constante a lo largo de todo el espesor de la muestra, es posible determinar la concentración aparente de hidrógeno mediante la siguiente expresión, derivada de la primera ley de Fick: (Addach et al., 2009):

$$C_{ap} = \frac{J_{\infty}L}{D_{ap}} \quad (4.1)$$

En donde $J_{\infty}L$ se define como la permeabilidad del material, este valor se calcula así:

$$J_{\infty}L = \frac{i_{\infty}L}{nF} \quad (4.2)$$

En la ecuación anterior, el término i_{∞} hace referencia la densidad de corriente en estado estacionario, L al espesor de la muestra, n es el número de electrones transferidos y F es la

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

constante de Faraday. Por último, el número de trampas presentes en el material puede calcularse por medio de la siguiente ecuación (Mohtadi-Bonab & Masoumi, 2023):

$$N_T = \frac{N_A C_{ap}}{3} \left(\frac{D_L}{D_{ap}} - 1 \right) (4.3)$$

En donde N_A es el número de Avogadro ($6.022E23 \text{ mol}^{-1}$) y D_L es el coeficiente de difusión del hidrógeno en la red libre de defectos para una estructura BCC, que corresponde a la ferrita, este coeficiente tiene un valor de $1.28E-4 \text{ cm}^2/\text{s}$ (Dong et al., 2009).

Los resultados obtenidos de estas ecuaciones enriquecen el análisis cuando se complementan con los resultados obtenidos en el segundo proceso de permeación. En la tabla 10 se muestran los valores correspondientes a D_{ap} para la primera y la segunda permeación.

Se observa un incremento en el D_{ap} para todos los estados metalúrgicos relacionados con la segunda etapa de permeación. En los estados Blanco y 1200Aire, este aumento fue de aproximadamente un 5%. En contraste, el estado 1200_750Aire presentó un aumento de 19%, finalmente, 1200_650Aceite tuvo la mayor variación con un 23%. Teniendo en cuenta que en la segunda permeación las trampas irreversibles ya encuentran ocupadas, las trampas que intervienen principalmente durante la segunda permeación son las trampas reversibles (Van den Eeckhout et al., 2023). Así pues, la magnitud y similitud de las variaciones de las permeaciones de los dos primeros estados sugiere que la cantidad de trampas irreversibles en ambos es baja, ya que su efecto en el primer y segundo transitorio no muestra gran variación.

Tabla 10.

Coefficiente de difusión aparente calculado para la primera y segunda permeación.

Estado Metalúrgico	Dap tb [cm ² /s]	
	Primera	Segunda
Blanco	5.43E-7 ± 0.5E-7	5.71E-7 ± 0.3E-7
1200Aire	1.66E-6 ± 0.4E-6	1.76E-6 ± 0.2E-6
1200_650Aceite	3.37E-6 ± 0.4E-6	4.14E-6 ± 0.3E-6
1200_750Aire	2.58E-6 ± 0.5E-6	3.06E-6 ± 0.3E-6

El flujo de hidrógeno en el estado estacionario representa la permeabilidad del material, de esta forma se puede dimensionar la capacidad del material para permitir el paso del hidrógeno a través de él. Por esta razón, este valor está directamente relacionado con la cantidad de hidrógeno que emerge del material calculado anteriormente. Por lo tanto, según los datos consignados en la tabla 11, la mayor permeabilidad se desarrolla en 1200_650Aceite, seguida de 1200_750Aire, 1200Aire y, por último, con un valor casi 7 veces menor, el Blanco. Para la segunda permeación, este valor disminuye en todos los estados metalúrgicos, guardando un comportamiento similar al observado en la primera permeación. Debe notarse, además, que la permeabilidad calculada en ambas etapas para el Blanco y 1200Aire disminuye en mayor proporción en comparación a los otros dos estados.

Tabla 11.

Permeabilidad calculada para la primera y segunda permeación.

Estado Metalúrgico	J _∞ L [mol/cm ² .s]	
	Primera	Segunda
Blanco	2.19E-12 ± 0.02E-12	0.67E-12 ± 0.06E-12
1200Aire	2.75E-12 ± 0.3E-12	0.98E-12 ± 0.04E-12

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

1200_650Aceite	$5.17E-12 \pm 0.6E-12$	$4.64E-12 \pm 0.8E-12$
1200_750Aire	$4.4E-12 \pm 0.4E-12$	$4.04E-12 \pm 0.4E-12$

La concentración aparente (Cap) constituye la cantidad de hidrógeno que puede estar presente en el metal cuando se alcanza el equilibrio, por lo tanto, este parámetro está estrechamente relacionado con el atrapamiento en la red cristalina. Según la ecuación 4.1 este parámetro relaciona la cantidad de hidrógeno que atraviesa la membrana, reflejada en el flujo, con la velocidad de su desplazamiento a través del material, representada por el coeficiente de difusión. En la tabla 12, se muestran los valores de Cap calculados para la primera y la segunda permeación.

Durante la primera permeación, el estado Blanco posee la mayor concentración aparente, siendo 2.6 veces superior a la registrada en 1200_650Aceite. Esto indica que el estado Blanco exhibe la mayor capacidad de retener el hidrógeno, mientras que 1200_650Aceite muestra la menor. Por otra parte, 1200_750Aire y 1200Aire se encuentran en un rango intermedio.

Tabla 12.

Concentración aparente para la primera y la segunda permeación.

Estado Metalúrgico	Cap [mol/cm ³]	
	Primera	Segunda
Blanco	4.03E-6	1.18E-6
1200Aire	1.65E-6	5.59E-7
1200_650Aceite	1.53E-6	1.12E-6
1200_750Aire	1.71E-6	1.32E-6

En la segunda permeación, se observa un incremento en D_{ap} y la disminución de Cap y $J_{\infty}L$ en todos los estados metalúrgicos, este comportamiento está relacionado con la presencia de

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

trampas irreversibles. Puesto que como se había mencionado, durante la primera permeación, estas trampas pueden llenarse parcial o totalmente, reduciendo la cantidad de sitios activos para el hidrógeno (Nagumo, 2023). Es decir que, en esta segunda etapa, las trampas que se llenaron no intervienen en la difusión o lo hacen en menor medida, por lo tanto, el hidrógeno puede moverse con mayor libertad, alcanzando más rápidamente el otro extremo de la membrana; la concentración es menor porque la cantidad de hidrógeno que puede estar al interior del material disminuye con la disminución de sitios de atrapamiento activos. Lo anterior confirma que, en la segunda permeación las trampas que influyen más significativamente en la difusión del hidrógeno son las reversibles.

En el análisis de Dap, se sugirió que en los estados Blanco y 1200Aire, la cantidad de trampas irreversibles podría ser baja. Sin embargo, la disminución de Cap en la segunda permeación (70.9 % en el estado Blanco y 66.2 % en 1200_Aire) y también de la permeabilidad indica que el efecto de estas trampas es significativo en ambos casos. Por otro lado, esta variación de Cap en 1200_650Aceite y 1200_750Aire es menor, con reducciones del 26.83 % y 22.78 %, respectivamente. Esto sugiere que, en estos estados, el atrapamiento de hidrógeno ocurre principalmente mediante las trampas reversibles. En consecuencia, se puede deducir que la presencia de trampas irreversibles tiene un impacto más significativo en la difusión del hidrógeno en el Blanco y 1200Aire, mientras que en 1200_650Aceite y 1200_750Aire, el atrapamiento ocurre predominantemente en trampas reversibles.

Con la finalidad de contar con una estimación sobre la concentración del hidrógeno en las trampas irreversibles, se calculó la diferencia de este valor entre la primera y la segunda permeación. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 13. Estos datos permiten visualizar la influencia de las trampas irreversibles sobre el atrapamiento del hidrógeno en la red, de esta

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

manera, se encontró que su efecto predomina en el estado Blanco, seguido de 1200Aire, 1200_650Aceite y 1200_750Aire.

Tabla 13.

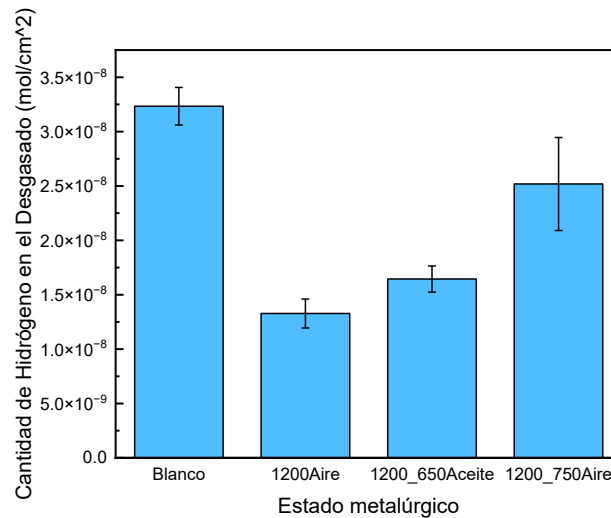
Concentración aparente calculada para las trampas irreversibles.

Estado Metalúrgico	C_{ap irr} [mol/cm³]
Blanco	2.85E-06
1200Aire	1.09E-06
1200_650Aceite	4.10E-07
1200_750Aire	3.90E-07

Dado que el hidrógeno liberado durante el desgasado de la primera permeación proviene principalmente de las trampas reversibles, se calculó la cantidad de hidrógeno permeado en este transitorio, en un tiempo de 4800 s, tiempo que abarca todo el proceso (ver figura 15). Estas cantidades sugieren que la cantidad de trampas reversibles presentes en 1200Aire es la más baja, mientras que el estado Blanco posee la mayor cantidad de trampas de este tipo.

Figura 15.

Cantidad de hidrógeno que emerge durante el desgasado.



Las densidades de trampas obtenidas se muestran en la tabla 14. Teniendo en cuenta que la primera permeación involucra la interacción del hidrógeno con todas las trampas disponibles, la densidad de trampas obtenida en este proceso representa a las trampas totales; por consiguiente, el cálculo empleado para la segunda permeación permite obtener la densidad de trampas reversibles, así mismo, la diferencia de los valores obtenidos para la primera y la segunda permeación permiten conocer la cantidad de trampas irreversibles presentes en cada estado metalúrgico.

Las densidades de trampas totales estimadas permiten confirmar que el aumento del tamaño de grano producido por los tratamientos térmicos disminuye la cantidad de trampas atractivas para el hidrógeno, en consecuencia, su difusión al interior del metal aumenta. En este contexto, se esperaba que la cantidad de trampas fuese mayor en el estado Blanco y menor en el estado 1200_650Aceite. Esta suposición se confirma con los valores calculados.

Los resultados se ajustan con los de Pourazizi y colaboradores, quienes profundizaron en la difusión de hidrógeno en un acero API 5L X70 que fue sometido a dos procesos termo mecánicos

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

diferentes que resultaron en el refinamiento del grano, se obtuvieron resultados similares en cuanto a la variación de los D_{ap} de la primera la segunda permeación y en algunos casos una densidad de trampas irreversibles mayor (los resultados se muestran en la tabla #) (Pourazizi et al., 2021). Por su parte, Yao y colaboradores realizaron una investigación similar con la aplicación de diferentes porcentajes de deformación en frío, y determinaron que el aumento del nivel de deformación en frío produce una cantidad de dislocaciones responsable de la disminución del coeficiente de difusión. Como se aprecia en la tabla 14, en estos resultados, el coeficiente de difusión reportado para la segunda permeación fue mayor (Yao et al., 2023).

Tabla #.

Coeficiente de difusión y densidad de trampas calculadas para Pourazizi y colaboradores y Yao y colaboradores.

Material	Dap 1ra Permeación [cm ² /s]	Dap 2da Permeación [cm ² /s]	Nrev [cm ⁻³]	Nirr [cm ⁻³]	Autor
API 5L X70	1.23E-6	1.84E-6	57E19	112.4E19	Pourazizi et al
API 5L X65 (4.25% Deformación)	2.717E-6	2.947E-6	4.8E20	2E20	Yao et al

Tabla 14.

Densidad de Trampas calculada para cada estado metalúrgico.

Estado Metalúrgico	N _T [cm ⁻³]	N _{irr} [cm ⁻³]	N _{rev} [cm ⁻³]
Blanco	1.90E+20	1.48E+20	4.13E+19
1200Aire	2.52E+19	1.90E+19	6.27E+18
1200_650Aceite	1.14E+19	4.64E+18	6.75E+18
1200_750Aire	1.67E+19	5.88E+18	1.08E+19

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Los resultados presentados para la densidad de trampas reversibles refuerzan el análisis realizado en el cálculo de la cantidad de hidrógeno liberado durante el desgasado. Pues como se había planteado, la mayor cantidad de este tipo de trampas se encuentran en el estado Blanco, y la menor en 1200Aire.

En el estado Blanco, el 81,7 % de las trampas se clasifican como irreversibles. Este elevado porcentaje puede explicarse por el notable refinamiento del tamaño de grano, lo que conlleva una mayor densidad de puntos triples, mayor volumen de límite de grano. Adicionalmente, la microestructura presenta una fracción significativa de interfaz ferrita/perlita finamente distribuida, lo que incrementa la cantidad de sitios potenciales para la retención de hidrógeno. En el estado 1200Aire sucede algo similar respecto a la fracción de interfaz ferrita/perlita presente, que resulta en una densidad de trampas irreversibles que representa el 73.3% de la densidad de trampas totales.

El argumento anterior además permite explicar por qué el estado 1200_650Aceite posee la densidad de trampas irreversibles más baja. Puesto que, de acuerdo con el análisis microestructural realizado previamente, este estado posee granos más grandes y la menor fracción volumétrica de perlita (14,1 %), con lo que la fracción de interfaz ferrita/perlita es más baja.

La relación de Cap con la densidad de trampas es un poco más compleja, pues en el material tratado térmicamente, el estado 1200_750Aire contiene la mayor cantidad de hidrógeno retenido en la primera permeación, a pesar de que el estado 1200Aire posee la mayor densidad de trampas totales. Teniendo en cuenta esta relación, la microestructura correspondiente a 1200_750Aire, tiene la capacidad de alojar más átomos de hidrógeno, a pesar de presentar menor densidad de trampas totales. Este comportamiento es coherente con los coeficientes de difusión calculados previamente, debido a que los granos de ferrita equiaxial formados en el estado 1200_750Aire favorecen el desplazamiento del hidrógeno. Además, la densidad de trampas totales (principalmente asociadas

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

a la fracción volumétrica de perlita) no es despreciable en comparación con el estado 1200Aire. Esto indica que el hidrógeno tiene una mayor facilidad para llegar a las trampas presentes en el estado 1200_750Aire.

Las concentraciones aparentes de hidrógeno (C_{ap}) calculadas para las trampas reversibles e irreversibles concuerdan con las densidades de trampas calculadas, puesto que en los estados 1200_650Aceite y 1200_750Aire la mayor cantidad de hidrógeno se encuentra atrapado en las trampas reversibles. Por otro lado, en los estados Blanco y 1200Aire, la mayor cantidad de hidrogeno se encuentra retenido en las trampas irreversibles.

A partir de la relación entre C_{ap} y la densidad de trampas ya conocidas para las dos etapas de permeación, se determinó la fracción de las trampas reversibles e irreversibles ocupada por hidrógeno en cada estado metalúrgico $\theta = \frac{C_x}{N_x}$. Los resultados se muestran en la tabla 15. Las condiciones metalúrgicas dadas principalmente por el tamaño de grano y su morfología permitieron que la difusión fuese más rápida y el atrapamiento más efectivo en los estados metalúrgicos 1200_650Aceite y 1200_750Aire, pues en estos estados, la fracción de trampas reversibles e irreversibles ocupadas fue mayor.

Tabla 15.

Fracción de ocupación de las trampas reversibles e irreversibles.

Estado Metalúrgico	Θ_{irr}	Θ_{rev}
Blanco	0.012	0.017
1200Aire	0.035	0.054
1200_650Aceite	0.053	0.1
1200_750Aire	0.04	0.074

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

A lo largo del desarrollo de esta investigación, se ha considerado que la interfaz ferrita/perlita actúa como trampa irreversible, sin embargo existe cierta discrepancia en la literatura respecto a este tema, puesto que algunos autores la consideran como trampa reversible ((Z. H. Li et al., 2024); (Park et al., 2008), y otros la consideran irreversible (Song et al., 2018); (Mirzoev et al., 2017).

Para realizar un análisis más profundo sobre las trampas irreversibles presentes en los estados metalúrgicos, se calculó la energía promedio de interacción de las trampas irreversibles mediante la ecuación:

$$N_T = N_L \left(\frac{D_L}{D_{ap}} - 1 \right) e^{-\frac{E_b}{RT}} \quad (4.4)$$

En donde, N_L corresponde a la densidad de trampas presentes en la red libre de defectos, que para la ferrita corresponde a $5.1E23 \text{ [cm}^{-3}\text{]}$, E_b es la energía de interacción de las trampas, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta (Krom & Bakker, 2000; Q. Li et al., 2024).

Los resultados se presentan en la Tabla 16. Los valores calculados en este estudio muestran concordancia con los reportados por Mirzoev y colaboradores mediante simulaciones, quienes informaron energías de interacción en el rango de 21.2 a 37.6 kJ/mol para la interfaz ferrita/perlita (Mirzoev et al., 2017). Esto sugiere que la energía calculada en este trabajo podría estar asociada a dicha interfaz.

De manera complementaria, Koren y colaboradores determinaron un valor de 28.9 kJ/mol en un acero API X65, relacionándolo principalmente con la presencia de límites de grano de la ferrita. En la misma línea, Pichler y colaboradores reportaron un valor de 29.5 kJ/mol para el hierro, lo que permite pensar que los valores calculados en esta investigación estarían igualmente

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

relacionados con la energía de interacción de los límites de grano de la ferrita (Koren et al., 2024); (Pichler et al., 2023).

Lee y colaboradores fueron los primeros en determinar que energías de interacción menores a 26.4 kJ/mol clasifican como trampas reversibles, por otro lado, Castaño Rivera y colaboradores fijaron este límite como 35 kJ/mol (Castaño Rivera et al., 2012; Lee & Lee, 1987). Si bien, las trampas identificadas en esta investigación pudiesen clasificarse como irreversibles, se encuentran en un límite en el que también pudiesen clasificarse de forma reversible.

Estos datos están alineados con la fracción de ocupación hallada para las trampas irreversibles, puesto que los estados 1200_650Aceite y 1200_750Aire presentaron mayor fracción de ocupación y a su vez las energías de interacción más altas. Anteriormente, la fracción de ocupación de estos estados se atribuyó principalmente a la distribución, morfología y cantidad de las fases presentes, sin embargo, es imprescindible considerar la energía de interacción que determina la capacidad que tienen las trampas para retener el hidrógeno. En pocas palabras, si la energía de interacción de las trampas de un material es más alta, este material tiene la habilidad de retener hidrógeno con más fuerza, y si las condiciones microestructurales permiten una difusión más rápida, la fracción de ocupación de estas trampas será más alta.

Tabla 16.

Energía de interacción calculada para las trampas irreversibles.

Estado Metalúrgico	E _b [KJ/mol]
Blanco	33.49
1200Aire	35.78
1200_650Aceite	37.47
1200_750Aire	37.56

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Ahora bien, teniendo en cuenta que la energía de interacción reportada en la tabla 16 estaría asociada principalmente con los límites grano de las fases ferrita/ferrita y perlita/ferrita, puede sugerirse que la variación observada en dichos valores se debe, en gran medida, a la formación de estas fases bajo las condiciones impuestas por los tratamientos térmicos. En este sentido, la perlita y la ferrita presente en los estados 1200_650Aceite y 1200_750Aire habría desarrollado características microestructurales similares, lo que le conferiría una mayor capacidad para retener hidrógeno de forma más fuerte, en comparación con otras fases o condiciones de tratamiento.

Con base en los resultados obtenidos para la permeación electroquímica, se evidencia que en microestructuras mayoritariamente ferríticas de granos gruesos tipo equiaxial, el hidrógeno disponible para difundir puede moverse más libremente hacia las trampas presentes y llenarlas más eficientemente, mientras que en microestructuras de grano fino con perlita distribuida homogéneamente en pequeñas islas, la alta densidad de límites de grano retarda la difusión del hidrógeno y por tanto, la ocupación de las trampas es mucho menor a lo que se esperaba a partir en los resultados obtenidos en los coeficientes de difusión y concentración aparente.

Por otro lado, la naturaleza de la formación de la ferrita Widmanstätten de 1200Aire, brinda unas condiciones complejas que afectan la difusión del hidrógeno. Inicialmente, se deben tener en cuenta los campos de tensiones generados por la deformación de la red cristalina durante el proceso de formación de la ferrita Widmanstätten, estos campos de tensiones actúan preferencialmente, como un gradiente de potencial que atrae a los átomos de hidrógeno circundante y actúan tanto en la primera permeación como en la segunda (Olden et al., 2012). Adicionalmente, el crecimiento de las placas de ferrita Widmanstätten ocurre en orientaciones cristalográficas diferentes, esto puede afectar la difusión del hidrógeno en las dos etapas de carga, en este sentido, Xing y

colaboradores identificaron que el hidrógeno puede difundir más lentamente en la dirección $\langle 111 \rangle$ que en las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ (Xing et al., 2023).

4.5. Fragilización por hidrógeno

Con el fin de evaluar el efecto del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas del acero API 5L X42, se realizaron ensayos de tracción en condiciones con y sin carga de hidrógeno. Para este análisis se consideraron tres estados metalúrgicos específicos: Blanco, 1200Aire y 1200_750Aire. La selección de estas condiciones respondió tanto a limitaciones prácticas de disponibilidad de material y presupuesto para el mecanizado de probetas, como al interés científico derivado de los resultados obtenidos en etapas previas. En dichos resultados se identificó que estas microestructuras representan escenarios contrastantes en cuanto a su respuesta frente a la difusión y atrapamiento de hidrógeno, por lo que se consideraron las más pertinentes para profundizar en el estudio. De esta manera, la investigación se centró en aquellas condiciones microestructurales que permitieran obtener la mayor cantidad de información relevante sobre la interacción entre el hidrógeno y el material.

Las curvas esfuerzo–deformación obtenidas se presentan en la Figura 16 y los parámetros derivados en la Tabla 17. El esfuerzo máximo de tracción del acero en estado de entrega se ubica dentro de las especificaciones mínimas establecidas por la norma API 5L para el grado correspondiente. De acuerdo con la Figura 16a, el estado de entrega exhibe las mejores propiedades mecánicas, comportamiento que puede atribuirse al refinamiento de grano y a una distribución más homogénea de la perlita. En contraste, los tratamientos 1200Aire y 1200_750Aire muestran un

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

deterioro notable de la resistencia mecánica, en concordancia con el engrosamiento de grano y la presencia de ferrita Widmanstätten previamente observados. Este resultado es coherente con la literatura, que reporta la reducción de las propiedades mecánicas con el aumento del tamaño de grano (Jia et al., 2023; Naghizadeh & Mirzadeh, 2019; Su et al., 2020).

Figura 16.

Curvas de tracción a) estados metalúrgicos Blanco, 1200Aire, 1200_750Aire con y sin carga de hidrógeno; b) Estado Blanco con y sin carga de hidrógeno; c) Estado 1200Aire con y sin carga de hidrógeno; c) Estado 1200_750Aire con y sin carga de hidrógeno.

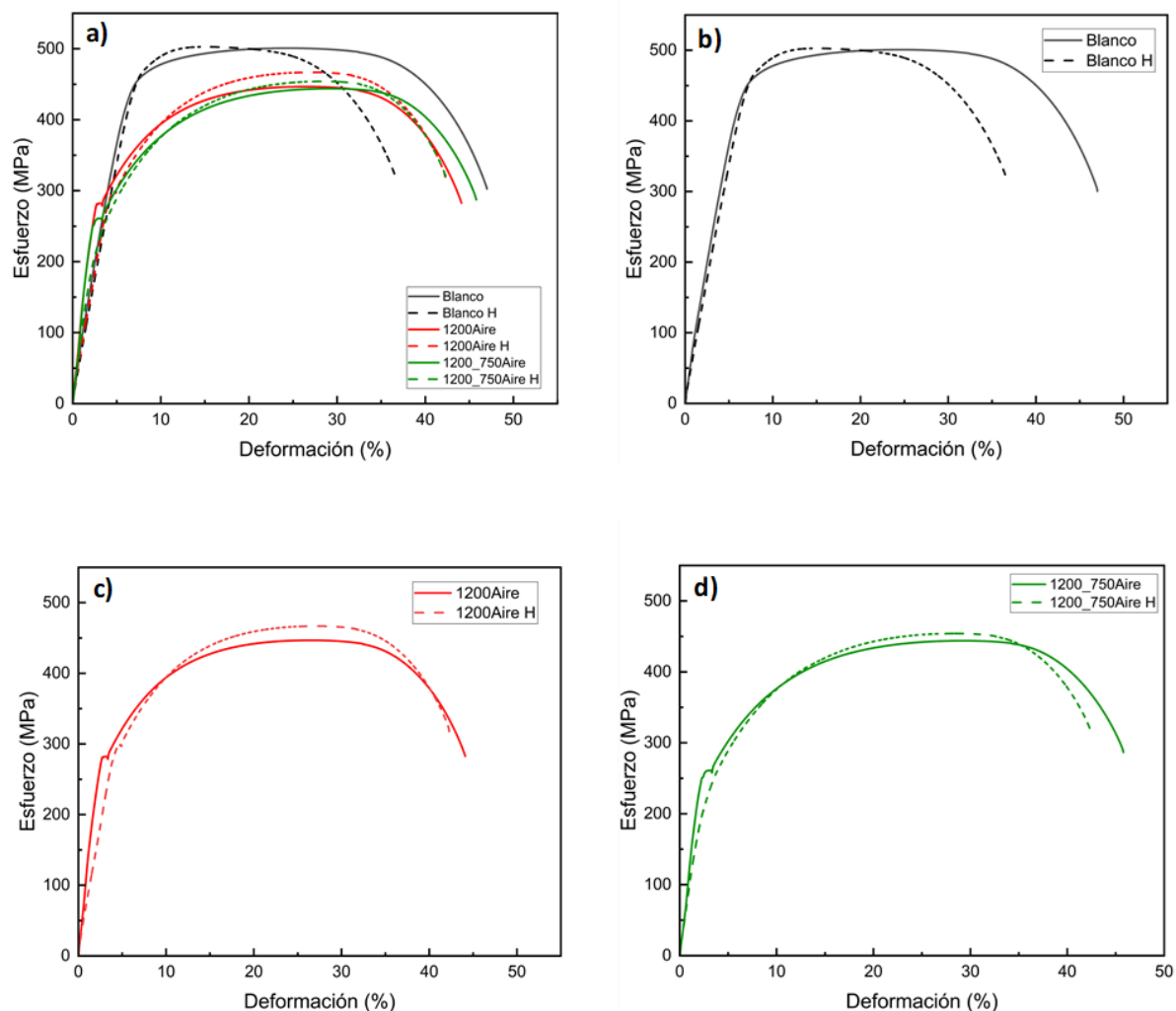


Tabla 17.

Parámetros obtenidos de curvas de tracción. En donde σ_Y es Límite Elástico, σ_{max} es el esfuerzo Máximo y Def % es el Porcentaje de deformación.

Muestra	σ_Y [Mpa]	σ_{max} [MPa]	Def %	Tenacidad [J/m³]
Blanco	415	500.83	47.02	206.84
Blanco H	440	502.04	36.71	155.87
1200Aire	281.43	446.7	44.14	172.54
1200Aire H	298.4	466.8	42.2	168.7
1200_750Aire	261.06	443.7	45.80	177.04
1200_750Aire H	200	454.06	42.41	167.8

El esfuerzo máximo reportado para 1200Aire es muy similar al observado en 1200_750Aire, sin embargo, la diferencia presentada en el límite elástico entre los dos estados es más notable. Es decir que las características microestructurales de 1200Aire (como morfología de los granos de ferrita, la alta cantidad de interfaz ferrita/perlita y la presencia de tensiones provenientes de una red deformada), permitieron un límite elástico un poco más alto. Por otro lado, dado que existe una relación directa entre la dureza y el límite elástico, es posible establecer una correlación con los valores de dureza previamente obtenidos, los cuales evidencian una mayor dureza en el estado 1200Aire. (Smallman & Bishop, 1999).

En la figura 17 se ilustra la variación del límite elástico (σ_Y) y el esfuerzo máximo (σ_{max}) para cada estado metalúrgico con y sin carga de hidrógeno. Con la carga de hidrógeno, no se observa una variación significativa en el esfuerzo máximo reportado para el acero en estado de entrega, sin embargo, sí se evidencia un incremento en el límite elástico. En contraste, en el material tratado térmicamente la presencia de hidrógeno produce un aumento del esfuerzo

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

máximo. De acuerdo con la literatura, esto sucede porque la acumulación de hidrógeno en la red cristalina puede limitar el movimiento de las dislocaciones y, por tanto, aumentar su resistencia a la tracción (Murakami et al., 2010; Ohaeri et al., 2020). En el estado Blanco, este fenómeno no se percibe, lo cual puede deberse principalmente a que las características microestructurales presentes ya generan un bloqueo considerable de las dislocaciones.

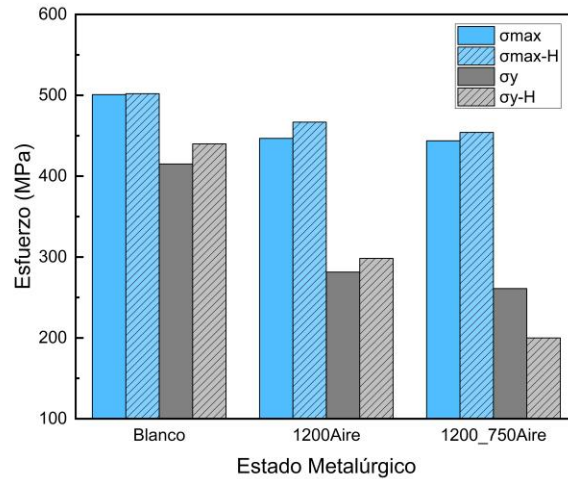
El incremento del límite elástico puede explicarse mediante el mismo fundamento, puesto que la acumulación de hidrógeno en algunos sitios preferenciales de la red cristalina permite un aumento en la resistencia a la deformación plástica para los estados Blanco y 1200Aire (Ghadiani et al., 2024). En ambos estados la dimensión de los granos de perlita y su distribución permiten que este efecto ocurra.

La situación es diferente en el estado 1200_750Aire, puesto que el valor calculado para el límite elástico de este estado disminuye considerablemente con la carga de hidrógeno, es decir que el movimiento de las dislocaciones se ve menos restringido, por lo que la capacidad del acero para resistir la deformación plástica disminuye (Lunarska et al., 1983). Sin embargo, el efecto del endurecimiento por deformación localizada que se discutió con el aumento del esfuerzo máximo también está presente en este acero.

Este comportamiento tiene estrecha relación con la microestructura, partiendo del hecho de que la distribución los granos de ferrita y perlita en los estados Blanco y 1200Aire dificultan tanto el movimiento de las dislocaciones como la difusión del hidrógeno, mientras que en el estado 1200_750Aire, la presencia de granos más grandes y equiaxiales favorece tanto el movimiento de las dislocaciones como el desplazamiento del hidrógeno.

Figura 17.

Variación de σ_y y σ_{max} en cada estado metalúrgico con y sin carga de hidrógeno.



De acuerdo con los datos ya expuestos, podría pensarse que la influencia del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas de todos los estados metalúrgicos no es tan perjudicial, sin embargo, en todos los casos se observa una disminución del porcentaje de deformación y la tenacidad a la fractura con la carga de hidrógeno. Este fenómeno es más marcado en el acero en estado de entrega, dado que el porcentaje de deformación disminuyó un 21.9% con la presencia de hidrógeno, por su parte, la tenacidad a la fractura cayó un 24.6%. Esta pérdida de ductilidad es un indicador de la FPH que sufre el material. Por lo tanto, se anticipa que este fenómeno es más perjudicial en el estado Blanco. Según Ohaeri, y colaboradores este fenómeno pudiese explicarse por la presurización de hidrógeno en los microvacíos y en las inclusiones presentes. (Ohaeri, 2020, Effect of post-processing annealing treatments on microstructure development and hydrogen embrittlement in API 5L X70 pipeline steel)

En el acero que corresponde al tratamiento térmico 1200Aire, la influencia del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas no es tan marcada como en los otros dos estados. Cai y

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

colaboradores obtuvieron resultados similares para un acero API 5L X70, que no manifestó variaciones significativas en las curvas esfuerzo deformación para carga de hidrógeno con diferentes densidades de corriente, ellos atribuyen este comportamiento a la poca plasticidad del material y al hecho de que el tiempo de carga electroquímica no hubiese sido el suficiente para saturarlo de hidrógeno (Cai et al., 2022). Sin embargo, en este estudio, el tiempo de carga se determinó teniendo en cuenta los resultados obtenidos de las curvas de permeación. Por lo tanto, el efecto del hidrógeno en este estado metalúrgico puede atribuirse principalmente a la poca plasticidad que brinda la microestructura obtenida del tratamiento térmico, que se refleja principalmente en la escasa variación de la elongación con y sin hidrógeno.

La figura 18 muestra la superficie de fractura de las muestras sometidas a tracción. Las figuras 18 a, c, e representan a los estados sin carga de hidrógeno. La imagen referente al acero en estado de entrega, presenta una fractura dúctil con gran cantidad de micro hoyuelos característicos de este tipo de fractura, por otro lado, la realización de los tratamientos térmicos permite la aparición de algunas zonas de clivaje, propias de la fractura frágil, esta apreciación concuerda con la pérdida de ductilidad presentada en las curvas esfuerzo deformación (Merson et al., 2021).

En el estado Blanco (ver figuras 18 a y b), la presencia de hidrógeno permite la formación de micro hoyuelos menos profundos y zonas de clivaje. En los otros estados, ocurre lo mismo, pero las zonas de clivaje se intensifican con la presencia de hidrógeno. Adicionalmente, para todos los casos con carga de hidrógeno, se evidencia la presencia de fractura intergranular, que está relacionada principalmente con la ocupación del hidrógeno en los límites de grano.

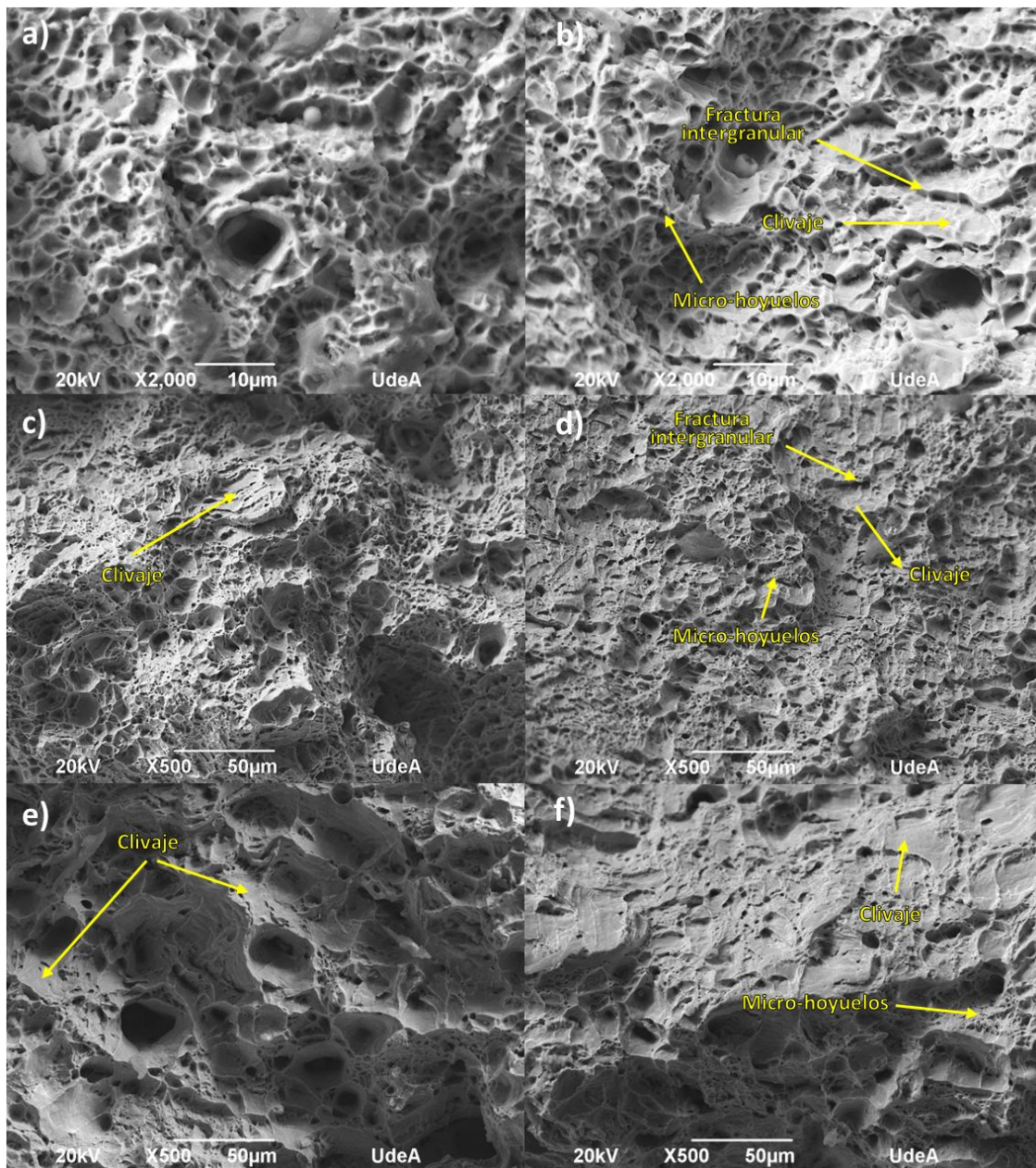
Como ya se había expresado anteriormente mediante el análisis de las curvas, en 1200Aire el efecto del hidrógeno es apreciable, pero no resulta ser tan severo como en el Blanco y

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

1200_750Aire. En estos dos últimos estados los cambios en el modo de fractura se hacen más notorios, principalmente por la magnitud de las zonas de clivaje y fractura intergranular.

Figura 18.

Microscopía electrónica de barrido de superficies de fractura de estados Blanco a) sin hidrógeno, b) con hidrógeno; 1200Aire c) sin hidrógeno, d) con hidrógeno; y 1200_750Aire e) sin hidrógeno y f) con hidrógeno.



EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

En consecuencia, la fractura intergranular y el clivaje están asociados al mecanismo de reducción de las fuerzas cohesivas propuesto en HEDE; adicionalmente, la existencia de micro hoyuelos está relacionada con la plasticidad mejorada planteada en HELP. Esto demuestra la sinergia de los dos mecanismos, puesto que el movimiento de las dislocaciones junto al hidrógeno permite su difusión hacia zonas preferenciales en donde se concentra y promueve la propagación de la fractura frágil (Djukic et al., 2019; Katarov et al., 2017).

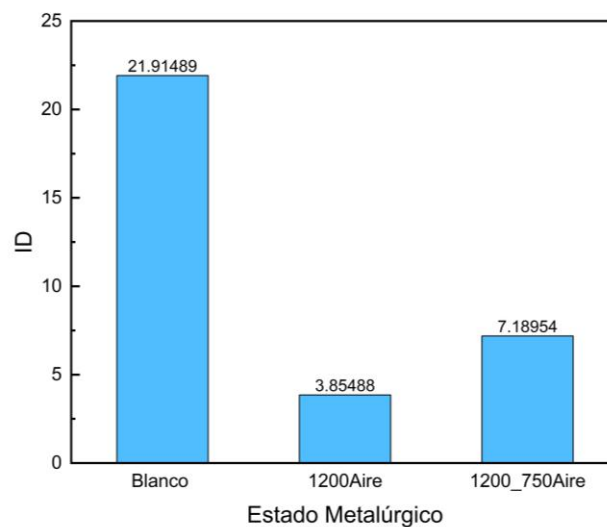
A partir del porcentaje de deformación obtenido de las curvas esfuerzo deformación, se plantea el índice de fragilización por hidrógeno mediante la siguiente ecuación:

$$I_D = \frac{D_0 - D_H}{D_0}$$

En donde D_0 y D_H hacen referencia a la deformación sin hidrógeno y con hidrógeno, respectivamente.

Figura 19.

Índice de fragilización por hidrógeno calculado a partir del porcentaje de deformación de los ensayos de tracción.



EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

En la figura 19 se plasman los valores de índice de fragilización por hidrógeno (ID) calculados. Estas estimaciones confirman que el estado microestructural más susceptible a la FPH es el Blanco, seguido del estado 1200_750Aire y 1200Aire. Vale la pena resaltar que esta susceptibilidad guarda una relación directa con la concentración de hidrógeno calculada en los experimentos de permeación electroquímica. Por lo tanto, las condiciones microestructurales que permitieron contener más hidrógeno presentaron mayor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. En el estado Blanco la alta concentración de hidrógeno está dada principalmente por la densidad de trampas totales presentes que es mucho más alta en comparación a todos los otros estados.

La importancia de las trampas reversibles radica en que estas actúan como fuente de hidrógeno, por su capacidad para atraparlo y posteriormente, liberarlo. De este modo, una fracción de ocupación alta en las trampas reversibles indican una gran cantidad de hidrógeno disponible para la difusión. Por otra parte, la presencia de hidrógeno en las trampas irreversibles genera una distorsión continúa en la red cristalina, dicha distorsión puede generar un campo de atracción lo suficientemente alto para que el hidrógeno circundante se acumule, lo que puede convertir a estas trampas en sitios potenciales para la iniciación de grietas (Pressouyre & Bernstein, 1978) . Consecuentemente, era de esperarse que el acero en estado de entrega desarrollara mayor susceptibilidad a la FPH al tener tan alta cantidad de trampas de ambas características.

En el estado 1200_750Aire se evidenció mayor concentración de hidrógeno que en el estado 1200Aire, principalmente en las trampas reversibles. En este primer estado, la gran cantidad de hidrógeno presente en dichas trampas permite la difusión de más átomos de a través de los granos de ferrita, esta situación pudo propiciar la acumulación de hidrógeno en zonas potencialmente peligrosas que microestructuralmente pueden estar relacionadas con las interfases

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

entre la perlita y la ferrita y entre la perlita y la ferrita Widmanstätten, las inclusiones y las microgrietas preexistentes.

De los tres estados sometidos a tracción, el estado 1200Aire que inherentemente presentó poca plasticidad, reportó la menor concentración de hidrógeno en el material, en conjunto con un coeficiente de difusión bajo, una fracción de ocupación menor y una energía de interacción más baja. La combinación de estos factores permite que la influencia del hidrógeno sea menos severa, esto se refleja en la poca variación de las propiedades mecánicas del material y en el índice de fragilización por hidrógeno calculado. Sin embargo, resulta imprescindible destacar que las diferencias en la concentración aparente calculada para los estados tratados térmicamente no son muy amplias, así mismo los índices de FPH calculados para ambos estados, no son tan distantes.

Hoschke y colaboradores estudiaron la influencia del recocido subcrítico y del trabajo en frío sobre la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. En su estudio, el acero en estado de entrega presentó la mayor susceptibilidad, con un ID de 16%, calculado a partir de la pérdida en porcentaje de deformación (Hoschke et al., 2025). El ID obtenido en la presente investigación para el acero en estado de entrega es coherente con el reportado por Hoschke y colaboradores, especialmente si se considera que en este trabajo la microestructura del material presenta un tamaño de grano y una distribución de perlita visualmente más finos, lo cual puede influir en el comportamiento frente al hidrógeno.

Este hallazgo resalta la importancia de caracterizar detalladamente las microestructuras del metal base en aceros para tuberías. Aunque comúnmente se considera que las zonas más críticas frente a la FPH son la zona afectada por el calor (ZAC) y el cordón de soldadura, los resultados indican que el metal base también puede representar un riesgo significativo de falla por este

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

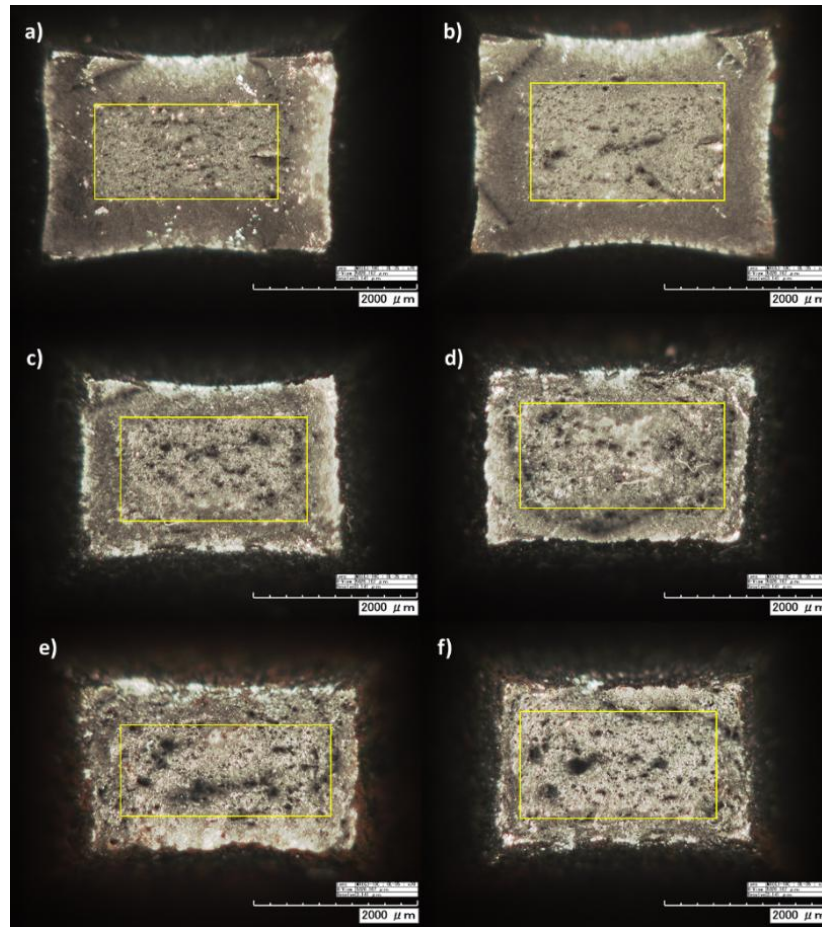
mecanismo, en particular si presenta ciertas características microestructurales que favorecen la acumulación y el efecto del hidrógeno.

A partir del análisis de la superficie de fractura a menores aumentos, que se muestra en la figura 20 y de acuerdo con la norma ASTM A370 “*Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*”, se determina que las zonas demarcadas están directamente relacionadas con la fragilidad del material, de este modo, el incremento del porcentaje de esta área en la fractura está relacionada con un aumento en la fragilidad del material del estudio (ASTM, 2024).

Figura 20.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Superficies de fractura tomadas a 70X de estados Blanco a) sin hidrógeno, b) con hidrógeno; 1200Aire c) sin hidrógeno, d) con hidrógeno; y 1200_750Aire e) sin hidrógeno y f) con hidrógeno.



En el estado Blanco, la superficie de fractura sin hidrógeno presenta una morfología más uniforme, característica de un mecanismo de fractura predominantemente dúctil. No obstante, con la aplicación de los tratamientos térmicos, se evidencia un cambio en dicha superficie, manifestándose en un aumento de las zonas frágiles y en la aparición de microcavidades. Particularmente en el estado Blanco, estas cavidades comienzan a formarse con la presencia de hidrógeno, mientras que, en los demás estados, su presencia se intensifica, siendo más notable en el estado 1200_750Aire. Esta situación se relaciona con una mayor concentración de hidrógeno atrapado en trampas irreversibles, las cuales podrían estar asociadas principalmente a las

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

inclusiones presentes en el material. (Hirth, 1980; Popov et al., 2018; "Stress Corrosion Cracking of High-Strength Pipeline Steels", 2013).

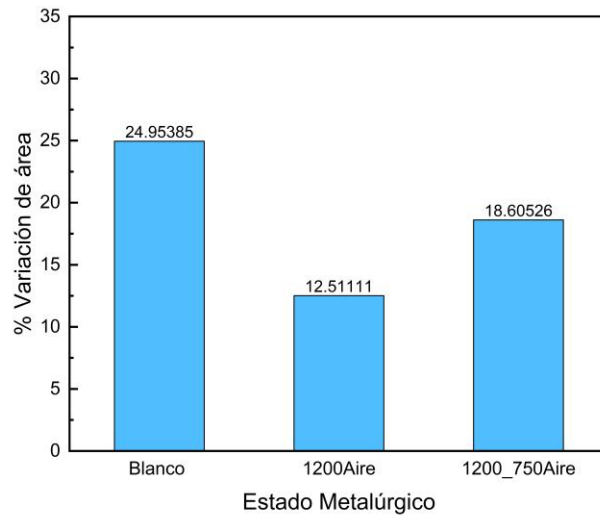
Consecuentemente, se calculó la variación del área entre las muestras con y sin carga de hidrógeno, los resultados se muestran en la figura 21. Estos resultados siguen una tendencia similar a los resultados obtenidos para el índice de fragilización por hidrógeno. Es decir que mediante el análisis de estos resultados también es posible deducir que el estado más afectado por la presencia del hidrógeno es el Blanco.

Los resultados obtenidos aparte de sugerir una alta susceptibilidad a la FPH para el estado Blanco confirman que las microestructuras obtenidas de los tratamientos térmicos reducen las propiedades mecánicas del acero API 5L X42, por lo que su sola presencia en el acero representa un riesgo para la integridad; adicionalmente, la incorporación de hidrógeno en su microestructura puede aumentar dicho riesgo. El estado 1200Aire presenta una microestructura inherentemente más frágil, en donde la gran cantidad de trampas irreversibles con energía de interacción relativamente baja puede representar un alto riesgo para que los componentes fallen prematuramente por FPH, debido a la cantidad de hidrógeno disponible para difundir y a la cantidad de zonas críticas disponibles como lo son los límites de grano y las puntas de las placas de ferrita Widmanstätten.

Figura 21.

Porcentaje de variación de área frágil en muestras con y sin carga de hidrógeno para cada estado metalúrgico.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO



En el estado 1200_750Aire, la influencia del hidrógeno es más notable, ya que, como se mencionó previamente, su microestructura facilita un movimiento menos restringido del hidrógeno. Adicionalmente, este estado presentó una mayor densidad de trampas irreversibles en comparación con el estado previamente descrito. Como resultado, la cantidad de hidrógeno disponible para difundirse hacia zonas críticas de la red cristalina, como los límites de grano y las placas de ferrita Widmanstätten presentes, es superior. Esto favorece la acumulación de hidrógeno en regiones energéticamente atractivas, como aquellas con alta concentración de esfuerzos o grietas preexistentes, promoviendo así la iniciación o propagación de grietas mediante mecanismos como HEDE o HELP. En consecuencia, se incrementa la susceptibilidad a la falla del material bajo condiciones de carga.

5. Conclusiones

Se diseñaron y aplicaron tres tratamientos térmicos distintos al acero API 5L X42, con el objetivo de simular transformaciones microestructurales propias de procesos térmicos industriales como la soldadura. Estos tratamientos permitieron obtener microestructuras compuestas por ferrita Widmanstätten, ferrita acicular, ferrita equiaxial, perlita fina y perlita gruesa.

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Mediante ensayos de permeación electroquímica, se estudió la difusión del hidrógeno en las microestructuras obtenidas. Se observó que la difusión es más lenta en microestructuras de grano fino con perlita distribuida en los límites de grano, así como en aquellas con ferrita Widmanstätten masiva y pequeñas islas de perlita. Por el contrario, la difusión se ve favorecida en microestructuras con granos equiaxiales y de mayor tamaño.

Los estados metalúrgicos Blanco y 1200Aire presentaron una alta densidad de trampas totales ($1.9E20$ y $2.52E19 \text{ cm}^{-3}$ respectivamente), asociada a la mayor cantidad de límites de grano, puntos triples e interfase ferrita/perlita. No obstante, estos estados exhibieron una menor fracción de ocupación de trampas en comparación con los otros estados tratados térmicamente. El estado Blanco fue el que mayor cantidad de hidrógeno alojó, expresada como concentración aparente de $4.03E-6 \text{ mol/cm}^3$, debido a su alta densidad de trampas.

En el estado 1200Aire, la presencia dominante de ferrita Widmanstätten generó una red cristalina distorsionada y zonas localmente tensionadas, lo cual limitó la difusión y capacidad de retención de hidrógeno a pesar de la densidad de trampas.

Los estados microestructurales 1200_650Aceite y 1200_750Aire, caracterizados por poseer perlita fina y organizada, presentaron trampas irreversibles con mayores energías de interacción. Además, la presencia de granos más grandes y equiaxiales de ferrita facilitaron la difusión del hidrógeno hacia trampas más estables, generando una mayor fracción de ocupación tanto en trampas reversibles como irreversibles.

Respecto a las propiedades mecánicas, se identificó que los tratamientos térmicos disminuyen la resistencia del material, reduciendo su límite elástico y ductilidad. Sin embargo, tras la carga electroquímica de hidrógeno, los estados 1200Aire y 1200_750Aire presentaron un leve aumento en el esfuerzo máximo, posiblemente debido a la interacción del hidrógeno con las

EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

dislocaciones. A pesar de ello, la ductilidad y la tenacidad del acero se vieron comprometidas, como consecuencia de la fragilización inducida por el hidrógeno.

Con base en el análisis de curvas esfuerzo-deformación e imágenes de fractura, se concluye que el acero en condición de suministro presenta la mayor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, con un índice de 21.9. Esta vulnerabilidad se atribuye a su alta densidad de trampas capaces de retener las mayores cantidades de hidrógeno en trampas tanto reversibles como irreversibles. El hidrógeno atrapado en trampas reversibles puede migrar hacia sitios energéticamente más favorables, promoviendo condiciones críticas para la nucleación y propagación de grietas.

El estado 1200_750Aire también mostró alta susceptibilidad, atribuida a su capacidad de retención de hidrógeno en trampas con alta energía de interacción, así como a la facilidad de difusión proporcionada por sus granos equiaxiales. Por su parte, el estado 1200Aire, aunque vulnerable, presentó menor susceptibilidad debido a una microestructura que restringe la movilidad del hidrógeno y a trampas menos eficaces en retenerlo.

La modificación controlada de la microestructura del acero API 5L X42 mediante tratamientos térmicos influye significativamente en su interacción con el hidrógeno, afectando tanto la difusión como la susceptibilidad a la fragilización. Este estudio permitió identificar las características microestructurales que favorecen o limitan dichos procesos, contribuyendo a una mejor comprensión del comportamiento del acero en ambientes ricos en hidrógeno. Los resultados obtenidos representan un aporte valioso para futuras investigaciones orientadas a evaluar la viabilidad del uso de aceros estructurales en contextos asociados a la transición energética.

6. Recomendaciones

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

Para la realización de futuros trabajos, se recomienda la ejecución de los ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno con la aplicación de diferentes densidades de corriente, con la finalidad de estudiar la interacción del hidrógeno bajo condiciones de mayor y menor concentración.

Se recomienda complementar esta investigación con el estudio particular en diferentes estados de grano alargado o en forma de aguja, a fin de comprender su interacción con el hidrógeno.

La realización del mismo procedimiento experimental con diferentes tuberías API 5L empleadas en el Sistema Nacional de Transporte, enriquecería la información disponible para la aplicación de *Blending* en el país.

7. Referencias

- Addach, H., Berçot, P., Rezaei, M., & Takadom, J. (2009). Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron. *Corrosion Science*, 51(2), 263-267.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.024>
- Ali, A., & Bhadeshia, H. (1990). Nucleation of Widmanstätten ferrite. *Materials Science and Technology*, 6(8), 781-784.
- API. (2012). API Specification 5L Specification for Line Pipe. In (pp. 210): American Petroleum Institute.
- Ashari, R., Eslami, A., Shamanian, M., & Asghari, S. (2020). Effect of weld heat input on corrosion of dissimilar welded pipeline steels under simulated coating disbondment protected by cathodic protection. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 2136-2145.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.044>
- Asif, M. (2021). *Energy and Environmental Security in Developing Countries*. Springer.
- ASTM. (2017). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. In (Vol. E3-11(2017)).
- ASTM. (2018). Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. In (Vol. G148 – 97): ASTM International.
- ASTM. (2024). Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. In (Vol. A370).
- Ayub, H. M. U., Alnouri, S. Y., Stijepovic, M., Stijepovic, V., & Hussein, I. A. (2024). A cost comparison study for hydrogen production between conventional and renewable methods. *Process Safety and Environmental Protection*, 186, 921-932.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.04.080>
- Boes, N., & Züchner, H. (1976). Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. *Journal of the Less Common Metals*, 49, 223-240.

EFEECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- Cai, L., Bai, G., Gao, X., Li, Y., & Hou, Y. (2022). Experimental investigation on the hydrogen embrittlement characteristics and mechanism of natural gas-hydrogen transportation pipeline steels. *Materials Research Express*, 9(4), 046512.
- Calise, F., D'Accadia, M. D., Santarelli, M., Lanzini, A., & Ferrero, D. (2019). *Solar hydrogen production: processes, systems and technologies*. Academic Press.
- Castaño Rivera, P., Ramunni, V. P., & Bruzzoni, P. (2012). Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. *Corrosion Science*, 54, 106-118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.008>
- Cavaliere, P. (2023). Hydrogen and Energy Transition. In P. Cavaliere (Ed.), *Water Electrolysis for Hydrogen Production* (pp. 61-104). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-37780-8_2
- Chae, M. J., Kim, J. H., Moon, B., Park, S., & Lee, Y. S. (2022). The present condition and outlook for hydrogen-natural gas blending technology. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(2), 251-262.
- Charbonnier, J. C., Margot-Marette, H., Brass, A. M., & Aucoeur, M. (1985). Sulfide stress cracking of high strength modified Cr-Mo steels. *Metallurgical Transactions A*, 16(5), 935-944. <https://doi.org/10.1007/BF02814846>
- Chen, Y.-S., Huang, C., Liu, P.-Y., Yen, H.-W., Niu, R., Burr, P.,...Cairney, J. M. (2024). Hydrogen trapping and embrittlement in metals – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.076>
- CREG.
- Cristello, J. B., Yang, J. M., Hugo, R., Lee, Y., & Park, S. S. (2023). Feasibility analysis of blending hydrogen into natural gas networks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(46), 17605-17629. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.156>
- Dafft, E. G., Bohnenkamp, K., & Engell, H. J. (1979). Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrodes during cathodic polarization. *Corrosion Science*, 19(9), 591-612.
- Darken, L. S., & Smith, R. P. (1949). Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid. *Corrosion*, 5(1), 1-16.
- Depover, T., & Verbeken, K. (2021). The Key Role of Dedicated Experimental Methodologies in Revealing the Interaction Between Hydrogen and the Steel Microstructure. In V. A. Polyanskiy & A. K. Belyaev (Eds.), *Advances in Hydrogen Embrittlement Study* (pp. 59-85). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-66948-5_5
- Devanathan, M. A. V., & Stachurski, Z. (1962). The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 270(1340), 90-102.
- Djukic, M. B., Bakic, G. M., Sijacki Zeravcic, V., Sedmak, A., & Rajcic, B. (2019). The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. *Engineering Fracture Mechanics*, 216, 106528. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528>
- Doe, U. S. (2020). Hydrogen strategy, enabling a low-carbon economy. *Office of Fossil Energy*, 24, 3-10.
- Dong, C. F., Liu, Z. Y., Li, X. G., & Cheng, Y. F. (2009). Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(24), 9879-9884. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.090>
- Gadalińska, E., Baczyński, A., Braham, C., Gonzalez, G., Sidhom, H., Wroński, S.,...Wierzbowski, K. (2020). Stress localisation in lamellar cementite and ferrite during elastoplastic deformation of pearlitic steel studied using diffraction and modelling. *International Journal of Plasticity*, 127, 102651. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2019.102651>

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- García, J. O. (2016). *Degradación de los aceros por efecto del hidrógeno* (1 ed.). Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA.
- Ghadiani, H., Farhat, Z., Alam, T., & Islam, M. A. (2024). Assessing Hydrogen Embrittlement in Pipeline Steels for Natural Gas-Hydrogen Blends: Implications for Existing Infrastructure. *Solids*, 5(3), 375-393.
- Haq, A. J., Muzaka, K., Dunne, D. P., Calka, A., & Pereloma, E. V. (2013). Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels. *International journal of hydrogen energy*, 38(5), 2544-2556.
- Hardesty, F. (1983). Metals handbook, volume 4: Heat treating: prepared under the direction of the Handbook Committee and planned, prepared, organised, and reviewed by the Heat Treating Division, ASM, Metals Park, Ohio, 1981. ISBN 0-87170-010-7, xix+ 826 pages, illustrated, hard cover£ 44.50. In: Elsevier.
- Hirth, J. P. (1980). Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, 11(6), 861-890. <https://doi.org/10.1007/BF02654700>
- Hong, G.-W., & Lee, J.-Y. (1983). The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel. *Journal of Materials Science*, 18(1), 271-277. <https://doi.org/10.1007/BF00543835>
- Hoschke, J., Chowdhury, M. F. W., Roethig, M., Tapia-Bastidas, C. V., Venezuela, J., Shu, Y.,...Verbeke, K. (2025). The Influence of Subcritical Annealing and Cold Working on the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of X65 D Pipeline Steel. *Materials and Corrosion*.
- Il'inskii, V. A., Kostyleva, L. V., & Grebnev, Y. V. (1994). Investigation of the structural changes in Widmanstätten ferrite during the annealing of low-carbon steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 36(11), 572-576. <https://doi.org/10.1007/BF01402786>
- Islam, A., Li, Q., Storimans, E., Ton, K., Alam, T., & Farhat, Z. N. (2025). Effect of microstructure on hydrogen permeation and trapping in natural gas pipeline steels. *npj Materials Degradation*, 9(1), 70. <https://doi.org/10.1038/s41529-025-00615-5>
- Jia, G., Lei, M., Li, M., Xu, W., Li, R., Lu, Y., & Cai, M. (2023). Hydrogen embrittlement in hydrogen-blended natural gas transportation systems: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(82), 32137-32157. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.266>
- Jonas, J. J., & Ghosh, C. (2013). Role of mechanical activation in the dynamic transformation of austenite. *Acta Materialia*, 61(16), 6125-6131. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.054>
- Kaiser, M. J., & McAllister, E. W. Pipeline Rules of Thumb Handbook - A Manual of Quick, Accurate Solutions to Everyday Pipeline Engineering Problems (9th Edition). In: Elsevier.
- Kappes, M. A., & Perez, T. (2023). Hydrogen blending in existing natural gas transmission pipelines: a review of hydrogen embrittlement, governing codes, and life prediction methods. *Corrosion Reviews*(0).
- Katzarov, I. H., Pashov, D. L., & Paxton, A. T. (2017). Hydrogen embrittlement I. Analysis of hydrogen-enhanced localized plasticity: Effect of hydrogen on the velocity of screw dislocations in α -Fe. *Physical Review Materials*, 1(3), 033602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.033602>
- Kirchheim, R., & Pundt, A. (2014). 25 - Hydrogen in Metals. In D. E. Laughlin & K. Hono (Eds.), *Physical Metallurgy (Fifth Edition)* (pp. 2597-2705). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00025-3>
- Koren, E., Yamabe, J., Lu, X., Hagen, C. M. H., Wang, D., & Johnsen, R. (2024). Hydrogen diffusivity in X65 pipeline steel: Desorption and permeation studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 61, 1157-1169. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.027>
- Krauss, G. Steels - Processing, Structure, and Performance (2nd Edition). In: ASM International.

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- Krom, A. H. M., & Bakker, A. (2000). Hydrogen trapping models in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(6), 1475-1482. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0032-0>
- Lan, L., Kong, X., Hu, Z., Qiu, C., Zhao, D., & Du, L. (2016). Hydrogen permeation behavior in relation to microstructural evolution of low carbon bainitic steel weldments. *Corrosion Science*, 112, 180-193.
- Larn, R. H., & Yang, J. R. (1999). The effect of compressive deformation of austenite on the Widmanstätten ferrite transformation in Fe–Mn–Si–C steel. *Materials Science and Engineering: A*, 264(1), 139-150. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01085-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01085-5)
- Lee, J.-Y., & Lee, J.-L. (1987). A trapping theory of hydrogen in pure iron. *Philosophical Magazine A*, 56(3), 293-309. <https://doi.org/10.1080/01418618708214387>
- Li, J., Wu, Z., Zhu, L., Zhang, Z., Teng, L., Zhang, L.,...Zhang, C. (2023). Investigations of temperature effects on hydrogen diffusion and hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel under electrochemical hydrogen charging environment. *Corrosion Science*, 223, 111460.
- Li, Q., Ghadiani, H., Jalilvand, V., Alam, T., Farhat, Z., & Islam, M. A. (2024). Hydrogen Impact: A Review on Diffusibility, Embrittlement Mechanisms, and Characterization. *Materials*, 17(4).
- Li, X., Ma, X., Zhang, J., Akiyama, E., Wang, Y., & Song, X. (2020a). Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 33(6), 759-773. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01039-7>
- Li, X., Ma, X., Zhang, J., Akiyama, E., Wang, Y., & Song, X. (2020b). Review of hydrogen embrittlement in metals: Hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 33, 759-773.
- Li, X., Zhang, J., Cui, Y., Djukic, M. B., Feng, H., & Wang, Y. (2024). Review of the hydrogen embrittlement and interactions between hydrogen and microstructural interfaces in metallic alloys: Grain boundary, twin boundary, and nano-precipitate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 72, 74-109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.257>
- Li, Z. H., Sasaki, T. T., Ueji, R., Kimura, Y., Shibata, A., Ohkubo, T., & Hono, K. (2024). Role of deformation on the hydrogen trapping in the pearlitic steel. *Scripta Materialia*, 241, 115859. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115859>
- Liemberger, W., Groß, M., Miltner, M., & Harasek, M. (2017). Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas. *Journal of Cleaner Production*, 167, 896-907. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.012>
- Lunarska, E., Novak, V., Zarubova, N., & Kadeckova, S. (1983). Effect of electrolytic hydrogen charging on flow stress and slip line pattern in iron single crystals. *Scripta Metallurgica*, 17(6), 705-710. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0036-9748\(83\)90478-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0036-9748(83)90478-7)
- Lynch, S. P. (2011). 2 - Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. In V. S. Raja & T. Shoji (Eds.), *Stress Corrosion Cracking* (pp. 90-130). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857093769.1.90>
- Martin, M. L., Connolly, M. J., DelRio, F. W., & Slifka, A. J. (2020). Hydrogen embrittlement in ferritic steels. *Applied physics reviews*, 7(4).
- Merson, E. D., Myagkikh, P. N., Klevtsov, G. V., Merson, D. L., & Vinogradov, A. (2021). Effect of Hydrogen Concentration and Strain Rate on Hydrogen Embrittlement of Ultra-Fine-Grained Low-Carbon Steel. In V. A. Polyanskiy & A. K. Belyaev (Eds.), *Advances in Hydrogen Embrittlement Study* (pp. 159-170). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-66948-5_10
- Miresmaeili, R., & Abdollah-Zadeh, A. (2017). The mutual effects of hydrogen and microstructure on hardness and impact energy of SMA welds in X65 steel. *Materials Science and Engineering: A*, 679, 87-94.

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- Mirzoev, A. A., Verkhovkyh, A. V., & Mirzaev, D. A. (2017). Ab Initio Modelling of the Hydrogen Interaction with Ferrite/Cementite Interface. *Procedia Engineering*, 214, 9-17.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.08.190>
- Mohtadi-Bonab, M. A., & Masoumi, M. (2023). Different aspects of hydrogen diffusion behavior in pipeline steel. *Journal of Materials Research and Technology*.
- Murakami, Y., Kanezaki, T., & Mine, Y. (2010). Hydrogen Effect against Hydrogen Embrittlement. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(10), 2548-2562. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0275-6>
- Mustafa, H. M. M., Kamal, R. M., & Mohamed, R. M. (2024). The Optimal Proportion for Blending Hydrogen with Natural Gas to Facilitate its Utilization and Transportation through the National Gas Transportation. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67(13), 559-566.
<https://doi.org/10.21608/ejchem.2024.258537.9091>
- Naghizadeh, M., & Mirzadeh, H. (2019). Effects of grain size on mechanical properties and work-hardening behavior of AISI 304 austenitic stainless steel. *Steel research international*, 90(10), 1900153.
- Nagumo, M. (2016a). *Fundamentals of hydrogen embrittlement* (Vol. 921). Springer.
- Nagumo, M. (2016b). Solid Solution. In M. Nagumo (Ed.), *Fundamentals of Hydrogen Embrittlement* (pp. 1-9). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0161-1_1
- Nagumo, M. (2023). Interactions of Hydrogen with Lattice Defects. In M. Nagumo (Ed.), *Fundamentals of Hydrogen Embrittlement* (pp. 41-76). Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-99-0992-6_3
- Negi, A., Elkhodbia, M., Barsoum, I., & AlFantazi, A. (2024). Coupled analysis of hydrogen diffusion, deformation, and fracture: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 82, 281-310.
- Ochoa, N., Vega, C., Pébère, N., Lacaze, J., & Brito, J. L. (2015). CO2 corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes. *Materials Chemistry and Physics*, 156, 198-205.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.047>
- Ohaeri, E., Omale, J., Rahman, K. M. M., & Szpunar, J. (2020). Effect of post-processing annealing treatments on microstructure development and hydrogen embrittlement in API 5L X70 pipeline steel. *Materials Characterization*, 161, 110124.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110124>
- Ohmori, Y., Ohtsubo, H., Jung, Y. C., Okaguchi, S., & Ohtani, H. (1994). Morphology of bainite and widmanstätten ferrite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25(9), 1981-1989.
<https://doi.org/10.1007/BF02649046>
- Olden, V., Alvaro, A., & Akselsen, O. M. (2012). Hydrogen diffusion and hydrogen influenced critical stress intensity in an API X70 pipeline steel welded joint—Experiments and FE simulations. *International journal of hydrogen energy*, 37(15), 11474-11486.
- Oriani, R. A. (1970). The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica*, 18(1), 147-157.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7)
- Park, G. T., Koh, S. U., Jung, H. G., & Kim, K. Y. (2008). Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corrosion Science*, 50(7), 1865-1871.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.007>
- Peral, L. B., Díaz, A., Alegre, J. M., & Cuesta, I. I. (2023). Hydrogen uptake and diffusion kinetics in a quenched and tempered low carbon steel: experimental and numerical study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(90), 35347-35365.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.286>
- Phase Diagrams and Statistical Thermodynamics of Binary M-H Systems. (2005). In Y. Fukai (Ed.), *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties* (pp. 9-53). Springer Berlin Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/3-540-28883-X_2

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- Phelan, D., & Dippenaar, R. (2004). Widmanstätten ferrite plate formation in low-carbon steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(12), 3701-3706. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0276-4>
- Phelan, D., Stanford, N., & Dippenaar, R. (2005). In situ observations of Widmanstätten ferrite formation in a low-carbon steel. *Materials Science and Engineering: A*, 407(1), 127-134. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.07.015>
- Pichler, S., Bendo, A., Mori, G., Safyari, M., & Moshtaghi, M. (2023). Inhibition of grain growth by pearlite improves hydrogen embrittlement susceptibility of the ultra-low carbon ferritic steel: the influence of H-assisted crack initiation and propagation mechanisms. *Journal of Materials Science*, 58(33), 13460-13475. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08856-y>
- Popov, B. N., Lee, J.-W., & Djukic, M. B. (2018). Hydrogen permeation and hydrogen-induced cracking. In *Handbook of environmental degradation of materials* (pp. 133-162). Elsevier.
- Pourazizi, R., Mohtadi-Bonab, M. A., Davani, R. K. Z., & Szpunar, J. A. (2021). Effect of thermo-mechanical controlled process on microstructural texture and hydrogen embrittlement resistance of API 5L X70 pipeline steels in sour environments. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 194, 104491.
- Pressouyre, G. M. (1979). A classification of hydrogen traps in steel. *Metallurgical Transactions A*, 10(10), 1571-1573. <https://doi.org/10.1007/BF02812023>
- Pressouyre, G. M. (1983). Hydrogen traps, repellers, and obstacles in steel; consequences on hydrogen diffusion, solubility, and embrittlement. *Metallurgical transactions A*, 14, 2189-2193.
- Pressouyre, G. M., & Bernstein, I. M. (1978). A quantitative analysis of hydrogen trapping. *Metallurgical Transactions A*, 9(11), 1571-1580. <https://doi.org/10.1007/BF02661939>
- Pérez Ceballos, A. M. (2015). *Estudio de la difusión y fragilización por hidrógeno de un acero inoxidable súper dúplex*
- Rahimi, S., Verbeken, K., Depover, T., & Proverbio, E. (2025). Hydrogen embrittlement of pipeline steels under gaseous and electrochemical charging: A comparative review on tensile properties. *Engineering Failure Analysis*, 167, 108956. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.108956>
- Sebbagh, T., Şahin, M. E., & Beldjaatit, C. (2024). Green hydrogen revolution for a sustainable energy future. *Clean Technologies and Environmental Policy*. <https://doi.org/10.1007/s10098-024-02995-9>
- Silva, S. C., Silva, A. B., & Gomes, J. A. C. P. (2021). Hydrogen embrittlement of API 5L X65 pipeline steel in CO₂ containing low H₂S concentration environment. *Engineering Failure Analysis*, 120, 105081.
- Smallman, R. E., & Bishop, R. J. (1999). Chapter 7 - Mechanical behaviour of materials. In R. E. Smallman & R. J. Bishop (Eds.), *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (Sixth Edition)* (pp. 197-258). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075064564-5/50007-0>
- Smialowski, M. (1962). CHAPTER 1 - METALS AND HYDROGEN. In M. Smialowski (Ed.), *Hydrogen in Steel* (pp. 1-24). Pergamon. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009697-1.50005-3>
- So, Á., Valdéz, B., Schorr, M., Carrillo, M., Ramos, R., & Curiel, M. (2013). Materiales y corrosión en la industria de gas natural. *Corrosión y protección de la infraestructura industrial, capítulo XX. OMNIA Science Monograficos*, 87-102.
- SoCalGas. [H₂] BLENDING PROJECTDESARROLLO DE UNA RED DE COMBUSTIBLES LIMPIOS. <https://www.socalgas.com/es/sustainability/hydrogen/h2-blending>
- Song, Y., Han, Z., Chai, M., Yang, B., Liu, Y., Cheng, G.,...Ai, S. (2018). Effect of Cementite on the Hydrogen Diffusion/Trap Characteristics of 2.25Cr-1Mo-0.25V Steel with and without Annealing. *Materials*, 11(5).

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

- Spanos, G., & Hall, M. G. (1996). The formation mechanism(s), morphology, and crystallography of ferrite sideplates. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(6), 1519-1534.
<https://doi.org/10.1007/BF02649812>
- Stress Corrosion Cracking of High-Strength Pipeline Steels. (2013). In *Stress Corrosion Cracking of Pipelines* (pp. 185-230). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118537022.ch8>
- Su, Y., Song, R., Wang, T., Cai, H., Wen, J., & Guo, K. (2020). Grain size refinement and effect on the tensile properties of a novel low-cost stainless steel. *Materials Letters*, 260, 126919.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126919>
- Tan, K., Mahajan, D., & Venkatesh, T. A. (2022). Computational fluid dynamic modeling of methane-hydrogen mixture transportation in pipelines: Estimating energy costs. *MRS Advances*, 7(19), 388-393.
- Transparente, C. *ECTOR GASÍFERO EN COLOMBIA: IMPORTANCIA Y RETOS PARA EL AUTOABASTECIMIENTO Y TRANSICIÓN ENERGÉTICA*.
<https://crudotransparente.com/2019/09/26/sector-gasifero-en-colombia-importancia-y-retos-para-el-autoabastecimiento-y-transicion-energetica/#:~:text=Actualmente%2C%20Colombia%20cuenta%20con%20una,en%20varias%20zonas%20del%20pa%C3%ADs.>
- Valentini, R., Aiello, F., Bacchi, L., Biagini, F., Corsinovi, S., & Villa, M. (2021). Characterization of Hydrogen Trapping Systems and HIC Susceptibility of X60 Steel by Traditional and Innovative Methodologies. In V. A. Polyanskiy & A. K. Belyaev (Eds.), *Advances in Hydrogen Embrittlement Study* (pp. 179-194). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-66948-5_12
- Van den Eckhout, E., Verbeken, K., & Depover, T. (2023). Methodology of the electrochemical hydrogen permeation test: A parametric evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(78), 30585-30607.
- Wang, H., Ming, H., Wang, J., Ke, W., & Han, E.-H. (2024). Hydrogen permeation behavior at different positions in the normal direction of X42 and X52 pipeline steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 72, 1105-1115.
- Wang, Q., & Han, L. (2022). Hydrogen Production. In M. Lackner, B. Sajjadi, & W.-Y. Chen (Eds.), *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation* (pp. 1855-1900). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-72579-2_29
- Wang, Y., Han, J., Zhao, Y., Xie, H., Li, X., Dou, D., & Wang, Q. (2024). Grain refinement's effect on hydrogen embrittlement of 304 austenitic stainless steel: A comparative investigation of hydrogen in-situ charging vs. pre-charging. *International Journal of Hydrogen Energy*, 78, 22-39.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.224>
- Wipf, H. (1978). Electro- and thermotransport of hydrogen in metals. In G. Alefeld & J. Völkl (Eds.), *Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties* (pp. 273-304). Springer Berlin Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/3-540-08883-0_23
- Witkowski, A., Rusin, A., Majkut, M., & Stolecka, K. (2018). Analysis of compression and transport of the methane/hydrogen mixture in existing natural gas pipelines. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 166, 24-34. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2018.08.002>
- Wu, X., Zhang, H., Yang, M., Jia, W., Qiu, Y., & Lan, L. (2022). From the perspective of new technology of blending hydrogen into natural gas pipelines transmission: mechanism, experimental study, and suggestions for further work of hydrogen embrittlement in high-strength pipeline steels. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Xing, B., Gao, R., Wu, M., Wei, H., Chi, S., & Hua, Z. (2023). Differentiation on crystallographic orientation dependence of hydrogen diffusion in α -Fe and γ -Fe: DFT calculation combined with SKPFM

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

analysis. *Applied Surface Science*, 615, 156395.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156395>

Yao, C., Ming, H., Chen, J., Wang, J., & Han, E.-H. (2023). Effect of Cold Deformation on the Hydrogen Permeation Behavior of X65 Pipeline Steel. *Coatings*, 13(2).

Yazdipour, N., Haq, A. J., Muzaka, K., & Pereloma, E. V. (2012). 2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel. *Computational Materials Science*, 56, 49-57.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.01.003>

Zhang, Z., Li, C., Zhang, J., Zeng, D., Zhang, L., & Shi, T. (2012). Hydrogen permeation behaviors of X52 pipeline steel in NACE a solution with saturated H₂S/CO₂. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 27(4), 657-661.