

**ESTUDIO DEL PROCESO DE GENERACION Y COMPORTAMIENTO DE  
GRIETAS EN UN ACERO 2 ¼ Cr 1 Mo.**

**ALDRIN BELISARIO VELOSA PACHECO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2010**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE GENERACION Y COMPORTAMIENTO DE  
GRIETAS EN UN ACERO 2 ¼ Cr 1 Mo.**

**ALDRIN BELISARIO VELOSA PACHECO**

**Trabajo de Grado para optar al título de  
Magister en Ingeniería de Materiales**

**Director  
M.Sc. IVAN URIBE PEREZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2010**

## AGRADECIMIENTOS

*A DIOS por brindarme la vida y las capacidades para lograr mis metas.*

A mis padres Beli y Shirley quienes con su amor y comprensión guían el camino correcto de mi vida; a mis hermanos Alex, Mónica y Carlos y a mi linda esposa Ana Milena quien junto a mis dos pequeños muñecos Nico y Santi, son fuente de infinita motivación en mi vida.

*Al Ingeniero **Iván Uribe Pérez**. Director del proyecto, por su invaluable colaboración y apoyo, más que un director, es un amigo que me orientó y siempre creyó en mi.*

*Al Instituto colombiano del petróleo ICP-ECOPETROL, a los ingenieros: **Luis Eduardo Zabala, Edwing Morantes, Martín Lizcano y Julio Forero** que con su paciencia, confianza, apoyo y conocimientos permitieron el avance de este trabajo.*

*A los técnicos **Ambrosio, Javier y Fermín** por su colaboración desinteresada*

*A todos los compañeros del grupo de trabajo como Arnold, Juan Daniel, Polo, Leidy y Felix, por su magnífica colaboración.*

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	18
2. FUNDAMENTOS TEORICOS	19
2.1 GENERALIDADES DEL HIDROTRATAMIENTO	19
2.1.1 El hidrot ratamiento en la industria petrolera	20
2.1.2 Reactor	26
2.2 ACEROS Cr – Mo	28
2.2.1 Acero 2 ¼ Cr 1 Mo	29
2.2.1.1 Microestructura de aceros 2 ¼ Cr 1 Mo	29
2.2.1.2 Precipitación en los aceros Cr-Mo.	31
2.3 HIDROGENO EN METALES Y ALEACIONES METALICAS	33
2.3.1 Daño por Hidrógeno.	33
2.3.1.1 Hidrógeno Combinado.	33
2.3.1.2 Hidrógeno en Solución.	34
2.3.1.3 Influencia de la microestructura en el daño por hidrógeno.	35
2.3.1.4 Influencia de las inclusiones en el daño por hidrógeno.	36
2.4 INTERACCION DEL HIDRÓGENO CON EL ACERO.	37
2.4.1 Disolución.	37

2.4.2 Difusión.	38
2.4.3 Solubilidad en la red cristalina.	39
2.4.4 Atrapadores de hidrógeno.	40
2.4.4.1 Trampas atractivas.	43
2.4.4.2 Trampas físicas.	44
2.4.4.3 Trampas mixtas.	44
2.4.5 Modelo de solubilidad y difusividad de hidrógeno en el acero.	45
2.5. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	51
2.5.1 Teorías de fragilización por hidrógeno	54
2.5.1.1 Teoría de presión.	54
2.5.1.2 Teoría de adsorción de energía superficial.	56
2.5.1.3 Teoría de descohesión.	56
2.5.1.4 Teorías basadas en interacciones hidrógeno – dislocaciones.	57
2.5.1.5 Teorías considerando alteraciones en las uniones entre átomos.	58
2.5.1.6 Interacción del hidrógeno con las trampas.	58
2.5.1.7 Fragilización por hidrógeno asistida por tensión y deformación.	58
2.5.1.8 Modelo de atracción y repulsión de los átomos de hidrógeno en la red cristalina.	59
2.6 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL HIDRÓGENO	59
2.7 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO	63
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	65
3.1 MATERIAL	65
3.2 ANÁLISIS QUÍMICO	66
3.3 ANÁLISIS METALOGRAFICO	66

3.3.1 Microscopia óptica.	66
3.3.1.1 Determinación del tamaño de grano medio.	67
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	67
3.3.2.1 Análisis Fractográfico.	67
3.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	67
3.3.1 Ensayo de polarización potenciodinámica	68
3.3.2 Ensayo de Permeación	68
3.3.3 Absorción de hidrógeno por polarización catódica	71
3.4 ENSAYOS MECÁNICOS	72
3.4.1 Ensayos de tracción.	72
3.4.2 Ensayos de Impacto	73
3.4.3 Ensayos de Dureza	73
3.5 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMATICO	74
4. RESULTADOS	75
4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA	75
4.2 ANÁLISIS METALOGRAFICO	76
4.2.1 Microscopia Óptica.	76
4.2.1.1 Determinación del tamaño de grano.	80
4.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido	80
4.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	88
4.3.1 Ensayo de polarización potenciodinámica	88
4.3.2 Ensayo de permeación	89

4.3.3 Absorción de Hidrógeno Por Polarización Catódica	90
4.4 ENSAYOS MECÁNICOS	92
4.4.1 Ensayo de Tracción.	92
4.5.2 Ensayo de Tenacidad	94
4.5.3 Ensayo de Dureza	96
4.6 PLANTEAMIENTO DEL MODELO	97
4.7 ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO	100
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	108
5.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA	108
5.2 ANÁLISIS METALOGRÁFICO	108
5.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	117
5.3.1 Ensayo de Permeación.	117
5.4 ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO	121
5.5 DESARROLLO DEL MODELO	122
5.6 EVALUACION DEL ORIGEN DE LAS GRIETAS	127
6. CONCLUSIONES	131
7. RECOMENDACIONES	133
BIBLIOGRAFIA	134

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Temperaturas de utilización de los aceros Cr- Mo	28
Tabla 2. Energía de interacción de hidrógeno con las trampas presentes en la microestructura del acero	42
Tabla 3. Energía de interacción de hidrógeno-trampa para diferentes morfologías de la cementita.	42
Tabla 4. Composición química del acero 2 ¼ Cr 1 Mo	75
Tabla 5. Tamaño de grano promedio del acero 2 ¼ Cr 1 Mo en condición cero y envejecido artificialmente	80
Tabla 6. Parámetros de permeación de hidrógeno	90
Tabla 7. Relación de las condiciones de hidrogenación para cada ensayo con el tiempo de hidrogenación	92
Tabla 8. Propiedades mecánicas en tracción de las muestras en las condiciones hidrogenadas y no hidrogenadas del acero 2 ¼ Cr-1Mo.	94
Tabla 9. Valores obtenidos de la energía de impacto en el ensayo Charpy.	94
Tabla 10. Valores de CVN y sus respectiva relación con las correlaciones presentadas en la Norma API 579 FFS 2007.	95
Tabla 11. Propiedades del acero 2 ¼ Cr 1 Mo	96
Tabla 12. Comparación de los datos de CVN y $K_{IC}$ en las condiciones del estudio.	96
Tabla 13. Dureza de las muestras en las condiciones hidrogenadas y no hidrogenadas del acero 2 ¼ Cr-1Mo.	97

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Proceso básico de hidrot ratamiento	20
Figura 2. Derivados del petróleo	22
Figura 3. Planta de hidrot ratamiento de parafinas	24
Figura 4. Hidrot ratamiento de nafta	26
Figura 5. Reactor	27
Figura 6. Diagrama de enfriamiento continuo CCT para un acero 2¼Cr-1Mo	30
Figura 7. Esquema general de interacción de hidrógeno con el acero.	38
Figura 8. Sitios intersticiales ocupados por hidrógeno en estructuras cristalinas	40
Figura 9. Esquema de los pasos sucesivos para la difusión de los átomos de hidrógeno a través de la red del metal.	43
Figura 10. Representación esquemática de defectos en metales y sitios de acumulación de átomos de hidrógeno.	45
Figura 11. Diagrama de equilibrio del sistema hierro – hidrógeno	49
Figura 12. Diagrama esquemático representando los niveles de energía en torno de un sitio tipo trampa	54
Figura 13. Transporte de hidrógeno a través de una grieta	55
Figura 14. Esquema general del ensayo de permeación.	60
Figura 15. Perfil del flujo de hidrogeno durante una prueba de permeación	62
Figura 16. Diagrama de actividades del desarrollo experimental	65
Figura 17. Detalle del diagrama isotérmico mostrando la secuencia de formación de carburos de un acero 2 ¼ Cr-1Mo	66
Figura 18. Montaje del ensayo de polarización potenciodinámica	69
Figura 19. Montaje del ensayo de permeación	70
Figura 20. Esquema de la celda de hidrogenación de muestras	71

Figura 21. Montaje del ensayo de absorción de hidrógeno por polarización catódica	72
Figura 22. Fotografía de la probeta utilizada en el ensayo de tracción.	73
Figura 23. Fotografía de la probeta tipo Charpy sub estándar utilizada en el ensayo de impacto	74
Figura 24. Microscopia óptica del acero 2 ¼ Cr- 1Mo en condición nueva sin hidrógeno.	76
Figura 25. Microscopia óptica del acero 2 ¼ Cr- 1Mo en condición nueva con hidrógeno.	77
Figura 26. Microscopia óptica del acero 2 ¼ Cr- 1Mo en condición envejecida artificialmente sin hidrógeno.	78
Figura 27. Microscopia óptica del acero 2 ¼ Cr- 1Mo en condición envejecida artificialmente con hidrógeno. Ataque Nital 2%.	79
Figura 28. SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva sin hidrógeno.	80
Figura 29. SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva hidrogenado.	83
Figura 30. SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición envejecida artificialmente sin hidrógeno.	84
Figura 31. SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición envejecida artificialmente hidrogenado.	86
Figura 32. Curvas de polarización potenciodinámica del acero 2 ¼ Cr 1 Mo.	88
Figura 33. Curvas de permeación del acero 2 ¼ Cr 1 Mo.	89
Figura 34. Perfil de solubilidad de hidrógeno a temperatura ambiente para las probetas de impacto y de tracción en condición nueva y envejecida artificialmente.	91
Figura 35. Curvas de esfuerzo - deformación de 2 ¼ Cr-1Mo en condición nueva hidrogenada y no hidrogenada.	93
Figura 36. Micrografía de muestra de acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva, fracturada en tracción uniaxial.	102

Figura 37. Micrografía de muestra de acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva, fracturada en prueba de impacto.	103
Figura 38. Micrografía de muestra de acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición envejecida artificialmente, fracturada en tracción uniaxial.	104
Figura 39. Micrografía de muestra de acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva, fracturada en prueba de impacto.	105
Figura 40. Micrografía de muestras tipo B en la condición nueva.	106
Figura 41. Micrografía de muestras tipo C en la condición nueva.	107
Figura 42. Micrografía de muestras tipo B en la condición envejecida artificialmente.	108
Figura 43. Micrografía de muestras tipo C en condición envejecida artificialmente.	109
Figura 44. Esquemas comparativos de propiedades mecánicas entre condición nueva y envejecida artificialmente.	111
Figura 45. Esquemas comparativos de propiedades mecánicas con hidrógeno entre condición nueva y envejecida artificialmente.	115
Figura 46. Variación de la tenacidad.	117
Figura 47. Comparación de los parámetros de permeación de hidrógeno el acero 2 ¼ Cr-1Mo para las condiciones del estudio.	120
Figura 48. Conjunto overlay- acero base (2 ¼ Cr 1 Mo)	123
Figura 49. Perfil de concentración en el overlay	124
Figura 50. Perfil de concentración de hidrógeno para el acero 2 ¼ Cr 1 Mo en condición nueva.	125
Figura 51. Perfil de concentración de hidrógeno para el acero 2 ¼ Cr 1 Mo en condición envejecido artificialmente.	126
Figura 52. Esquema analítico de formación de grietas	128
Figura 53. Proceso del diagrama de evaluación de falla	129
Figura 54. Diagrama tenacidad Vs FATT	130

## RESUMEN

**TITULO:**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE GENERACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE GRIETAS EN UN ACERO 2 ¼ Cr 1 Mo\*.**

**AUTOR:**

**Aldrin Belisario Velosa Pacheco\*\***

**PALABRAS CLAVES:** Hidrógeno, daño por hidrógeno, fragilización, difusividad de hidrógeno, solubilidad de hidrógeno.

**DESCRIPCIÓN:**

El hidrógeno degrada metales y aleaciones, puede provocar el colapso de una estructura para niveles de carga que son muy bajos cuando se los compara con los que pueden ser soportados por materiales libres de hidrógeno. El resultado generalmente es una fractura catastrófica de naturaleza frágil y que ocurre inesperadamente, en algunos casos luego de mucho tiempo en servicio. Esa es una de las causas de fallas en la industria del petróleo y del gas.

En este trabajo se presentan los principales fundamentos teóricos de la interacción del hidrógeno los aceros, estos son la base para estudiar el comportamiento, características y mecanismos de falla del acero por efectos de este elemento.

Se evalúa la fragilización por hidrógeno en el acero 2 ¼ Cr 1 Mo. Para tal efecto, se toma como base de estudio el material en condición nueva y una segunda condición obtenida a partir de un tratamiento térmico de la muestra en condición nueva resultando un envejecido artificial del material. Para cada una de estas condiciones, se evalúa el efecto del hidrógeno en las principales propiedades mecánicas como la tenacidad, resistencia mecánica, dureza y ductilidad. A través de pruebas de permeación se determina la solubilidad y difusividad aparente del hidrógeno en el acero. El análisis metalográfico y fractográfico complementan el estudio. Se determina por medio de modelamiento matemático la concentración de hidrógeno en el acero.

Mediante la realización del presente trabajo se han estudiado aspectos fundamentales de la fragilización por hidrógeno y su incidencia sobre las propiedades del acero 2 ¼ Cr 1 Mo, como medio de comparación con el material del reactor de hidrot ratamiento, lo que permitió evaluar los factores que favorecen el origen y crecimiento de las grietas presentes en este.

---

\*Proyecto de Maestría

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: Iván Uribe Pérez

## ABSTRACT

**TITLE:**

**ESTUDY OF THE PROCESS OF GENERATION AND BEHAVIOR OF CRACKS IN STEEL 2 ¼ Cr 1 Mo\*.**

**AUTHOR:**

**Aldrin Belisario Velosa Pacheco\*\*.**

**KEYWORDS:** Hydrogen, hydrogen damage, hydrogen embrittlement, hydrogen diffusivity, hydrogen solubility, structural integrity.

**DESCRIPTION:**

The hydrogen degrades metals and alloys, it can cause the collapse of a structure for which load levels are very low when compared with those who can be supported by hydrogen-free materials. After long service, the result is usually catastrophic and unexpectedly fragile fracture. This is a cause of failures in the oil and the gas industry.

In developing this study presents the main theoretical concepts of the interaction of hydrogen with steel, they are the basis for studying the behavior, characteristics and failure mechanisms of steel due to this element.

The hydrogen embrittlement in the steel 2 ¼ Cr 1 Mo was assess. For this purpose, it takes as a basis for study material in condition new and a second condition obtained from a heat treatment of the sample in condition new proving to be an artificial aged material. For each of these conditions, assesses the impact of hydrogen in the main mechanical properties as the tenacity, mechanical resistance, hardness and ductility. Through evidence of permeation is determined the solubility and diffusivity apparent hydrogen in the steel. The metalography and fractography analysis complement the study. Is determined by means of mathematical modeling the concentration of hydrogen in the steel.

Through the implementation of this work have been studied fundamental aspects of the hydrogen embrittlement and its impact on the properties of the steel 2 ¼ Cr 1 Mo, as a means of compared with the material in the reactor of hidrotreatment, which allowed assess the factors favoring the origin and growth of the cracks in this.

---

\*Master Research

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: Iván Uribe Pérez.

## INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es utilizado en las refinerías en procesos de hidrotratamiento (HDT) con el objetivo de producir derivados de mejor calidad, como por ejemplo, nafta, querosene y diesel.

Las condiciones de operación normalmente ocurren bajo condiciones que pueden alcanzar temperaturas alrededor de los 565 °C y presiones de 27,6 Mpa<sup>1</sup> en periodos superiores a 20 años.

Dentro de este contexto, uno de los aceros mas utilizados en la fabricación de componentes que operan en estas condiciones es el acero ferrítico Cr-Mo. Estos aceros poseen excelente resistencia a la fluencia, tenacidad y resistencia a la corrosión, expansión térmica relativamente baja y alta conductividad térmica comparados con los aceros al carbono.

Debido al largo tiempo en servicio, la integridad estructural es un aspecto vital para el aseguramiento y operación económica de las industrias. En muchos casos para evitar el riesgo de falla, es necesario que estos aceros estén revestidos por un acero inoxidable austénitico (“cladding”).

Los reactores de HDT operan en condiciones con constante presencia de hidrógeno. En este ambiente, el hidrógeno es capaz de ser adsorbido en la pared y, posteriormente, se difunde a través de su espesor, pudiendo generar daños irreversibles.

---

<sup>1</sup> VISWANATHAN R. Damage mechanisms and life assesment of high-temperature componets. ASM International. USA. 1993.

La fragilización por hidrógeno en aceros se presente en concentraciones muy pequeñas es un fenómeno que conlleva a la degradación de las propiedades mecánicas del material principalmente la pérdida de ductilidad y de tenacidad que puede derivar en la iniciación o propagación de fracturas mecánicas. La difusión del hidrógeno a través de la red cristalina es favorecida debido a que este elemento tiene un diámetro muy pequeño y es de fácil movilidad, a través de difusión en estado sólido.

El presente trabajo tiene como finalidad estudiar el proceso de generación de grietas en el acero 2 ¼ Cr 1 Mo proveniente de un reactor de hidrotreatmento. Para tal efecto, se toma como base de estudio la condición nueva y una segunda condición obtenida a partir de un tratamiento térmico de la muestra en condición nueva resultando un envejecido artificial del material.

Para alcanzar el objetivo todas las muestras fueron sometidas a análisis de caracterización metalográfica a través del uso de microscopio óptico y electrónico de barrido. Además se efectuó análisis de las propiedades mecánicas en tracción uniaxial e impacto en probetas hidrogenadas y no hidrogenadas y pruebas de permeación para determinar las propiedades físicas de difusibilidad, solubilidad y flujo de hidrogeno aplicadas a las dos condiciones ya mencionadas.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el proceso de generación de grietas en el acero 2 ¼ Cr 1 Mo utilizado en reactores de planta de hidrotreatmento de la refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol S.A.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Evaluar la formación de fisuras encontradas en el reactor de hidrotreatmento objeto de estudio analizando su origen e integrandolas a un concepto metalúrgico y mecánico.

Determinar por medio de modelamiento matemático la concentración de hidrógeno en la chapa del reactor teniendo en cuenta las condiciones de operación y su efecto en la distribución interna de esfuerzos y en la iniciación y propagación de las grietas.

Evaluar la tenacidad por medio de ensayos charpy, tracción lenta y CTOD (Crack-Tip Opening Displacement) y la superficie de fractura de muestras de acero 2 ¼ Cr 1 Mo; hidrogenadas y sin hidrogenar como un medio de comparación con el material del reactor.

## 2. FUNDAMENTOS TEORICOS

### 2.1 GENERALIDADES DEL HIDROTRATAMIENTO

El hidrotratamiento es un proceso muy utilizado debido a la necesidad creciente de aprovechar los recursos, en este caso los hidrocarburos, los cuales pueden ser reprocesados para obtener mayor cantidad de productos y de mejor calidad con alta demanda y valor comercial. Específicamente es usado para adaptar los productos a los requerimientos ambientales exigidos, los cuales son muy estrictos en la industria petrolera por ser altamente contaminante, sin perjudicar la producción.

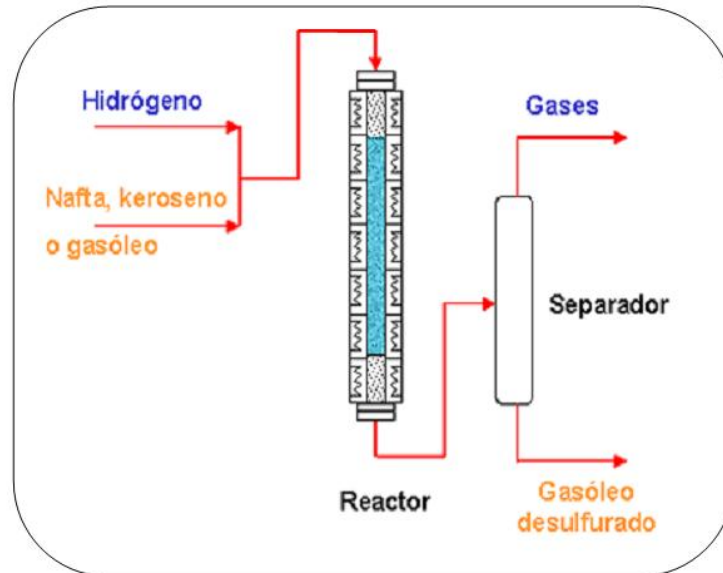
La función descontaminante de las plantas de hidrotratamiento se debe a la eliminación parcial de azufre, metales pesados, oxígeno y nitrógeno en los hidrocarburos, residuos del alto horno o derivados de otros procesos.

El hidrotratamiento es un proceso en el que se hace reaccionar una corriente de hidrocarburo a alta temperatura y presión en presencia de un agente catalítico con una corriente de hidrógeno. Normalmente se manejan temperaturas de 400 a 600°C y presiones de 9 a 10 MPa, estos factores operacionales dependen directamente de la cantidad de hidrocarburo a tratar, el elemento de mayor relevancia, el catalizador y el porcentaje de remoción deseado, pues influyen directamente en las reacciones del proceso. En la figura 1 se muestra el proceso de hidrotratamiento de manera general para productos del alto horno como la nafta, el gasóleo y el querosene, los cuales son desulfurados y transformados en productos más livianos de manera muy eficiente.

Una ventaja del hidrotratamiento es que el catalizador, el hidrógeno y los elementos retirados del hidrocarburo (azufre, metales pesados, nitrógeno), pueden

recuperarse para su comercialización o reutilización en el proceso; esta es otra razón por la que se le considera un proceso totalmente limpio.

**Figura 1.** Proceso básico de hidrotratamiento



Fuente: [http://www.repsol.com/es\\_es/todo\\_sobre\\_repsol\\_ypf/conocer\\_repsol\\_ypf/innovacion\\_y\\_tecnologia/lineas\\_de\\_trabajo/ref\\_planta\\_hidrotratamiento.aspx](http://www.repsol.com/es_es/todo_sobre_repsol_ypf/conocer_repsol_ypf/innovacion_y_tecnologia/lineas_de_trabajo/ref_planta_hidrotratamiento.aspx)

Además puede ser usado tanto en etapas de pre-tratamiento, es decir se puede tratar crudo antes del ingreso a las unidades de destilación; como en el pos-tratamiento, es decir se pueden tratar residuos del alto horno para reprocesarlos o productos ya terminados como gasolina, naftas, querosene, fuel oíl y gasóleo para disminuir los porcentajes de azufre.

**2.1.1 El hidrotratamiento en la industria petrolera.** Las corrientes de refinería son mezclas complejas de miles de compuestos orgánicos, que en los procesos petroquímicos reaccionan e interactúan, constituyendo la base del negocio de la industria petrolera. Las impurezas presentes en los derivados del petróleo son parte integral de compuestos heteroatómicos; son

compuestos que en el crudo están conformados por átomos distintos al carbono e hidrógeno, como el azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel, vanadio, hierro, sodio, calcio, y otros menos comunes<sup>2</sup>.

Los diferentes compuestos que contiene las impurezas, depende directamente del rango de destilación. Por ejemplo, destilados livianos, como nafta y queroseno, contienen azufre en forma de mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, tiofenos y tiofenos sustituidos. Destilados medios, como el gasóleo y el gasóleo de vacío, pueden contener moléculas más pesadas, tipo benzotiofeno y dibenzotiofeno. Los residuos contienen compuestos aún más pesados, como los benzonaftotiofenos y poli-aromáticos heterocíclicos<sup>3</sup>. En la figura 2, se puede visualizar la escala de derivados del petróleo de acuerdo a su temperatura de ebullición.

De la refinación del crudo se obtienen gases, gasolina, gasóleo y fracciones pesadas, que comprenden lubricantes, residuos asfálticos y fuel oil. El hidrocarburo más importante es la gasolina; por esta razón se busca que tengan una adecuada constitución química y ausencia de compuestos corrosivos. Las gasolinas pueden ser de varios tipos<sup>4</sup>:

---

<sup>2</sup> González Yris Kenelma. Caracterización de las corrientes del reactor del proceso de hidrotratamiento de gasóleo para su aplicación a un nuevo modelo cinético predictivo. Universidad nacional experimental politécnica Antonio José de Sucre. Venezuela. 2008. Pg 44.

<sup>3</sup> IBID Pg. 45

<sup>4</sup> Hernández del Olmo Carolina. Desulfuración de Dibenzotiofeno con Rhodococcus erythropolis IGTS8. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 2004. Pg 16.

**Figura 2.** Derivados del petróleo



Fuente: <http://www.grupoag.es/refineriabalboa/proyecto/que-es-una-refineria.php>

- Ligera, producida en la estabilización.
- Directa, que se obtiene en el fraccionamiento.
- De craqueo y reformado, que se obtiene en los procesos de tratamiento con hidrógeno.
- De reversión gaseosa, que se obtiene con procesos químicos.

De las fracciones más pesadas, el gasóleo es la más importante. Los crudos parafínicos producen un gasóleo con mayor valor comercial. Los crudos asfálticos dan una fracción gasóleo de rendimiento regular, por lo que normalmente se destina a craqueo para obtener gases olefínicos, gasolina de calidad y combustibles (fuel oil). Los gasóleos tienen distinto tratamiento si el crudo es parafínico o asfáltico<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Hernández del Olmo Carolina. Desulfuración de Dibenzotiofeno con Rhodococcus erythropolis IGTS8. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 2004. Pg 17.

Industrialmente el hidrotratamiento se utiliza para eliminar alrededor del 90 % de los contaminantes presentes en el crudo y derivados (azufre, nitrógeno, haluros, metales e hidrocarburos insaturados (olefinas)), los cuales son perjudiciales para el medio ambiente y pueden desactivar los catalizadores de diferentes procesos que mejoran la calidad de los destilados impidiendo resultados óptimos en los productos terminados como en gasolinas y gasóleos, en la figura 3 se muestra la planta de hidrotratamiento de parafinas de la refinería de Barrancabermeja.

Normalmente el hidrotratamiento se realiza antes que otros procesos (como la isomerización, reformación, craqueo catalítico e hidrocrqueo), para que los catalizadores de estos procesos no se contaminen con hidrocarburos no tratados y después de la destilación primaria para reducir contaminantes en destilados.

También se utiliza antes del craqueo catalítico para reducir el azufre y de esta manera incrementar el rendimiento en la producción, así como mejorar las fracciones intermedias de crudo tratadas ya que tanto el hidrógeno como el catalizador enriquecen el contenido de las olefinas y diolefinas transformándolas en parafinas y reducen el contenido de aromáticos. Con esto se obtienen más derivados livianos como el queroseno, gasóleo diesel, gasolina con alto índice de octanos y gasóleos de calefacción.

El hidrotratamiento es un proceso donde los compuestos de azufre y nitrógeno que hay en la carga a tratar se convierten en ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) y amoníaco ( $NH_3$ ); de igual manera el oxígeno presente se transforma en vapor de agua y los metales se depositan en el catalizador como metales libres. Debe controlarse el ácido sulfhídrico principalmente, se debe mantener en un nivel mínimo con objeto de controlar la corrosión en los equipos.

**Figura 3.** Planta de hidrotreatmento de parafinas



Fuente: <http://www.motor.com.co/revistamotor/26deagostode2009/IMAGEN/IMAGEN-5935567-2.jpg>

Este proceso de transformaciones químicas es importante en la industria petrolera pues existen límites comerciales, no solo restricciones ambientales si no intervalos para ciertos compuestos con los cuales un hidrocarburo tiene un alto o bajo valor comercial, los valores industriales exigidos actualmente son los siguientes<sup>6</sup>:

- Gravedad API: Mínimo 18 (ASTM D-4052)
- Carbón conradson: 3.5% masa mínimo ( ASTM D-4530)
- Metales (Ni, V): 6.0 ppm máximo (UOP-800)
- Nitrógeno total: 0.20% masa máximo (ASTM D-5291)
- Azufre total: 0.35% masa máximo (ASTM D-2622/D-4294)

Un tiempo de contacto y/o una temperatura excesivos pueden provocar coquización en la unidad de hidrotreatmento y esto obliga a tomar precauciones al descargar el catalizador coquizado del reactor para prevenir incendios internos o externos por el sulfuro de hierro. El catalizador coquizado deberá enfriarse hasta una temperatura inferior a 49 °C antes de poder extraerse del reactor, o vaciarlo

---

<sup>6</sup> ECOPETROL. Características técnicas para la preselección del catalizador para hidrotreatmento de residuos (UNIBON), anexo 6.2009. Pg 4.

en recipientes inertes (tratados previamente con nitrógeno) donde pueda enfriarse antes de su manipulación; luego debe procesarse para evitar el envenenamiento y pérdida del catalizador debido a la deposición de azufre para catalizadores metálicos, nitrógeno para catalizadores ácidos y metales libres de todos los tipos<sup>7</sup>.

La mayoría de reacciones de tratamiento con hidrógeno se llevan a cabo por debajo de los 500°C para evitar otros daños como el creep, pero depende directamente de las fracciones a tratar, para derivados con bajo y medio punto de ebullición se recomiendan temperaturas de 300 a 400°C; regularmente cuanto más alta es la temperatura de ebullición mayor es el contenido en azufre y se necesitan condiciones de operación más severas para llevar a cabo el proceso, es decir que se requieren temperaturas y presiones cada vez más altas (o bien mayores reactores o mayor número de ellos); para mejorar la eficiencia del catalizador la carga de hidrocarburos se precalienta, esto puede realizarse antes o después de la mezcla con el gas rico en hidrógeno; lo que se busca es garantizar eficiencia en el proceso, obligando a reaccionar la mayor cantidad de hidrógeno con el hidrocarburo a tratar.

La alimentación habitual en el hidrotreatment son naftas pesadas en bruto (HVN) procedentes de la unidad de destilación de crudo y, cuando sea posible, nafta pesada hidrotatada procedente de la unidad de hidrocraqueo. La carga se desairea, se mezcla con gas rico en hidrógeno, se precalienta y vaporiza, y se hace pasar a alta presión por un reactor catalítico de lecho fijo.

El hidrógeno se separa y recicla, el producto se estabiliza en una columna de destilación primaria donde se eliminan los residuos ligeros. La nafta pesada, libre de nitrógeno y compuestos de azufre, que sale de la unidad de

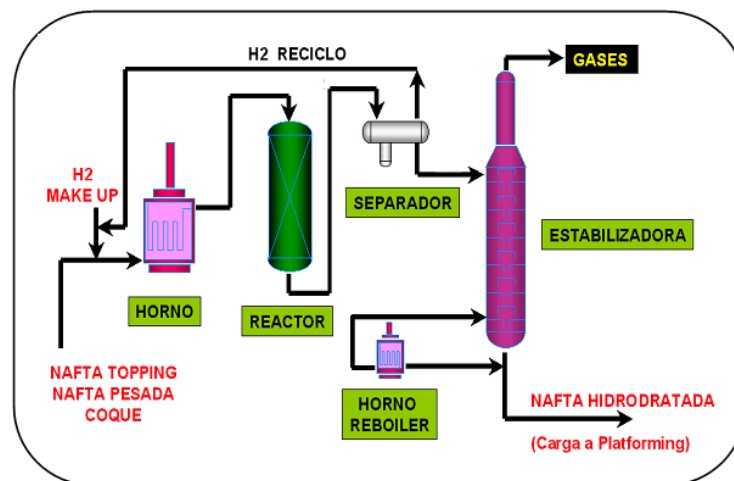
---

<sup>7</sup> Organización Internacional del Trabajo, O.I.T. y Ministerio del trabajo y Asuntos Sociales. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Vol III. Parte XII. Cap 78. Director cap, Kraus Richard. 2001. Pg 16.

hidrotratamiento, pasa a la sección de reformado catalítico con el fin de mejorarla para su uso en la mezcla de gasolinas con alto octanaje. Este proceso se muestra en la figura 4.

**2.1.2 Reactor.** Aunque uno de los parámetros más importantes en el proceso de hidrotratamiento son las reacciones necesarias para hidrotratar el crudo, estas se llevan a cabo en un recipiente a presión denominado reactor, este es el espacio físico asociado en el cual se logran los intercambios energéticos (reacciones químicas), puede variar de acuerdo a la aplicación, en tamaño, cantidad de reactores, espesor de pared, etc; uno de los más utilizados se muestra en la figura 5. Un reactor es una unidad de proceso común en una refinería; se utiliza para hidrotratar productos como gasolina, queroseno e intermedios como gasóleo, en el proceso se utiliza hidrógeno para saturar los compuestos aromáticos y las olefinas así como para quitar los compuestos indeseables. De igual manera el hidrógeno también satura enlaces dobles del hidrocarburo que ayuda a aumento la estabilidad del combustible.

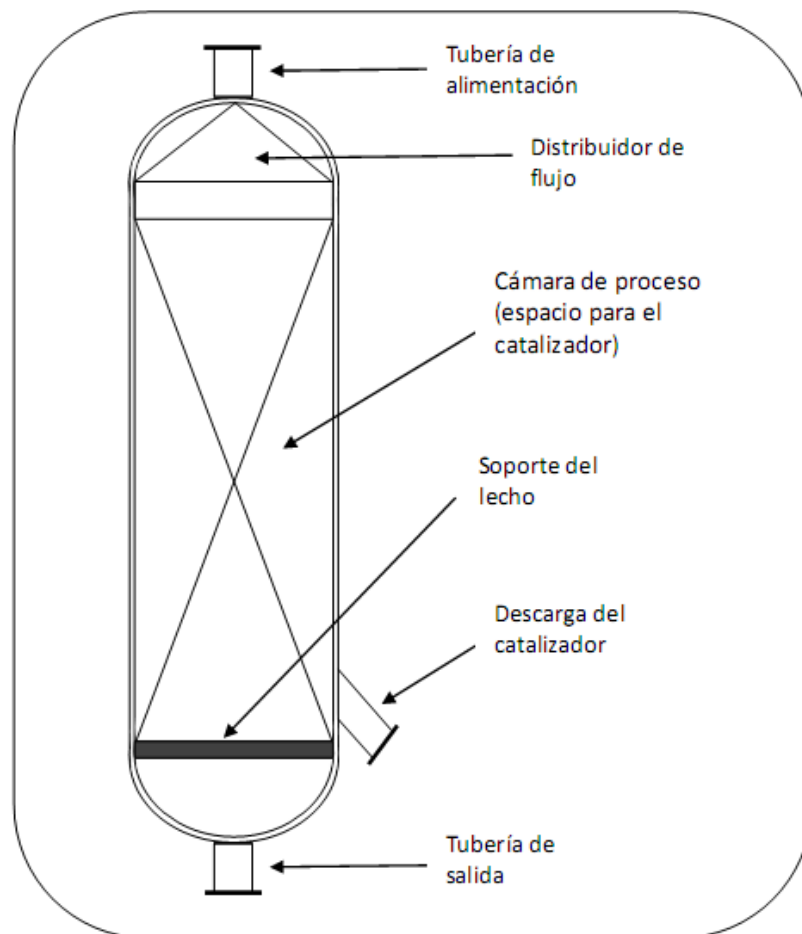
**Figura 4.** Hidrotratamiento de nafta



Fuente: <http://gustato.com/petroleo/hidrotratamiento.html>

En el interior del reactor es necesario un catalizador el cual promueve la reacción del hidrógeno, su selección depende directamente del elemento que se desee remover en mayor porcentaje. Este elemento también es recuperable ya que con hidrometalurgia y piro-metalurgia se le remueven los metales libres que se depositan en él; luego son pulverizados para ser utilizados en la realización de catalizadores nuevos.

**Figura 5. Reactor**



Fuente: <http://148.206.53.231/UAM5655.PDF>, apéndice E.

## 2.2 ACEROS Cr – Mo

Los aceros Cr-Mo son ampliamente utilizados en varios componentes industriales de refinación petroquímica debido a su excelente resistencias a la fluencia y a la corrosión y elevada tenacidad.

Esos componentes son muchas veces utilizados en temperaturas moderadas y elevadas en rangos de 370 a 650° C, donde los efectos de fluencia, de grafitización y de ataque por hidrógeno pueden ser perjudiciales en el desempeño del material.

Existe una gran variedad de aceros Cr-Mo (tabla 1) que operan en diferentes rangos de temperatura viabilizando una selección apropiada para cada componente [5].

**Tabla 1.** Temperaturas de utilización de los aceros Cr- Mo

Composición	Temperatura máxima de utilización (°C)
1/2Cr-1/2Mo	540
1Cr-1/2Mo	650
1 1/4Cr-1/2Mo-Si	650
2 1/4Cr-1Mo	650
2 1/4Cr-1Mo-1/4V	480
2 1/4Cr-1,6W	650
3Cr-1Mo	650
3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B	480
5Cr-1/2Mo	650
5Cr-1/2Mo-Si	650
5Cr-1/2Mo-Ti	650
9Cr-1Mo	650
9Cr-1Mo-V	650
9Cr-2W	650
12Cr-2W	650

Fuente: Ref [5].

Estos aceros contienen en general 0,5 a 12% de Cr para mejorar la resistencia a la corrosión, ductilidad y resistencia a la grafitización, adicionados con cantidades de Mo entre 0,5 y 1,0% para aumentar la resistencia a la fluencia [5].

**2.2.1 Acero 2 ¼ Cr 1 Mo.** El desempeño a alta temperatura de este acero ha sido estudiado extensamente respecto a otro tipo de aleación [52]. En términos de aplicación, el acero 2¼Cr-1Mo tiene excelente servicio en diversas industrias como generación de energía eléctrica con combustibles fósiles y nucleares, industria petroquímica y de refinación, donde opera bajo condiciones complejas de esfuerzos y en ambientes corrosivos [4].

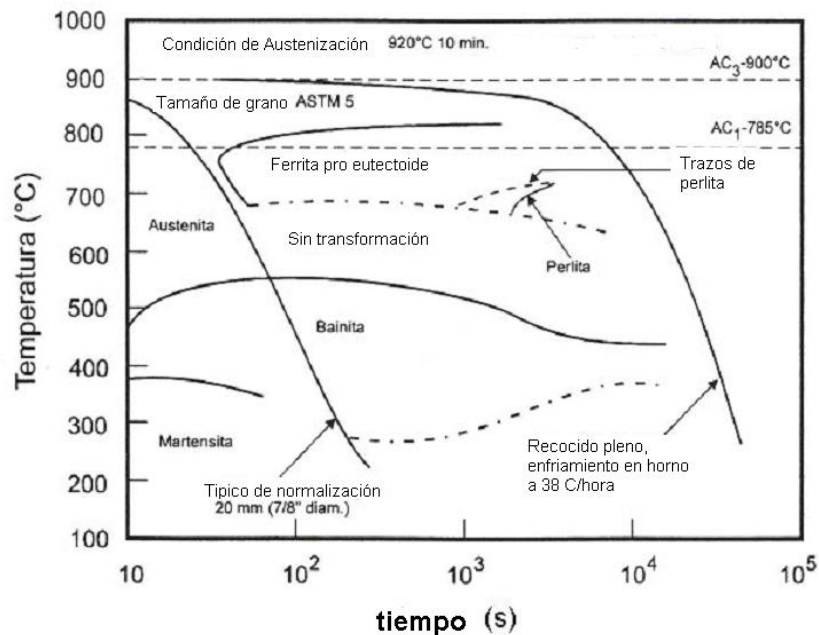
Este tipo de acero tiene mayor resistencia a la oxidación y al creep comparado con el 1¼Cr-½Mo por su mayor porcentaje de Cr y Mo. Muestra un excelente desempeño a temperaturas de servicio hasta 650°C sin presencia de hidrógeno y hasta 480°C en ambientes con hidrógeno. [10]

**2.2.1.1 Microestructura de aceros 2 ¼ Cr 1 Mo.** La microestructura de los aceros Cr-Mo varía con la composición química y con los tratamientos térmicos. En función de esto, estos aceros pueden ser utilizados en diversos niveles de sollicitación que los torna en materiales bastante versátiles para variados usos. En el caso de aceros 2 ¼ Cr 1 Mo su temperatura de austenización es de 900°C y los tratamientos térmicos comúnmente empleados son [5]: estado recocido, normalizado y revenido, o templado y revenido, con diferentes propiedades mecánicas o niveles de esfuerzo. En estado recocido tiene una microestructura de ferrita-perlita y puede presentar algunas zonas de bainita, siendo usado en tubos de super calentadores de vapor, cabezales de calderas y tubería sometida a presión de vapor para servicio hasta 650°C. En condición normalizada y revenida, estructura totalmente bainítica, es usado en vasijas sometidas a presión en la

industria petroquímica para temperaturas de 480°C, aunque en Europa este tipo de acero es usado en tubería en la industria de energía para servicio a hasta 650°C. En estado templado y revenido, también es usado para paredes en recipientes sometidos a presión pero con una temperatura máxima de 480°C en el rango de creep por su susceptibilidad al ataque por hidrógeno ya que a temperaturas bajas puede absorber hidrógeno propiciando condiciones para la ocurrencia de agrietamiento en frío ocasionado por las paradas para mantenimiento de los equipos [5].

Como se puede observar en el diagrama de enfriamiento continuo (CCT) de los aceros 2¼Cr-1Mo en la figura 6, existe una amplia gama de velocidades de enfriamiento en las cuales se puede obtener una estructura bainítica o una mezcla de bainita y ferrita.

**Figura 6.** Diagrama de enfriamiento continuo CCT para un acero 2¼Cr-1Mo



Fuente: Referencia [4]

Para un nivel de esfuerzo dado, la bainita revenida presenta mayor resistencia al creep respecto a una estructura de martensita revenida o ferrita-perlita para temperaturas hasta 565°C y tiempos de 100000 horas. Considerando la vida de ruptura y la velocidad de creep, el material templado y revenido puede resistir mayores esfuerzos que un material recocido. Para largos tiempos de servicio la estructura ferrita-perlita tiene mejor desempeño por su mayor estabilidad estructural por efecto del envejecimiento. Para mejorar el desempeño de esta aleación se ha desarrollado comercialmente desde la década de los ochenta el acero 2¼Cr-1Mo modificado con adiciones de microaleantes como vanadio, niobio, titanio y boro para aplicaciones en la industria nuclear y en vasijas de presión sometidas a elevada temperatura, con mayor resistencia al ataque por hidrógeno comparado con el acero 2¼Cr-1Mo normal y mejores propiedades mecánicas y resistencia al creep a elevada temperatura por efecto principalmente de los finos y estables carburos de vanadio precipitados en la microestructura [45].

En particular, cuando estos aceros son utilizados en componentes de la industria de refinación, en procesos de hidrotatamiento y de hidrocraqueamiento, debido a severas condiciones de operación (temperatura elevada en presencia de hidrógeno), Estos son protegidos con un revestimiento interno de acero inoxidable austénítico conocido en inglés como cladding. La aplicación de este revestimiento posee dos efectos: la transformación de la ferrita en fase sigma e inhibe fuertemente la entrada de hidrógeno al acero ferrítico 2¼Cr-1Mo disminuyendo la probabilidad de fragilización [45].

**2.2.1.2 Precipitación en los aceros Cr-Mo.** En Los aceros Cr-Mo diversos tipos de carburos precipitados han sido reportados en la literatura. Estos precipitados difieren en composición química, en la estructura cristalina y en la distribución en la matriz metálica [9, 41, 42].

El MC tiene una estructura cúbica tipo NaCl, son encontrados en los aceros Cr-Mo cuando están aleados con vanadio, niobio y tungsteno. La solubilidad del hierro en este carburo es generalmente muy baja [38, 42]

El  $M_2C$  es rico en molibdeno con estructura hexagonal compacta con considerable solubilidad de cromo y vanadio. El  $M_2C$  se nuclea inicialmente coherente con la matriz, luego pierde esta característica y crece en forma de agujas planas incoherentes [9, 38, 42]

El  $Mo_2C$  es el principal carburo que produce el efecto de endurecimiento en los aceros 2 ¼ Cr 1Mo, es un precipitado fino y se encuentra disperso dentro del grano. El  $Mo_2C$  se precipita durante el tratamiento térmico y/o a exposición a elevadas temperaturas. Durante la exposición térmica se precipita a formas más estables [9].

El  $M_3C$  es usualmente un carburo rico en hierro y presenta estructura cristalina ortorrómbica como la de la cementita ( $Fe_3C$ ). El  $M_3C$  es inestable en los aceros 2 ¼ Cr 1Mo, y se transforma en carburos más estables durante el revenido. Otro punto importante es su influencia en la formación de los demás precipitados en el revenido, pues debido a que el  $M_3C$  se precipita finamente disperso en martensita revenida, endurecimiento secundario en microestructuras martensíticas [9]

El  $M_7C_3$  es un carburo rico en cromo y presenta una estructura hexagonal. Tiene alta solubilidad de hierro y manganeso, baja solubilidad de molibdeno y de vanadio. En el revenido de aceros 2 ¼ Cr 1Mo templados o normalizados, el  $Cr_7C_3$  nuclea en el interior de la cementita en la interface ferrita-cementita [9].

El  $M_{23}C_6$  es un carburo rico en cromo y se forma con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, presentando alta solubilidad de hierro y manganeso [9].

El  $M_6C$  es un carburo con estructura cristalina cúbica centrada en las caras y compuesto principalmente de hierro (hasta 40%), molibdeno, cromo y vanadio. Su composición varía significativamente con la composición química del acero [9, 42]

## **2.3 HIDRÓGENO EN METALES Y ALEACIONES METÁLICAS**

**2.3.1 Daño por Hidrógeno.** Aunque la degradación producida por el hidrógeno puede aparecer bajo distintas formas los casos más importantes se agrupan en dos categorías; hidrógeno combinado e hidrógeno en solución.

**2.3.1.1 Hidrógeno Combinado.** Se puede citar el ataque por hidrógeno y ampollamiento inducido por hidrógeno. Se presentan características como daño irreversible y ausencia de tensiones.

El ataque por hidrógeno, resulta en los aceros a partir de la exposición a temperaturas superiores de 200 °C y con la presencia de presión parcial de hidrógeno. Los aceros que presentan este daño sufren una fuerte descarburación con reducción de su tenacidad y resistencia mecánica. El mecanismo de daño consiste en que el hidrógeno presente en el material reacciona con el carbono descarburizando el material y formando metano ( $CH_4$ ), las burbujas de metano se alojan preferencialmente en los límites de grano, ocasionando fisuración intergranular.

El ampollamiento inducido por hidrógeno, es un fenómeno que se conoce como Blistering. Esta forma de daño se encuentra muy frecuentemente en aceros de baja resistencia mecánica que trabajan en medios que promueven una fuerte entrada de hidrógeno al material. Las inclusiones alargadas juegan un papel muy importante en el ampollamiento, en especial los sulfuros de manganeso, cadenas de alúmina y cadenas de óxidos, que generan microcavidades en las interfases inclusión – matriz, facilitando la recombinación de hidrógeno en estos sitios. El mecanismo de daño consiste en que el hidrógeno atómico producido en la superficie del acero, penetra en el material y se recombina en los lugares mas susceptibles para ello, interfaces matriz – inclusión, matriz – carburos, cavidades y limites de grano, ocasionando en este sitio un aumento de la presión interna, descohesión de los granos y finalmente la aparición y crecimiento de fisuras.

**2.3.1.2 Hidrógeno en Solución.** La fragilización por hidrógeno es el principal problema que ocasiona el hidrógeno en solución. Este daño se presenta en diversos aceros, tanto de baja como de alta resistencia mecánica. La falla involucra la pérdida de propiedades mecánicas inducida por el hidrógeno que puede derivar en la iniciación o propagación de fracturas mecánicas; teniendo como algunas características principales: La ductilidad del acero disminuye progresivamente con el aumento de este elemento, la resistencia a la fractura disminuye con el aumento del contenido de hidrógeno en el acero, la presencia de hidrógeno en el acero puede cambiar el tipo de fractura, de una morfología típicamente dúctil a otra esencialmente frágil. Los efectos de la fragilización ocurren principalmente en el intervalo de temperaturas entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , teniendo el efecto máximo a temperatura ambiente. La fragilización por hidrógeno ocurre solamente cuando el material es sometido a esfuerzos de tensión. Depende del tratamiento termo – mecánico y de la microestructura del acero, los mas susceptibles son aquellos que han sido endurecidos (microestructura

martensítica). La deformación en frío también aumenta la sensibilidad a la fragilización por hidrógeno [3].

La disminución de tenacidad por presencia de hidrógeno se presenta tanto en aleaciones ferrosas como no ferrosas. La interacción inicial puede provenir tanto de los procesos de fabricación como de los procesos de uso en servicio. Esta caída de tenacidad es fuente de grandes perjuicios económicos y por ello es observada y estudiada en industrias químicas, petroquímicas y sistemas de generación de energía. Este problema afecta a los tres sistemas básicos de cualquier industria que emplee el hidrógeno: producción, transporte/almacenamiento y utilización.

**2.3.1.3 Influencia de la microestructura en el daño por hidrógeno.** El efecto de la microestructura del acero sobre la difusión de hidrógeno ha sido estudiado por diferentes autores [12, 15, 35, 41, 47, 50]. La difusividad del hidrógeno en los materiales de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) es en general pequeña, comparada con aquella en los materiales con estructura cristalina centrada en el cuerpo (BCC); lo anterior puede ser explicado por la fracción de espacios ocupados por los átomos en la red cristalina, es decir, el factor de empaquetamiento, que para las estructuras FCC es de 0.74 y para las BCC es de 0.68. Además este factor de empaquetamiento puede ser interpretado como la barrera cristalina que debe superar el hidrógeno para su camino de difusión.

Las microestructuras más duras y de forma acicular son las más susceptibles a sufrir daño por hidrógeno. En forma general es aceptada la siguiente relación con respecto a su susceptibilidad al daño por hidrógeno. De mayor a menor se

tiene: Martensita > Bainita > Perlita laminar > Martensita revenida a alta temperatura > Ferrita > Cementita globular.

Estructuras con fase martensita, con tensiones internas y muchos defectos, representa una dificultad al camino de la difusión por lo cual, el coeficiente de difusión en estructura de este tipo será menor al encontrado en estructuras con matriz ferrítica.

**2.3.1.4 Influencia de las inclusiones en el daño por hidrógeno.** Las inclusiones no metálicas juegan un papel fundamental en la susceptibilidad de los aceros frente al daño por hidrógeno. La forma, tamaño, coherencia con la matriz, distribución y densidad de la inclusión son factores a tener en cuenta en el daño por hidrógeno.

- **Tamaño.** Inclusiones de menor tamaño presentan menor interacción con la matriz y menor interacción con el hidrógeno.
- **Forma.** Las formas alargadas son muy perjudiciales, los extremos de estas inclusiones actúan como concentradores de esfuerzos, sitios de baja energía presentan una mayor atracción por el hidrógeno.
- **Coherencia.** Las partículas incoherentes generan menor distorsión en la red, tienden a atrapar el hidrógeno de forma apreciable y lo dejan escapar posteriormente, con lo cual en ese instante se tendrá mayor hidrógeno difusible. Al contrario las partículas coherentes ocasionan mayor distorsión, retienen menos hidrógeno y no lo dejan escapar.

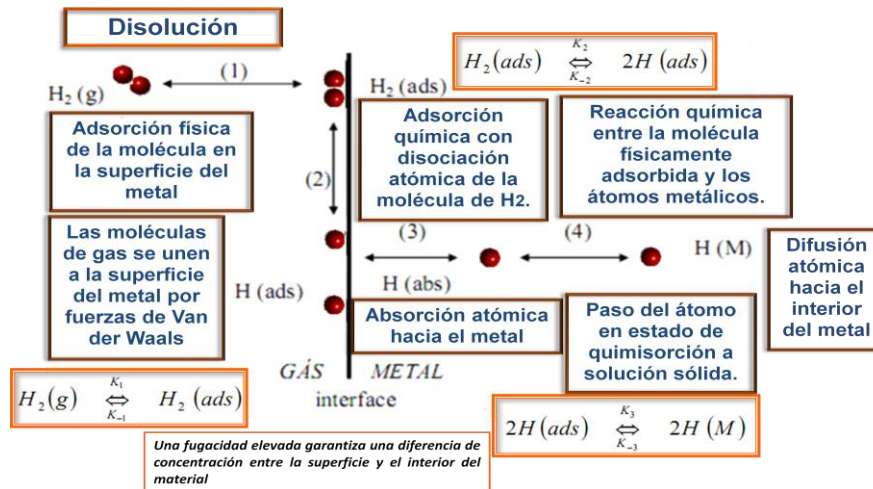
- **Distribución.** Una distribución homogénea de inclusiones sobre toda la matriz es mas conveniente, ya que de esta manera se obtiene una distribución uniforme de hidrógeno atrapado y no una distribución heterogénea con picos altos en la concentración de hidrógeno
- **Densidad.** La influencia de la densidad esta muy relacionada con las características de la inclusión. Si es una inclusión que tiende a ser iniciadora de fisuras, se debe disminuir al mínimo su densidad. Si por el contrario se tienen óxidos muy finos coherentes, se puede desear una alta densidad, para que sea capaz de retener bastante hidrógeno y evitar que exista gran cantidad difusible en la matriz, que pueda ir a lugares peligrosos que tiendan a iniciar fisuras.

## **2.4 INTERACCION DEL HIDRÓGENO CON EL ACERO.**

La presencia de hidrógeno en solución sólida en metales y aleaciones esta relacionada principalmente al pequeño diámetro de este elemento y a su capacidad de difundir con cierta facilidad en el estado sólido. No obstante, la presencia del hidrógeno en los aceros no es deseada, ya que altera considerablemente las propiedades mecánicas y metalúrgicas de estos materiales pudiendo llevarlos a la fractura. Diversos factores contribuyen para elevar o disminuir la solubilización y/o difusión de hidrógeno en los aceros siendo los principales la temperatura, la composición química, la estructura cristalina y subestructura, el tiempo, el estado de tensión, la presencia de gases y líquidos, el medio ambiente, la concentración del hidrógeno en el acero, la presión, las propiedades mecánicas, las condiciones superficiales, entre otras [45].

**2.4.1 Disolución.** La figura 7 ilustra el mecanismo de entrada de hidrógeno en el acero que se da a través de las siguientes etapas:

**Figura 7.** Esquema general de interacción de hidrógeno con el acero.



Fuente: Autor del proyecto.

- Es adsorbido en la superficie del metal, donde una fugacidad elevada garantiza una diferencia de concentración entre esta superficie libre y el interior del material, creando condiciones para que ocurra la difusión en estado sólido.
- Finalmente es absorbido por el acero.

**2.4.2 Difusión.** Se transporta rápidamente, a temperaturas próximas a la ambiente, hacia el interior del metal, aprovechando su menor tamaño atómico.

La fuerza motriz que permite el movimiento del hidrógeno es proporcionada por gradientes térmicos y por gradiente de potencial químico del hidrógeno en el interior del acero que es proporcional al gradiente de concentración en fase cristalina y a un gradiente de componente hidrostático de un campo de tensiones elásticas actuando sobre una red.

La movilidad del hidrógeno en la estructura de los aceros se puede producir de la siguiente manera [44]:

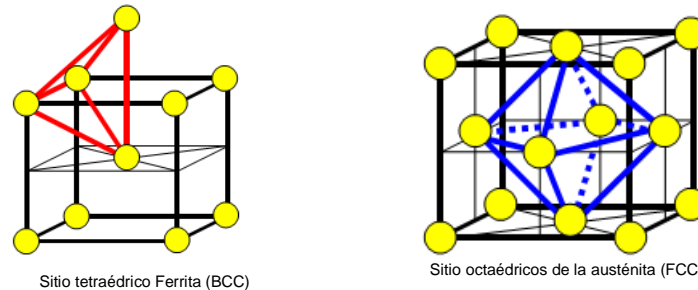
- Difusión intersticial que es la difusión del hidrógeno a través de los intersticios de la red cristalina; en general sigue las leyes de Arrhenius y de Fick.
- Transporte de hidrógeno por las dislocaciones en atmósferas de Cottrell, cuando ocurre deformación plástica. En este caso, el hidrógeno es arrastrado por la línea de la dislocación en su movimiento.
- Corto circuito de difusión, que ocurre en la red donde la difusión es más rápida. Es el caso de los límites de grano y a lo largo de los núcleos de dislocaciones.

**2.4.3 Solubilidad en la red cristalina.** Una vez presente en la estructura del acero el hidrógeno puede estar en cuatro formas distintas (considerando que no se formen hidruros): como átomo neutro ( $H^0$ ), como catión ( $H^+$ ) o como molécula ( $H_2$ ) o combinado con los elementos de aleación. El hidrógeno posee un radio de 0.25 a 0.54 Å en unión covalente y un radio iónico de  $10^{-4}$  Å para el catión ( $H^+$ ) y 1.26 a 1.35 Å para el anión ( $H^-$ ) [51].

Debido al menor tamaño del hidrógeno comparado con el de los átomos de hierro, tiene una movilidad significativa. En la estructura cristalina de los aceros la localización preferencial es en los sitios tetraédricos de la ferrita (BCC) y octaédricos de la austénita (FCC).

Hay una gran diferencia entre los valores de los coeficientes de difusión en estas estructuras puede ser claramente notada a partir de la relación entre el tiempo y la difusibilidad. En un acero ferrítico ( $D=10^{-10}m^2.s^{-1}$ ) el hidrógeno empleará, aproximadamente, 8 minutos para atravesar una muestra de 1 mm a temperatura ambiente, y para un acero austenítico ( $D=10^{-16}m^2.s^{-1}$ ), en un muestra del mismo espesor el tiempos será de aproximadamente, 16 años, a la misma temperatura.

**Figura 8.** Sitios intersticiales ocupados por hidrógeno en estructuras cristalinas:  
a) Cúbica de cuerpo centrado b) Cúbica de cara centrada



Fuente Ref [4].

Los átomos de hidrógeno también pueden difundir y encontrarse aprisionados en trampas de la microestructura, disminuyendo su tasa de transporte. Las trampas son regiones en la red en las que la probabilidad de escape del hidrógeno es menor que para un sitio normal. En estas, la energía de interacción con el hidrógeno es mayor que la encontrada entre el hidrógeno y los espacios de la red cristalina

Son ejemplos de trampas: interfases entre matriz e inclusiones, límites de granos, defectos cristalinos, entre otros.

**2.4.4 Atrapadores de hidrógeno.** El termino atrapador o trampa se utiliza para designar la interacción de hidrógeno con los defectos internos de la red cristalina o en la superficie del material. Estos sitios preferenciales de aprisionamiento del hidrógeno son denominados trampas. Son regiones en la red en las que la probabilidad de escape del hidrógeno es menor que para un sitio normal.

Son ejemplos de trampas, los defectos cristalinos tales como los límites de grano, dislocaciones, interfases entre matriz e inclusiones y otros sitios donde la

energía de interacción con el hidrógeno es mayor que la encontrada entre el hidrógeno y los espacios cristalinos de la red [46].

Los tipos de trampas que se encuentran en un sistema se pueden clasificar de acuerdo a su energía de interacción, de la siguiente forma [46].

- Trampas reversibles. Son aquellas en las cuales el hidrógeno tiene un corto tiempo de residencia a la temperatura de interés y es equivalente a baja energía de interacción.
- Trampas irreversibles. Son aquellas con una mínima velocidad de liberación de hidrógeno y alta energía de interacción.

La energía de interacción con el hidrógeno y la naturaleza de algunas trampas ya fueron determinadas experimentalmente [45]. En la tabla 2 se presentan valores relacionados con la energía de interacción trampa – hidrógeno para diferentes tipos de trampas a temperaturas de 27 °C.

En la tabla 3 se muestra la energía de interacción hidrógeno-trampa para las diferentes morfologías de la cementita, obtenidos por

Otros modelos [10], consideran una trampa como débil si la energía de atrapamiento es menor a 60 KJ/mol y en caso contrario se considera fuerte.

**Tabla 2.** Energía de interacción de hidrógeno con las trampas presentes en la microestructura del acero

Tipo de Trampa	Energía de Atrapamiento (KJ/mol)	Categoría a Temp. Ambiente
Limites de Grano	59	Fuerte
Interface con cementita	84	Fuerte
Dislocaciones	26.9 – 31	Moderada
Microcavidades con hierro deformado en frío	30.8 – 40.6	Fuerte
Interfaces con oxido de hierro	47.3	Fuerte
Microcavidades en acero AISI 4340	55.9	Fuerte
Interface con MnS	72.4	Fuerte
Interface con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79	Fuerte
Interface con TiC	87	Fuerte

Fuente: Ref [27].

**Tabla 3.** Energía de interacción de hidrógeno-trampa para diferentes morfologías de la cementita.

Tipo de Trampa	Energía de Atrapamiento (KJ/mol)
Perlita	6,4
Cementita globulizada	7,8
Martensita	8,6
Martensita revenida	9,2

Fuente: Ref [10].

Una segunda clasificación de las trampas se realiza de acuerdo a la deformación plástica de la red. Pressouyre y Bernstein [45] realizaron el siguiente modelo para explicar la clasificación de las trampas:

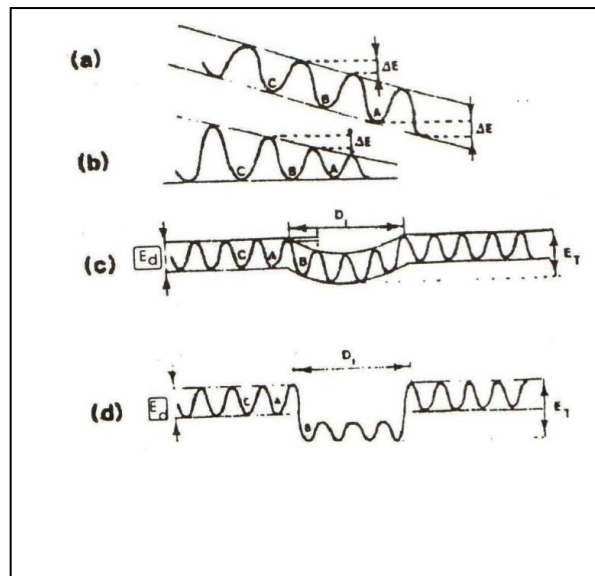
El esquema se basa en la existencia de una fuerza que impulsa al átomo de hidrógeno a ir en una dirección preferida, figura 9(a). En este caso la red no es modificada, la altura de salto promedio es la misma, pero es más fácil y así mas

probable para un átomo que este ubicado en el sitio B saltar hacia el sitio A y no saltar hacia el sitio C. El salto de regreso es más difícil que el salto hacia delante. Cuando la red es distorsionada, figura 9 (b), la altura de salto promedio cambia de sitio a sitio y la frecuencia de salto es afectada. En este caso el salto hacia A, se hace fácil para la red que esta siendo presionada.

Lo anterior permite distinguir entre dos tipos de trampa, las trampas atractivas y las físicas, adicionalmente se puede encontrar trampas mixtas donde coexisten las características atractivas y físicas.

**2.4.4.1 Trampas atractivas.** En la figura 9(c) se ilustra una trampa atractiva. Se define como una región de la red cristalina donde los átomos de hidrógeno están sujetos a una fuerza de empuje, la cual los impulsa hacia el centro de la región. Esta fuerza de empuje puede ser de diversos tipos:

**Figura 9.** Esquema de los pasos sucesivos para la difusión de los átomos de hidrógeno a través de la red del metal.



A) La fuerza de empuje actúa sobre el átomo. B) Gradiente del coeficiente de difusión causa la diferencia en la altura efectiva de la barrera. C) trampa atractiva. D) Trampa física. ( $D_i$ ) es la dimensión de la región donde los átomos de hidrógeno están sujetos a las fuerzas atractivas.  $D$  es el diámetro de la trampa e indica la extensión de la misma. La profundidad de la trampa es una medida de la energía de atrapamiento. Fuente Ref [18].

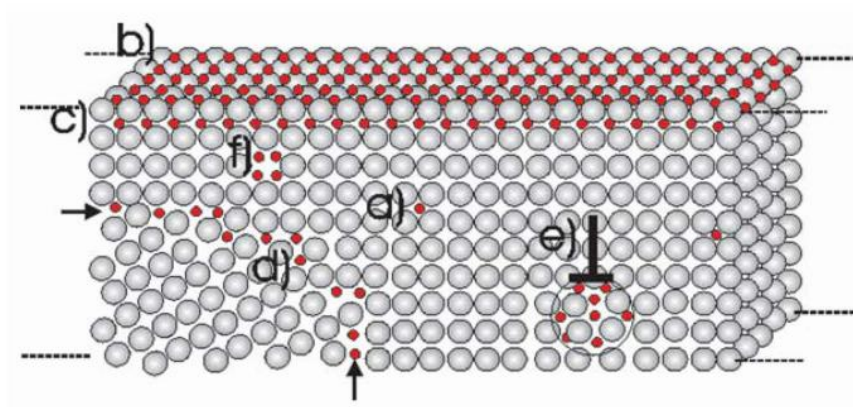
- Electroquímico. Como es el caso de la atracción con elementos químicos específicos en solución sólida en la red cristalina para alcanzar un mejor equilibrio de cargas electrónicas.
- De tensionamiento local. Como es el caso del posicionamiento de una dislocación en un campo de tensiones.
- Debido a la temperatura. En presencia de gradientes térmicos, el hidrógeno se localiza en los sitios de mayor temperatura, donde su solubilidad es mayor.
- De una diferencia de potencial químico en la red cristalina, dependiendo del coeficiente de actividad, de la concentración de hidrógeno y de su coeficiente de interacción con otro elemento químico.

**2.4.4.2 Trampas Físicas.** Observando la figura 4 (d), una modificación de la red cristalina, resulta de un sitio energéticamente más favorable para que el hidrógeno permanezca allí. Algunos ejemplos pueden ser límites de grano de alto ángulo, cavidades e interfases entre matriz y partícula.

**2.3.4.3 Trampas mixtas.** En estas el aprisionamiento está relacionado con las características físicas y atractivas que coexisten en una misma trampa. Por ejemplo en una dislocación, la distorsión de la red es una característica física y el campo de tensiones generado es una característica atractiva.

La figura 10 presenta un esquema general de la interacción del hidrógeno con los principales elementos de la red cristalina de un metal.

**Figura 10.** Representación esquemática de defectos en metales y sitios de acumulación de átomos de hidrógeno.



a) Solubilidad convencional en la red cristalina. b) Sitios de atrapamiento de hidrógeno en la superficie y c) sub superficialmente. d) en límites de grano e) En dislocaciones. f.) En vacancias. Fuente Ref [12].

#### 2.4.5 Modelo de solubilidad y difusividad de hidrógeno en el acero.

Considerando un volumen de Hidrógeno puro a una presión (P) y una temperatura dada (T) en contacto con un metal (Me) a la misma temperatura, la reacción de equilibrio entre el gas y el metal esta descrita como [38].



La espontaneidad de la reacción (4) puede ser verificada a través de la energía libre de Gibbs [40] que matemáticamente se expresa como:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5)$$

Donde:

$\Delta G$ : Energía libre de Gibbs

T: Temperatura

K: Constante de equilibrio

R: Constante de los gases

Siendo:

$$K = \frac{a_H}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (6)$$

Donde:

$a_H$ : Actividad de hidrógeno en el acero

$p_{H_2}$ : Presión parcial de hidrógeno

Si el hidrógeno se encuentra infinitamente diluido en el acero, su actividad puede ser expresada por:

$$a_H = \gamma_H C_H \quad (7)$$

Donde:

$\gamma_H$ : Coeficiente Henriano de actividad de hidrogeno en el acero,

$C_H$ : Concentración de hidrogeno en el acero.

Por lo tanto de (6) y de (7) se tiene:

$$K = \frac{\gamma_H C_H}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (8)$$

Esta relaciones conocida como la ley de Sievert, de donde se obtiene la concentración de hidrógeno en el acero, como una función de la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno. Además de la presión, otras variables no explícitas en la ecuación (8), tienen influencia significativa en este fenómeno, como son la composición química y la temperatura. Inicialmente la composición química puede modificar el valor del coeficiente de actividad de hidrógeno, por lo tanto la ley de Sievert puede re-escribirse como:

$$K = \frac{C_H f_H^H f_H^i}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (9)$$

Donde:

$f_H^i$ : Efecto del elemento de aleación  $i$   
en el coeficiente de actividad de hidrógeno,

$f_H^H$ : Efecto de hidrógeno en el hierro puro.

Sustituyendo la nomenclatura de concentración de hidrógeno  $C_H$  por solubilidad de hidrógeno ( $S_H$ ) en la ecuación (9)

$$S_H = \frac{K \sqrt{P_{H_2}}}{f_H^H f_H^i} \quad (10)$$

Entonces, de acuerdo a la ecuación (10), la solubilidad de hidrógeno en aceros, podrá variar de acuerdo con la acción de los elementos de aleación.

La temperatura también tiene influencia en la solubilidad del hidrógeno en el acero. Partiendo de la energía libre de Gibbs se tiene que:

Si la solubilidad  $S_H$  aumenta con el incremento de la temperatura, significa que la entalpía  $\Delta H$  es positiva, luego la adsorción de hidrógeno en el metal es endotérmica.

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (11)$$

Sustituyendo en la ecuación (10)

$$S_H = \frac{\sqrt{P_{H_2}} \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right)}{f_H^H f_H^i} \quad (12)$$

Denominando,

$$S_0 = \frac{\sqrt{P_{H_2}} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)}{f_H^H f_H^i} \text{ y } \Delta H = Q_s$$

La ecuación (9) se convierte en:

$$S_H = S_0 \exp\left(\frac{-Q_s}{RT}\right) \quad (13)$$

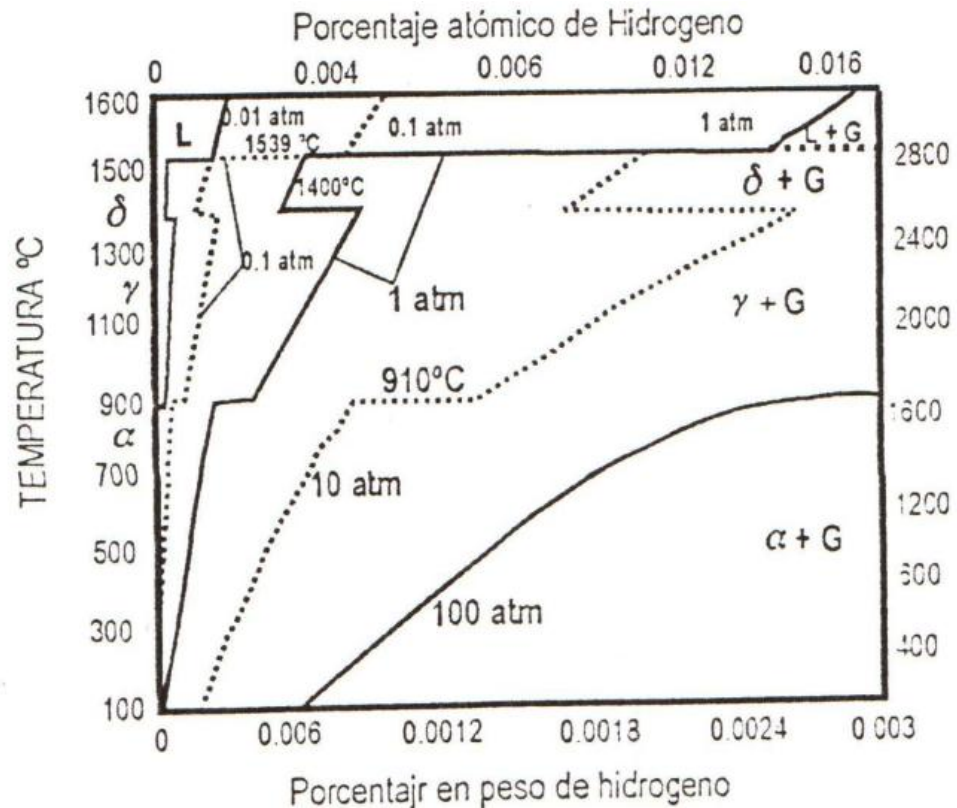
Donde  $Q_s$  es la energía de activación para la solubilidad

El desarrollo anterior permite identificar tres variables que afectan la solubilidad del hidrógeno en el acero: temperatura, composición química y presión parcial de hidrógeno. Sin embargo se destacan otras variables importantes, tales como; estructura cristalina, microestructura y subestructura.

La solubilidad de hidrógeno en la austénita es considerablemente mayor que en la ferrita [38]. Esta diferencia se debe a la mayor dimensión de los intersticios de la austénita (octaédricos) comparados con los de la ferrita (tetraédricos).

En la figura 11, es un diagrama de equilibrio del sistema hierro – hidrógeno, basado en medidas de solubilidad a una presión de una atmósfera de hidrógeno gaseoso. Permite establecer que la solubilidad decrece con la temperatura. Este comportamiento se debe a que a bajas temperaturas, el exceso de hidrógeno que no es soluble intersticialmente, es retenido en el acero en otros sitios que son las trampas. Así el contenido total de hidrógeno (solubilidad aparente), puede ser mayor que el límite de solubilidad de la red y el exceso de hidrógeno es atrapado en varios sitios que aparentemente no afectan la solubilidad a alta temperatura. Más aun, el hidrógeno disuelto en los intersticios puede ser solo una pequeña fracción del contenido total de hidrógeno

**Figura 11.** Diagrama de equilibrio del sistema hierro – hidrógeno



Fuente: Ref [6]

También influencia considerablemente la solubilidad de hidrógeno, la presencia de partículas de segundas fases; carbonatos; precipitados; límites de granos (de bajo y alto ángulo); defectos cristalinos, tales como dislocaciones y micro-grietas, entre otros.

La etapa posterior a la absorción del hidrógeno en el acero es la difusión, o sea, el transporte de este elemento, normalmente en forma atómica, en el interior del metal. La fuerza motriz para que la difusión ocurra es el gradiente de potencial químico de este elemento en el interior del acero, que matemáticamente es expresado por la primera ley de Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (14)$$

Donde:

J: Flujo de Hidrógeno

D: Coeficiente de difusión o difusividad de hidrógeno

$\frac{\partial C}{\partial x}$ : Gradiente de concentración de hidrogeno en relación a la posición x.

Sin embargo en el caso que el gradiente de concentración sea también una función del tiempo y considerando D constante la ecuación adecuada es la segunda ley de Fick [18].

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (15)$$

La relación del coeficiente de difusión con la temperatura, puede ser obtenida a través de la ecuación de Arrhenius, donde adoptándola al fenómeno de difusión, se obtiene una expresión genérica para la difusividad del hidrógeno en los materiales [17]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_H}{RT}\right) \quad (16)$$

Todas las variables que influyen la solubilidad de hidrógeno en el acero, también actúa en la difusión y consecuentemente en el valor del coeficiente de difusión de este elemento en el acero, destacándose la estructura cristalina, la microestructura y la subestructura.

En el caso de la estructura cristalina, la más compacta es la austenita (FCC), presenta valores de coeficientes de difusión menores que la ferrita (BCC), menos compacta.

Es importante resaltar que los mismos parámetros que influyen en la solubilidad influyen en la difusividad, resaltándose la estructura cristalina. Las estructuras más compactas como la austenita presentan valores de coeficiente de difusión menores que la ferrita, que es menos compacta.

## **2.5. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO**

La fragilización por hidrógeno es un fenómeno que ocurre en diferentes componentes mecánicos llevándolos a fallas en atmósferas ricas en este gas [15, 47]. Resultando, por lo general, en una fractura catastrófica que ocurre de manera inesperada después de varios años de servicio [53]. Cuando el hidrógeno está presente en un material, este puede fallar cuando es sometido a niveles de tensión mucho menores de los verificados cuando no contiene hidrógeno en solución sólida.

La fragilización por hidrógeno puede restringir el uso de varios metales y aleaciones ya que se presenta degradación de las propiedades mecánicas como resultado del ingreso de hidrógeno en el material. Entre mayor sea la resistencia mecánica de la aleación mayor es la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno [15, 33].

El hidrógeno al ser introducido en el acero, induce efectos intrínsecamente fragilizantes [54]. Resulta en la degradación de sus propiedades mecánicas. La fragilización es manifestada por la disminución de la ductilidad y de la tensión real de fractura. [5, 15, 54]

La fragilización en los aceros que operan en equipos para hidrogenación como, por ejemplo, el acero 2 ¼ Cr-1Mo del presente estudio, ocurre cuando estos durante la operación en temperaturas próximas a 420°C absorben el hidrógeno y

cuando ocurre el enfriamiento de la temperatura de operación para temperatura entre 30 y 40°C debido a las paradas programadas el hidrógeno se difunde deteriorando las propiedades mecánicas del material. Durante el análisis de las curvas de tracción se obtienen los valores de propiedades mecánicas, se observa que a temperatura ambiente la degradación es causada con la presencia de hidrógeno y la pérdida de ductilidad. La sensibilidad del material frente al hidrógeno se mide en base a dos parámetros, la pérdida de reducción de área respecto del valor obtenido en una probeta sin fragilizar y la energía por unidad de superficie neta necesaria para alcanzar la carga máxima [9].

El hidrógeno no necesita estar presente en concentraciones por encima del límite de solubilidad de la martensita o de la ferrita, por ejemplo, para que la fragilización ocurra [9], pequeñas cantidades de átomos de hidrógeno presentes en un material, pocas partes por millón, pueden causar una pérdida importante de las propiedades mecánicas del acero por la propagación de grietas y corrosión [47].

El átomo de hidrógeno, después de ser adsorbido, superficialmente, y absorbido se difunde rápidamente en la red cristalina (en temperaturas próximas a la ambiente), en función de ser un elemento químico de diámetro muy pequeño y de gran movilidad, a través de difusión en estado sólido [40].

La interacción del hidrógeno con las heterogeneidades de la red cristalina de un metal es fuerte influencia en la susceptibilidad a la fragilización [48]. Las heterogeneidades estructurales son sitios aprisionadores del hidrógeno difusivo y la naturaleza de interacción de hidrógeno con estos sitios afecta la resistencia del metal a la fragilización por hidrógeno. Pueden iniciar una serie de eventos que llevan a la fractura. La acumulación de hidrógeno en partículas de segunda fase y precipitados es, generalmente, considerado para promover la iniciación de microgrietas.

El hidrógeno se solubiliza en el metal sólido en sitios intersticiales a través de los cuales se mueve en difusión en estado sólido. Además, los átomos de hidrógeno también pueden encontrarse en solución sólida y aprisionados en trampas de la microestructura. La ocupación de las trampas es determinada por la concentración de energía de enlace de los átomos de hidrógeno alrededor de estos sitios de la red [60].

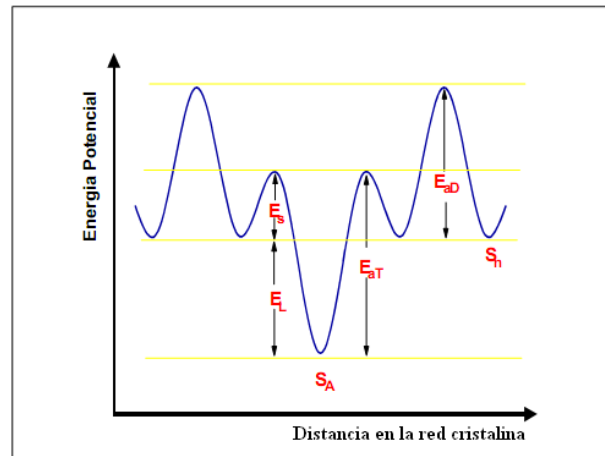
Las trampas con alta energía de atrapamiento y alta saturabilidad específica (máximo número de átomos de hidrógeno que pueden ser atrapados por el defecto) son aquellas que tienen mayor ocupación, en razón de alta tasa de captura y baja tasa de liberación de átomos de hidrógeno, y son consideradas como los que contribuyen en mayor medida a la fragilización por hidrógeno [33]. En contraste, metales que contienen una alta densidad de trampas bien distribuidas (alta energía de atrapamiento) y que tienen una baja saturabilidad específica exhiben una baja susceptibilidad a la fractura.

Una trampa de hidrógeno esta bien caracterizada si son conocidos: la energía de avivación,  $E_{aT}$ , para el escape de hidrógeno, la energía de atrapamiento de hidrógeno,  $E_I$ , la densidad de trampas y la fracción de ocupación de trampas. También, el conocimiento de los factores que determinan la solubilidad y las propiedades de transporte de hidrógeno son importantes para el entendimiento del mecanismo de fragilización [30]. La figura 12 muestra una representación esquemática de los niveles de energía en torno de una trampa [31].

Hay un valor crítico de hidrógeno acumulado en trampas irreversibles necesario para la iniciación de una microgrieta [44, 47]. La nucleación de una microgrieta depende de la capacidad de acumulación de hidrógeno en una trampa irreversible, de la concentración crítica y de la cantidad de hidrógeno atrapado durante la exposición de un material a atmósferas ricas en este átomo. Si esta

cantidad excede la concentración crítica, entonces una microgrieta será nucleada [44].

**Figura 12.** Diagrama esquemático representando los niveles de energía en torno de un sitio tipo trampa



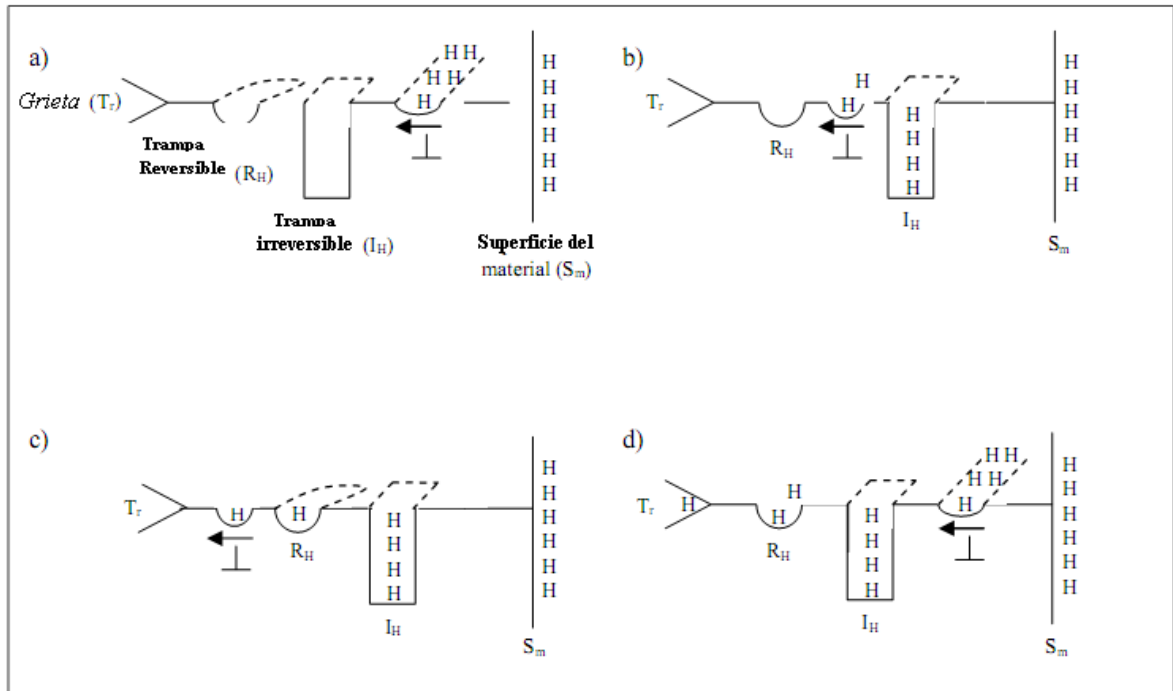
$S_n$ , sitio normal de la red cristalina;  $S_A$ , sitio atrapador;  $E_{ad}$ , energía de activación para la difusión de hidrógeno en la red cristalina;  $E_S$ , energía del punto de red;  $E_L$ , energía de enlace del átomo que difundió con un sitio atrapador y  $E_{at}$ , energía de activación de la trampa. Fuente Ref.: [31].

La figura 13 muestra un ejemplo de transporte de hidrógeno, a través de dislocaciones, en el interior de un material con una grieta pré-existente en su volumen.

**2.5.1 Teorías de fragilización por hidrógeno.** Hasta hoy no existe una teoría que sea universalmente aceptada para la fragilización por hidrógeno. Las principales teorías aceptadas se describen a continuación [25].

**2.5.1.1 Teoría de presión.** Fue propuesta en 1941. Establece que la fragilización por hidrógeno ocurre en función de la presión interna promovida por la acumulación de hidrógeno gaseoso en una cavidad pré-existente y ayudada por la presión aplicada. Esta presión interna facilita la iniciación y propagación de una grieta [64].

**Figura 13.** Transporte de hidrógeno a través de una grieta



(a) dislocaciones nucleadas en la superficie del material transportan átomos de hidrógeno en dirección a una falla. (b) Al pasar por una trampa irreversible,  $I_H$ , una parte de los átomos de hidrógeno es retenida. (c) otra parte de los átomos es retenida en una trampa reversible de hidrógeno reversible,  $R_H$ . (d) Los átomos de hidrógeno quedan distribuidos por las trampas y otro ciclo de transporte de estos átomos por las dislocaciones es iniciado. Fuente Ref.: [44].

La fragilización asistida por hidrógeno es el resultado de la segregación de átomos de hidrógeno formando atmósferas de Cottrell al rededor de dislocaciones durante la deformación plástica. Así, las dislocaciones, durante el deslizamiento plástico, son responsables del transporte de átomos de hidrógeno hacia las cavidades, donde se combinan con otros átomos de hidrógeno y forman una molécula creando tensiones internas que facilitan la creación de una grieta. La inexistencia de fragilización por hidrógeno a bajas temperaturas y altas tasas de deformación puede ser explicada por la imposibilidad del transporte de átomos de hidrógeno por dislocaciones, visto que este es un proceso dependiente de la difusión [8].

**2.5.1.2 Teoría de adsorción de energía superficial.** Afirma que los átomos de hidrógeno en solución sólida en el material se difunden hacia la punta de una grieta, causando la disminución de energía de superficie de las caras de la grieta. Este decaimiento de la energía es responsable de la disminución de la resistencia del material a clivaje o a fractura intergranular. Esto explica el carácter retardado de la fractura y la propagación intermitente de la grieta [43].

**2.5.1.3 Teoría de Descohesión.** Esta teoría se basa en aspectos más submicroscópicos de la interacción del hidrógeno con la red cristalina, donde el ente fragilizante no es el gas sino el átomo de hidrógeno. Propone que los electrones de los átomos de hidrógeno son cedidos a los átomos de hierro de la red, pasando a completar la capa incompleta 3d, lo cual genera un aumento en la concentración electrónica de estas bandas produciendo una mayor fuerza de repulsión de los átomos de hierro, incrementando la distancia interatómica, y disminuyendo las fuerzas interatómicas de cohesión. La resistencia a la fractura es menor en la punta de una grieta, siendo esta un lugar preferencial para la acumulación de hidrógeno. La acumulación de este elemento durante un cierto tiempo explica el carácter intermitente y retardado de la fractura asistida por hidrógeno [59].

Otra teoría de descohesión, considera que la propagación de una grieta inducida por hidrógeno es un fenómeno intrínsecamente continuo y que cualquier carácter discontinuo de la grieta se debe a discontinuidades pre-existentes en el acero. La descohesión es iniciada por un bloqueamiento de la plasticidad, disminuyendo las fuerzas interatómicas de cohesión, normalmente resultando en una fractura intergranular. El hidrógeno en solución en el hierro disminuye la resistencia cohesiva de los planos de clivaje, preenchando la banda de electrones cedidos por los átomos de hidrógeno presentes en el material [40].

**2.5.1.4 Teorías basadas en interacciones hidrógeno – dislocaciones.** La fragilización asistida por hidrógeno es causada por el hidrógeno disuelto en la red cristalina, que dificulta el deslizamiento plástico [29].

El efecto fragilizante en las propiedades de tracción es el resultado de la asociación y transporte de átomos de hidrógeno por dislocaciones. Los procesos de deformación plástica son alterados cuando hay interacciones entre átomos de hidrógeno y dislocaciones, esto porque, estas interacciones causan alteraciones en la tasa de endurecimiento por solución sólida y estabilización de micro-grietas. El complemento de esta teoría sugiere que el hidrógeno, simplemente, facilita los procesos normales de fractura con deformaciones macroscópicas menores de las esperadas [41].

Otra teoría propone que la fragilización por hidrógeno necesita de la participación de dislocaciones y que los átomos de hidrógeno son responsables por la iniciación de una grieta. Estos forman un aglomerado en lugares preferenciales, tales como, imperfecciones de la red cristalina, inclusiones o concentradores de tensión. Estos aglomerados generan una expansión de la red cristalina, lo que conlleva una repulsión de los electrones de conducción y los átomos de red hacia un sitio de mayor concentración de aglomerados. Esta repulsión de los electrones causa disminución de la fuerza de enlace entre los átomos de hierro más próximos y para acomodar las tensiones resultantes surgen dislocaciones y vacíos. Los átomos de hidrógeno se combinan en estos vacíos, formando hidrógeno gaseoso. La presión ejercida, favorece el debilitamiento de los enlaces atómicos entre los átomos de la red, resultando en la creación de microgrietas. La propagación de la grieta es función directa de la difusión de hidrógeno hacia la punta de la grieta [23].

#### **2.5.1.5 Teorías considerando alteraciones en las uniones entre átomos.**

Considera los modelos orbitales moleculares para la interpretación de la fragilización por hidrógeno. A partir de este punto de vista se tienen en cuenta los efectos de elementos fragilizantes (hidrógeno, por ejemplo) en diversos metales. La transferencia de carga del átomo de metal hacia el átomo de impureza da como resultado la constitución de una unión covalente entre metal-impureza (M-I). En función de esto, la fuerza de enlace entre átomos vecinos a dicha unión es reducida y la fractura ocurre, preferencialmente, entre los átomos de red próximos a una impureza. Para la fragilización de contornos de grano se considera que la trayectoria de la fractura es paralela al conjunto de moléculas M-I a lo largo del contorno. En virtud de que no se toma en cuenta las interacciones entre impureza-impureza, esta teoría tiene aplicación restringida a intervalos de concentración en las cuales el agente fragilizante no pueda interactuar. Este no es el caso del átomo de hidrógeno, que tiene la característica de agruparse en concentraciones localizadas muy elevadas [32].

**2.5.1.6 Interacción del hidrógeno con las trampas.** Esta teoría considera que la concentración local de hidrógeno aprisionado en trampas irreversibles puede exceder un valor crítico suficiente para la nucleación de una grieta [47]. Una concentración crítica es determinada por el flujo de entrada de hidrógeno y por la tasa de aprisionamiento constante, que es una característica de cada acero y, por esto, no depende del potencial aplicado [33].

**2.5.1.7 Fragilización por hidrógeno asistida por tensión y deformación.** A partir de resultados experimentales, se revela que un campo de tensión-deformación elasto-plástico al rededor de una grieta tiene una influencia significativa en su crecimiento y en la interacción del hidrógeno que difunde en la red. Análisis de las etapas de transporte de hidrógeno hacia los sitios de fractura

muestran que la difusión asistida por tensión-deformación es un evento determinante de la fragilización por hidrógeno [55-57].

**2.5.1.8 Modelo de atracción y repulsión de los átomos de hidrógeno en la red cristalina.** Una acción diferenciada de hidrógeno en metales, tales como hierro y paladio, es atribuida al carácter de interacción de los átomos de hidrógeno en la red cristalina. Esto porque en estos metales, las regiones alrededor de los átomos de hidrógeno o sus agregados están sujetas a deformaciones de carácter compresivo que contribuyen al origen de una micro-grieta. Al acontecer esto, la tendencia del material a la fragilización es reducida.

Para los casos en que la interacción total de los átomos de hidrógeno disueltos en la red cristalina es repulsiva, estos viajan por la red hasta que se ubiquen en sitios de alta energía de interacción como contornos de grano, regiones atractivas en dislocaciones, en micro-grietas, en la superficie de cavidades y en forma de moléculas. La captura de los átomos de hidrógeno cargados en la superficie de la grieta origina fuerzas de repulsión entre los lados opuestos de la grieta. Estas fuerzas favorecen el crecimiento de micro grietas y otros defectos ocasionando un decaimiento de la resistencia del material y de su plasticidad [52].

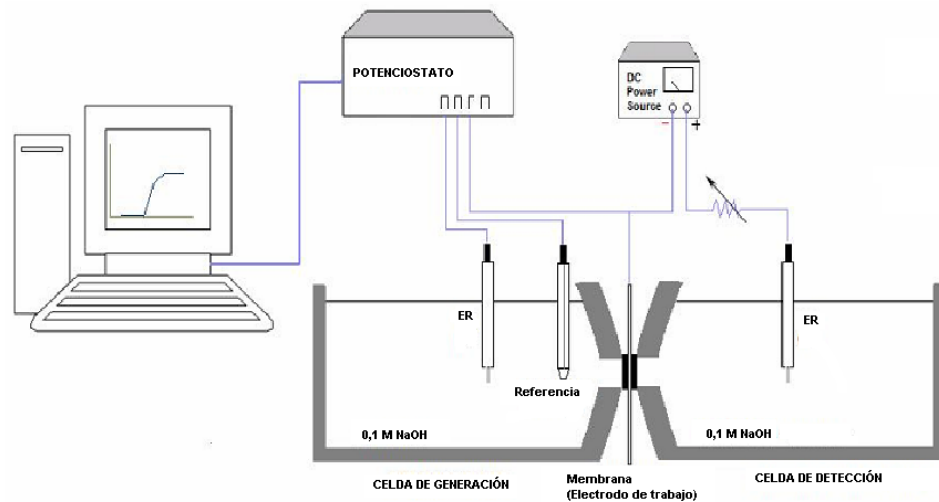
## **2.6 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL HIDRÓGENO.**

En la literatura han sido reportados variados métodos experimentales para la caracterización física del hidrógeno en los metales. En general éstos tienen por objeto determinar la difusividad, solubilidad, localización, interacción con la microestructura y la formación de compuestos. Dentro de los más comunes se encuentran los siguientes [16]: El de fricción interna, la relajación Gorsky, la difracción de neutrones, la cromatografía de gases, la desorción gaseosa, la permeación por vía gaseosa del hidrógeno y sus isótopos (deuterio y tritio), la

perdida de vacío [30], la técnica electroquímica de permeación [13, 16, 29, 54], la técnica de decoración con plata [8], la auto-radiografía [3], entre otras.

Dentro de estos métodos experimentales se destaca la permeación electroquímica de hidrógeno, por ser de bajo costo a nivel de laboratorio, gran versatilidad pudiendo inclusive disponer experimentalmente, de diferentes técnicas de análisis a través de simples variaciones experimentales en las condiciones iniciales y de contorno. Además de estos, esta suministra con relativa rapidez y de forma bien objetiva, los parámetros relativos a la permeación de hidrógeno, que son la difusividad aparente ( $D_{ap}$ ) y la solubilidad aparente ( $S_{ap}$ ), además del flujo de hidrógeno ( $J_L(t)$ ) que permea el metal. Estos factores hacen que la técnica de permeación electroquímica sea hoy en día una de las más utilizadas para el estudio de hidrógeno en metales.

**Figura 14.** Esquema general del ensayo de permeación.



Fuente: Autor del proyecto

$$c(x,t) = \frac{j_0(L-x)}{D} - \frac{8j_0L}{D\pi^2} \sum_0^{\infty} \frac{-1^n}{(2n+1)^2} \text{sen} \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (16)$$

La ecuación (16) representa la distribución de la concentración de hidrógeno a lo largo del espesor de una muestra.

El estado estacionario es descrito por la Primera Ley de Fick para flujo unidireccional, donde el flujo no varía con el tiempo ni con el espesor, conforme a la ecuación:

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (17)$$

Donde J es el flujo de átomos de hidrogeno ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), D es el coeficiente de difusión o difusividad en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  y x es la distancia en metros entre la superficie del metal en un punto cualquiera en su interior. El signo negativo indica que el flujo de átomos va en dirección contraria al sentido positivo del gradiente de concentración. Aplicando la ecuación (2) en (1) para  $x=L$  se tiene:

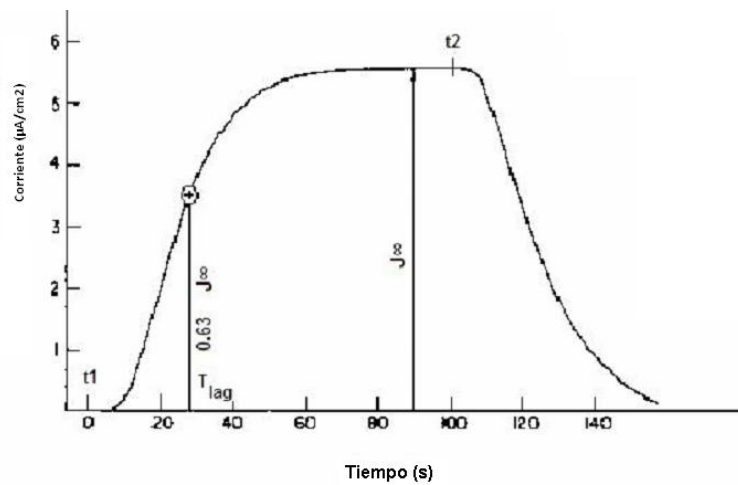
$$J_L(t) = j_0 \left( 1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{-1^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right) \quad (18)$$

Donde  $j_{L(t)}$  es el flujo de hidrógeno, como se esquematiza en la figura 15.

De acuerdo con el método de Non Steady state Time Lag, el coeficiente de difusión aparente de hidrógeno en el metal puede ser calculado por cualquiera de las expresiones siguientes:

Por medio de la intersección de la tangente del punto de inflexión con el nivel inicial  $j_L=0$ , se obtiene el tiempo  $t_b$ , donde el coeficiente de difusión puede ser calculado por la ecuación (4):

**Figura 15.** Perfil del flujo de hidrógeno durante una prueba de permeación



Fuente: Ref.: [19]

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (19)$$

$$t_{lag} = \frac{S^2}{6D} \quad (20)$$

$t_{lag}$ , llamado time lag, es el tiempo necesario para alcanzar el 63 % de la densidad de corriente en estado estacionario.

En el estado estacionario, es decir, cuando la corriente alcanza un valor máximo que no varía con el tiempo, la relación entre el tiempo y la difusibilidad esta dada por:

$$t_{\infty} = \frac{L^2}{2D} \quad (21)$$

En el estado estacionario, se tiene entonces:

$$J_{\infty} = \frac{DS}{L} \quad (22)$$

Donde  $D_{ap}$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en el metal y  $S_{ap}$  ( $mol \cdot H \cdot m^{-3}$ ) es la solubilidad aparente de hidrógeno en la muestra. El flujo de hidrógeno en el estado estacionario  $J_{\infty}$  es expresado en  $mol \cdot H \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ . Los valores de ( $J_{\infty}$ ), ( $S_{ap}$ ) y ( $D_{ap}$ ) pueden ser obtenidos directamente de la curva experimental de permeación de hidrógeno o a través del ajuste de la curva experimental en función de la ecuación (18).

## 2.7 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO

El problema de partida para la realización de la investigación es el agrietamiento presentado en un reactor de hidrot ratamiento fabricado en acero 2 ¼ Cr-1Mo con un recubrimiento de acero inoxidable austénitico, ubicado en la planta de Parafinas de la GCB (Gerencia Complejo Barrancabermeja) de la empresa

ECOPETROL S.A. Esta condición puede alterar el normal funcionamiento del equipo.

Concretamente en el reactor objeto de estudio solo se han realizado estudios de integridad enfocados a determinar la vida útil del equipo pero no se han estudiado las causas que generan la aparición de las grietas, lo que es preponderante considerando que son equipos muy importantes en el proceso de refinación de crudo.

Se espera que mediante la realización de este estudio se conozcan aspectos fundamentales del mecanismo de daño de fragilización por hidrógeno y su incidencia sobre las propiedades del acero 2 ¼ Cr 1 Mo como medio de comparación con el material que compone el reactor permitiendo así evaluar los factores que favorecen el origen y crecimiento de las grietas presentes.

El desarrollo del trabajo genera una base importante para otras investigaciones, ya que permite conocer los principales fundamentos teóricos de la interacción del hidrógeno con el acero 2 ¼ Cr 1 Mo y estableciendo una base conceptual y tecnológica para comprender el comportamiento, características y mecanismos de falla de este acero por efectos de este elemento.

Eventualmente se pueden acoplar los resultados obtenidos a través del desarrollo del estudio como datos que complementen la evaluación de integridad estructural realizadas en el equipo. Un valor importante es el de la tenacidad del material en presencia de hidrógeno ya que de acuerdo a los lineamientos trazados por las normas es una propiedad relevante que normalmente se obtiene teóricamente, sin embargo, se recomienda usar un valor real encontrado a través de ensayos o pruebas sobre el material [3].

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología seguida para el desarrollo experimental del presente estudio se ilustra en la figura 16.

**Figura 16.** Diagrama de actividades del desarrollo experimental

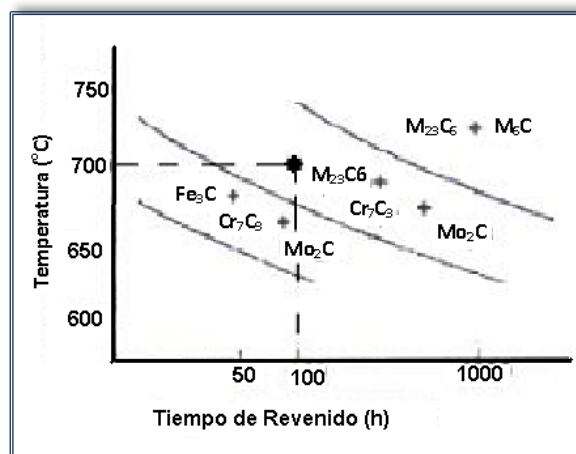


Fuente: Autor del proyecto.

#### 3.1 MATERIAL

Se utilizó una placa de acero 2 ¼ Cr 1 Mo (ASTM A387 Gr 22), en condición nueva. Para efecto comparativo se realizó un envejecimiento artificial. Este fue realizado a una temperatura de 700 °C por un período de 100 h. La selección de estos parámetros se basó en el diagrama de secuencia de formación de carburos en el acero conforme se puede observar en la figura 17.

**Figura 17.** Detalle del diagrama isotérmico mostrando la secuencia de formación de carburos de un acero 2 ¼ Cr-1Mo



Fuente: Referencia [5]

## 3.2 ANÁLISIS QUÍMICO

La determinación de la composición química del acero 2 ¼ Cr-1Mo en condición nuevo y envejecido artificialmente fue efectuada por medio de la técnica de Espectrometría por Emisión Óptica en un equipo del Laboratorio de materiales del Instituto Colombiano del petróleo (ICP). El resultado final fue calculado a partir del promedio de los porcentajes encontrados en dos quemas en una superficie previamente pulida.

## 3.3 ANÁLISIS METALOGRAFICO

**3.3.1 Microscopia óptica.** Con objetivo de analizar cualitativamente los microconstituyentes de todas las muestras, estas son analizadas, inicialmente en un microscopio óptico, REICHERT JUNG modelo MEF 3a. Las muestras fueron sometidas a preparación usual metalográfica, consistiendo de una secuencia de lijas hasta granulometría 600 y posterior pulimento utilizando pasta de diamante

hasta granulometría de 1  $\mu\text{m}$ . La revelación de la microestructura fue realizada a través de ataque químico con inmersión en una solución de Nital 2%, utilizándose un tiempo de 20 segundos, aproximadamente.

La apariencia macroestructural de las superficies de las probetas fracturadas se analizó en un microscopio digital con pantalla marca HIROX modelo KH 7700, disponible en el laboratorio de materiales del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

**3.3.1.1 Determinación del tamaño de grano medio.** A partir de las micrografías obtenidas en la etapa de microscopía óptica se realizó un análisis del tamaño de grano según la norma ASTM E-112, utilizando el método de comparación.

**3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).** El uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) permitió una mejor resolución en la observación de la microestructura y de los carburos. Todas las muestras fueron preparadas como se describió para la microscopía óptica. Se utilizó un microscopio LEO 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA ubicado en el Laboratorio de microscopía electrónica del Instituto Colombiano del petróleo (ICP). Se trabajó sobre las muestras sin recubrimiento. Las imágenes observadas se obtuvieron usando detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersos (BSE).

**3.3.2.1 Análisis Fractográfico.** Esta etapa consistió en el análisis por SEM de la superficie fracturada después del ensayo de tracción uniaxial y de impacto.

### **3.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS**

El arreglo experimental de los ensayos electroquímicos consta de la celda electroquímica, un equipo de doble función potencióstato / galvanostato de marca

ACM INSTRUMENTS y un computador interfazado, que permite la programación de las rutinas y eventos con mismo tiempo la captura de los datos generados en el ensayo. Se realizaron en las instalaciones del Grupo de Investigación en corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander.

**3.3.1 Ensayo de polarización potenciodinámica.** El ensayo se basa en la norma ASTM G-5 (Reference test method for making potentiostatic and anodic polarization measurements) en muestras con el acabado superficial dejado al pulir con lija 600 y a temperatura ambiente y utilizando como electrolito solución acuosa de NaOH 0,1 M con burbujeo permanente de nitrógeno para evitar la contaminación con oxígeno.

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

En las fotografías de la figura 18, se muestra el conjunto de elementos que componen un proceso de polarización potenciodinámica.

**3.3.2 Ensayo de Permeación.** Los ensayos de permeación fueron realizados utilizando como guía los lineamientos propuestos por la norma ASTM – G 148 (Evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique). Se realizaron en solución electrolítica de NaOH 0,1 M a temperatura ambiente a muestras de espesor de 0,3 mm con el acabado superficial dejado al pulir con lija 600.

**Figura 18.** Montaje del ensayo de polarización potenciodinámica



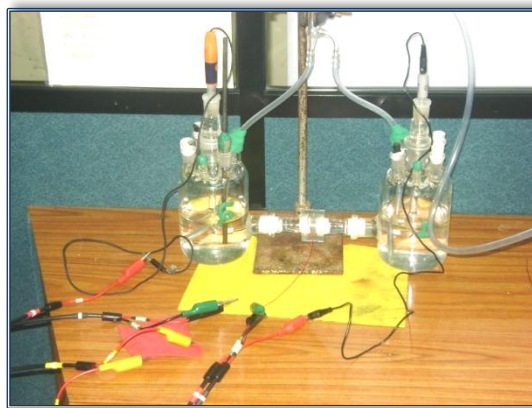
Fuente: Autor del proyecto

Se empleó la celda de permeación electroquímica con dos compartimientos desarrollada por Devanathan and Stachurski [19] vista en la figura 9. Estos son separados por la muestra que se desea analizar, que se convierte en un electrodo de trabajo mutuo. Se monitorea en el tiempo real la evolución de la permeación de hidrógeno a través del equipo mencionado. Los compartimientos están llenos con una solución de NaOH al 0.1M. Durante todo el ensayo se mantiene continuamente nitrógeno burbujeando para evitar la oxidación rápida de la muestra. El hidrógeno fue generado catódicamente en uno de los compartimientos sobre la superficie de la muestra, utilizando un potencial catódico constante versus un electrodo de calomel saturado (SCE) que garantice la generación de hidrógeno, el cual se difundirá a través de la superficie de la muestra y será detectado por polarización anódica al potencial de corrosión, en el compartimiento de detección después de la permeación, a través de la fina lámina metálica que separaba ambos compartimientos. El progreso del proceso de permeación fue seguido monitoreando la evolución de la corriente anódica, medida entre la muestra y el contra-electrodo del compartimiento de detección. La temperatura del ensayo fue la ambiente (300K). Se depositó una fina capa de Paladio (Pd) sobre la superficie de la muestra expuesta al compartimiento de generación de hidrógeno. La solubilidad de hidrógeno en Pd es mayor que en el acero, y de esta forma se genera un gradiente de concentración de hidrógeno considerable para dar inicio al

ensayo de difusión a través de la muestra. Con las curvas de permeación, se calcula el coeficiente de difusión ( $D_{ap}$ ) para la red en presencia de trampas, la solubilidad aparente ( $S_{ap}$ ), y la permeabilidad ( $P_{\infty}$ ) en el estado estacionario.

En las fotografías de la figura 19, se muestra el conjunto de elementos que componen un proceso de permeación.

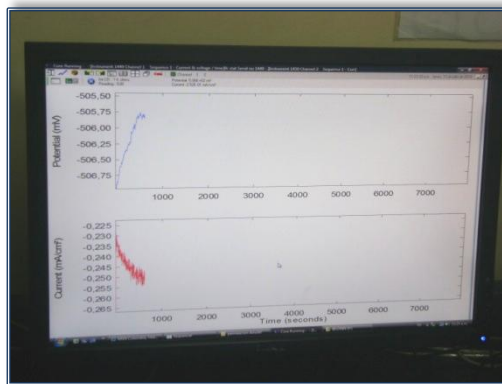
**Figura 19.** Montaje del ensayo de permeación



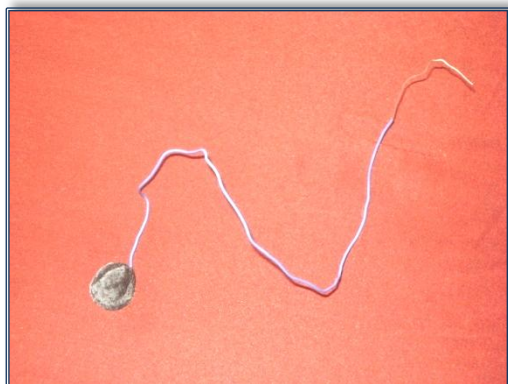
(a)



(b)



(c)



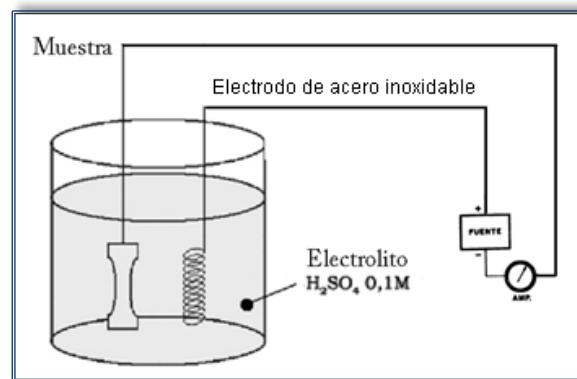
(d)

(a) y (b) Montaje general del ensayo. (c) Imagen de la corrida del ensayo y (d) probeta utilizada.

Fuente: Autor del proyecto

**3.3.3 Absorción de hidrógeno por Polarización Catódica.** El proceso de absorción de hidrógeno por polarización catódica realizado a las probetas para evaluar la fragilización por hidrógeno se basa en la disociación de una solución de  $H_2SO_4$  0,1 M en una celda electrolítica cuyo cátodo esta formado por la probeta y el ánodo por un electrodo de acero inoxidable. En la figura 20 se representa el esquema del ensayo.

**Figura 20.** Esquema de la celda de hidrogenación de muestras



Fuente: Autor del proyecto

Durante el proceso se mantiene una intensidad de corriente constante que es proporcional a la superficie de la probeta expuesta a la fragilización y necesaria para la generación de hidrógeno sobre la probeta. Se tuvo especial cuidado en evitar la adherencia de las burbujas que se forman en la superficie de la probeta, ya que aumentan la resistencia al paso de la corriente, disminuyendo la intensidad, para ello, se introduce por la parte interior de la celda, un flujo de gas nitrógeno que arrastra las burbujas en su ascenso.

El tiempo de electrolisis es calculado teniendo en cuenta los resultados de difusibilidad y solubilidad obtenidos en los ensayos de permeación. En las fotografías de la figura 21, se muestra el conjunto de elementos que componen

un proceso de absorción de hidrógeno por polarización catódica, y un detalle de la celda durante uno de los ensayos realizados.

**Figura 21.** Montaje del ensayo de absorción de hidrógeno por polarización catódica



Fuente: Autor del proyecto

### **3.5 ENSAYOS MECÁNICOS**

**3.5.1 Ensayos de tracción.** Los ensayos de tracción fueron realizados en el laboratorio de resistencia de materiales del Instituto Colombiano del petróleo (ICP). Utilizando una máquina universal de ensayos MTS. El ensayo se realizó a temperatura ambiente de acuerdo con la norma ASTM A 370. Fueron ensayadas tres probetas para cada tipo de muestra (hidrogenada y no hidrogenada) a diferentes tiempos de hidrogenación y en estado nuevo o en estado de envejecimiento artificial, con el propósito de comparar los resultados obtenidos y determinar los efectos del hidrógeno sobre la fragilización del acero estudiado. La figura 22 ilustra las probetas normalizadas utilizadas.

**Figura 22.** Fotografía de la probeta utilizada en el ensayo de tracción.



Fuente: Autor del proyecto

**3.5.2 Ensayos de Impacto.** Los ensayos de impacto fueron realizados en el laboratorio de resistencia de materiales del Instituto Colombiano del petróleo (ICP). Utilizando la máquina para ensayo Charpy. Las pruebas se efectuaron a temperatura ambiente bajo los lineamientos de la norma ASTM E 399. Fueron ensayadas tres probetas para cada tipo de muestra (hidrogenada y no hidrogenada) a diferentes tiempos de hidrogenación. La figura 23 ilustra las probetas estandarizadas.

**3.5.3 Ensayos de Dureza.** Los ensayos de dureza fueron realizados en el laboratorio de resistencia de materiales del Instituto Colombiano del petróleo (ICP). Utilizando un durómetro Brinell, de acuerdo a la norma ASTM E10. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. Se tomaron cuatro mediciones por cada probeta para cada tipo de muestra (hidrogenada y no hidrogenada).

**Figura 23.** Fotografía de la probeta tipo Charpy sub estándar utilizada en el ensayo de impacto



Fuente: Autor del proyecto

### **3.6 PLANTEAMIENTO DEL MODELO MATEMATICO**

Se formuló un modelo teórico que permitió determinar el perfil de concentración del hidrógeno dentro del acero 2 ¼ Cr 1 Mo. Con el objeto de soportar los resultados obtenidos en los ensayos ya mencionados.

## 4. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de los diferentes ensayos establecidos en el desarrollo experimental.

### 4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la tabla 4 se presenta el análisis químico de las muestras.

**Tabla 4.** Composición química del acero 2 ¼ Cr 1 Mo

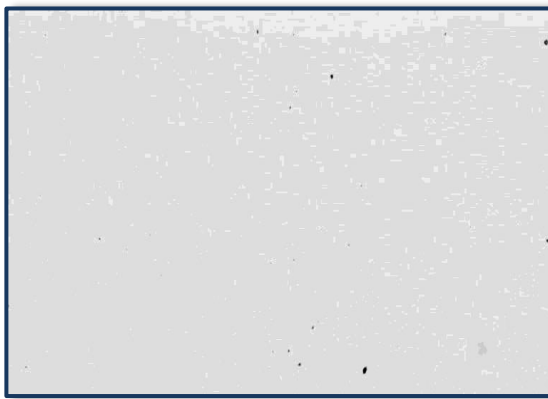
	<i>Elemento</i>	<i>ASTM A 387 Gr 22 (2 ¼ Cr 1 Mo)</i>	<i>Condición cero y Condición envejecida artificialmente</i>
<b>Elementos principales</b>	C	0,05-0,15	0,11265
	Si	0,50 max.	0,18723
	Mn	0,30-0,60	0,53993
	P	0,025 max.	0,01720
	S	0,025 max.	0,01377
	Cr	2,00-2,50	2,3637
	Mo	0,90-1,10	0,99765
	Fe	95,1-96,75	95,365
<b>Elementos residuales</b>	Ni	--	0,14719
	Al	--	0,03423
	Cu	--	0,14602
	Co	--	0,0440
	Pb	--	0,00289
	Ti	--	0,00452
	V	--	0,00004
	Sn	--	0,01090
	Nb	--	0,01789
	Ca	--	0,00338
	As	--	0,01837
	N	--	0,01183
	Zr	--	0,00136

Fuente: Autor del proyecto

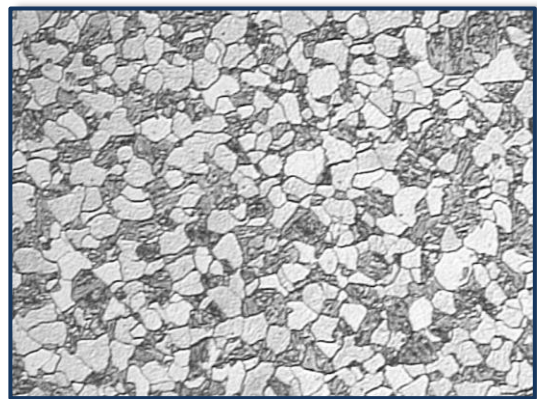
## 4.2 ANÁLISIS METALGRÁFICO

**4.2.1 Microscopia Óptica.** En Las figuras 24 a la 27, se presenta la microestructura metalográfica del acero 2 ¼ Cr-1Mo en condición nueva y envejecida artificialmente sin hidrógeno y con hidrógeno.

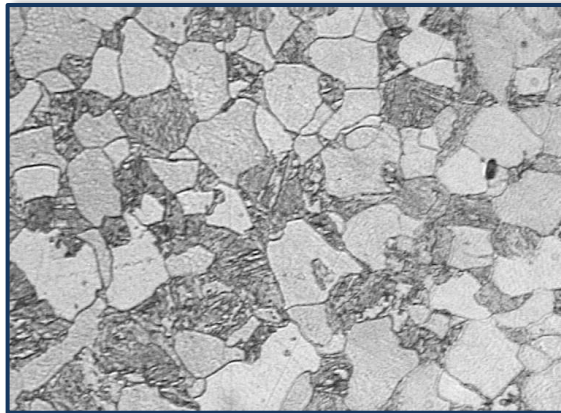
**Figura 24.** Microscopia óptica del acero 2 ¼ Cr- 1Mo en condición nueva sin hidrógeno. Ataque Nital 2%.



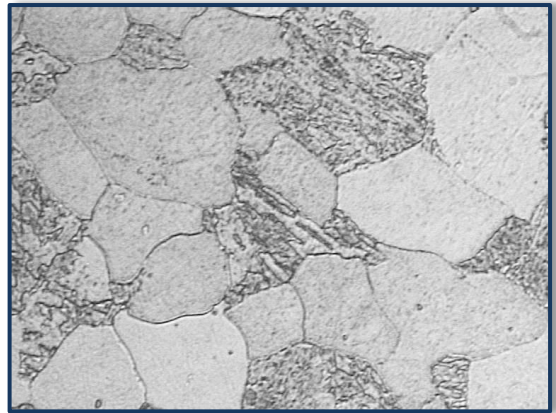
(a) Sin ataque



(b) Perlita + Ferrita. 100 x



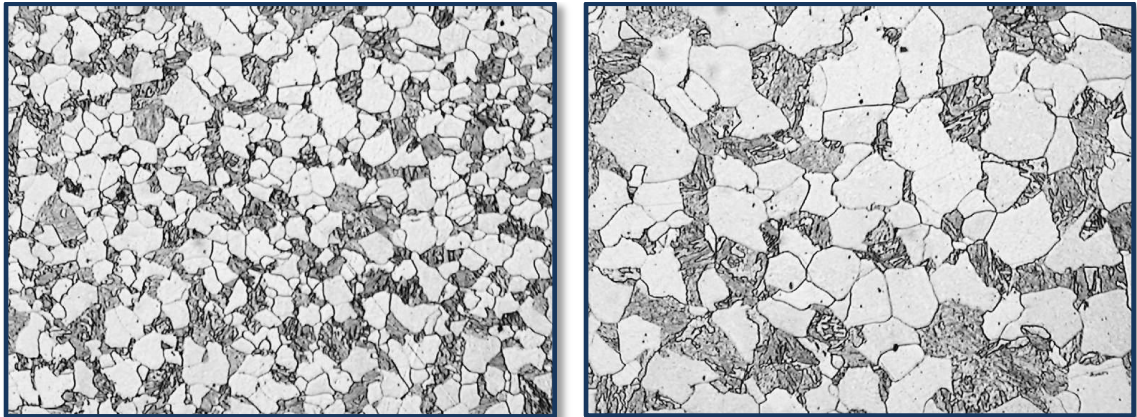
(c) 200 x



(d) 500 x

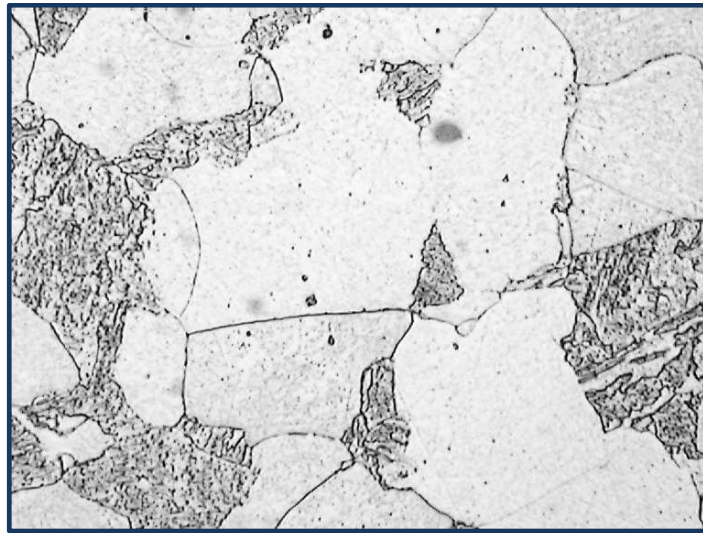
Fuente: Autor del proyecto, análisis metalográfico.

**Figura 25.** Microscopia óptica del acero 2 ¼ Cr- 1Mo en condición nueva con hidrógeno. Ataque Nital 2%.



(a) 100 x

(b) 200 x

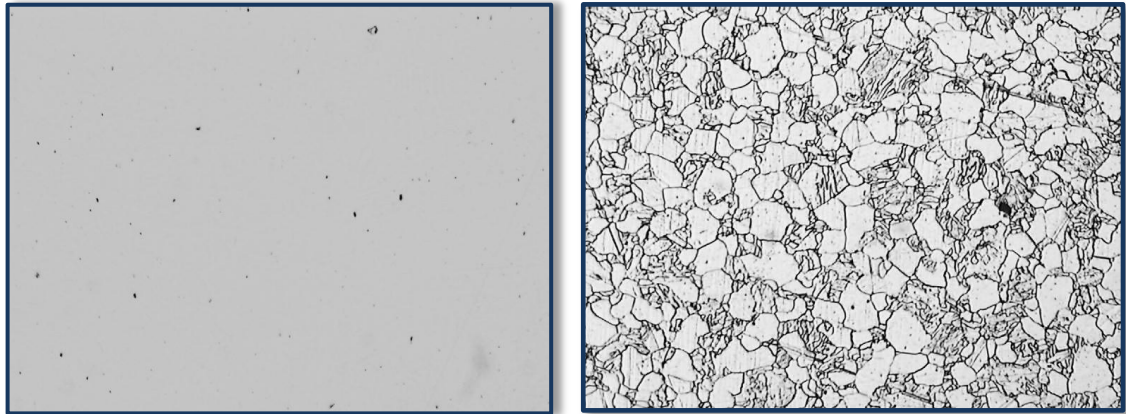


(c) 500 x

Fuente: Autor del proyecto, análisis metalográfico.

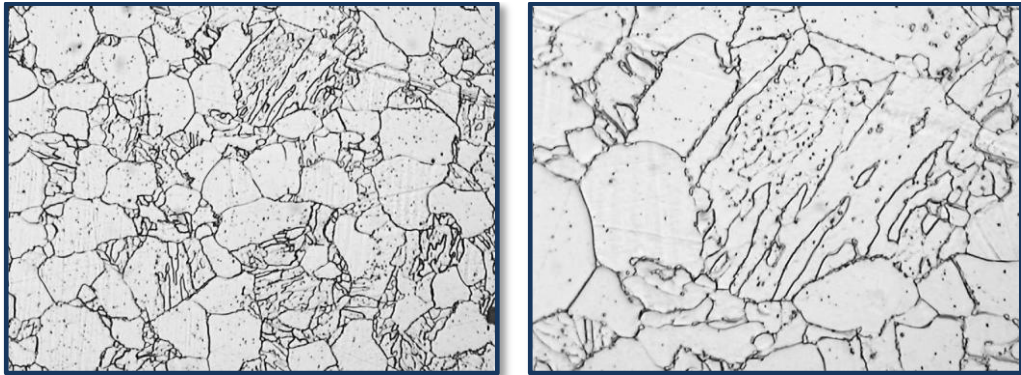
No se revelan cambios sustanciales por el efecto del hidrógeno.

**Figura 26.** Microscopia óptica del acero 2 ¼ Cr- 1Mo en condición envejecida artificialmente sin hidrógeno. Ataque Nital 2%.



(a) Sin ataque

(b) 100 x



(c) 200 x

(d) 500 x

Fuente: Autor del proyecto, análisis metalográfico.

Se encuentra cementita globulizada por efecto del envejecimiento.

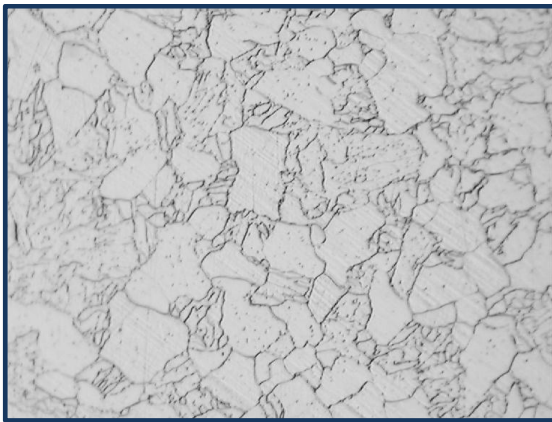
**Figura 27.** Microscopia óptica del acero 2 ¼ Cr- 1Mo en condición envejecida artificialmente con hidrógeno. Ataque Nital 2%.



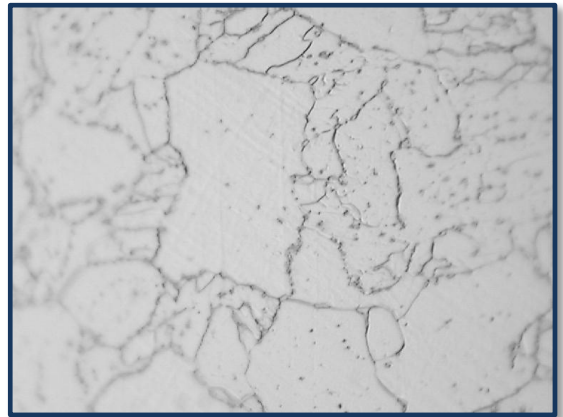
(a) Sin ataque



(b) 100 x



(c) 200 x



(d) 500 x

Fuente: Autor del proyecto, análisis metalográfico.

No se revelan cambios sustanciales por el efecto del hidrógeno

**4.2.1.1 Determinación del tamaño de grano.** La tabla 5 presenta los valores medidos de tamaño de grano para el acero 2 ¼ Cr- 1Mo.

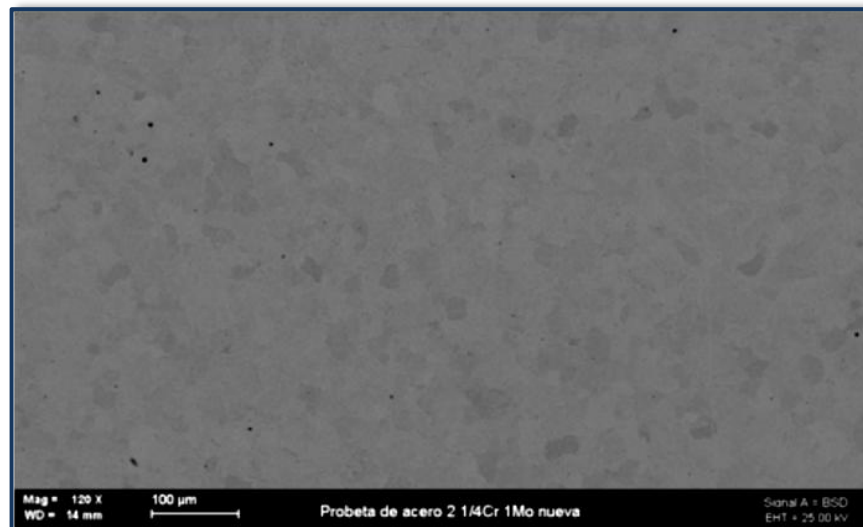
**Tabla 5.** Tamaño de grano promedio del acero 2 ¼ Cr 1 Mo en condición cero y envejecido artificialmente

<i>Muestra</i>	<i>Condición cero</i>	<i>Condición envejecido artificialmente</i>
<i>Tamaño de grano ferrítico</i>	7	7

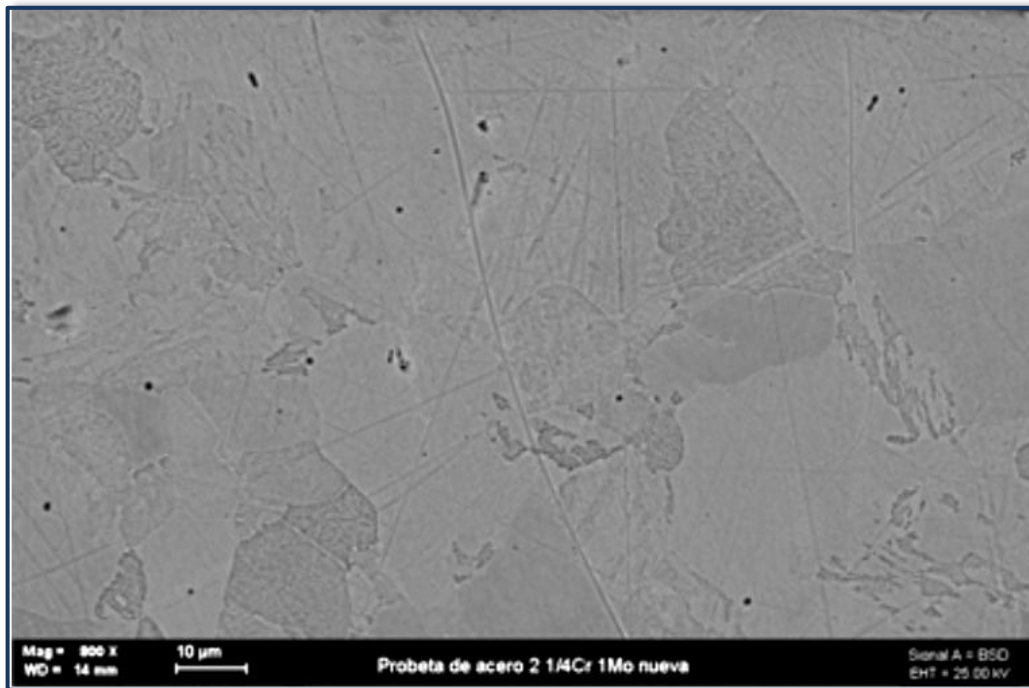
Fuente: Autor del proyecto

**4.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido.** Las figuras de la 28 a la 31 presentan los resultados de las observaciones por SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo. Permitiendo la identificación de detalles microestructurales de cada una. En todos los casos es posible observar la distribución de las inclusiones y la morfología general de los carburos.

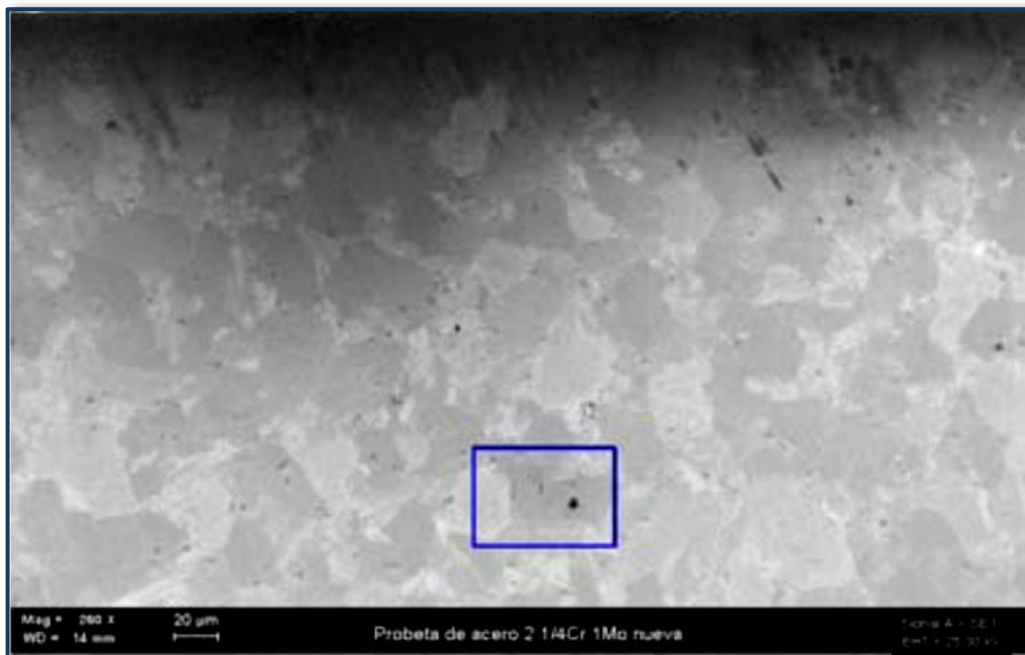
**Figura 28.** SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva sin hidrógeno. Ataque Nital 2%.



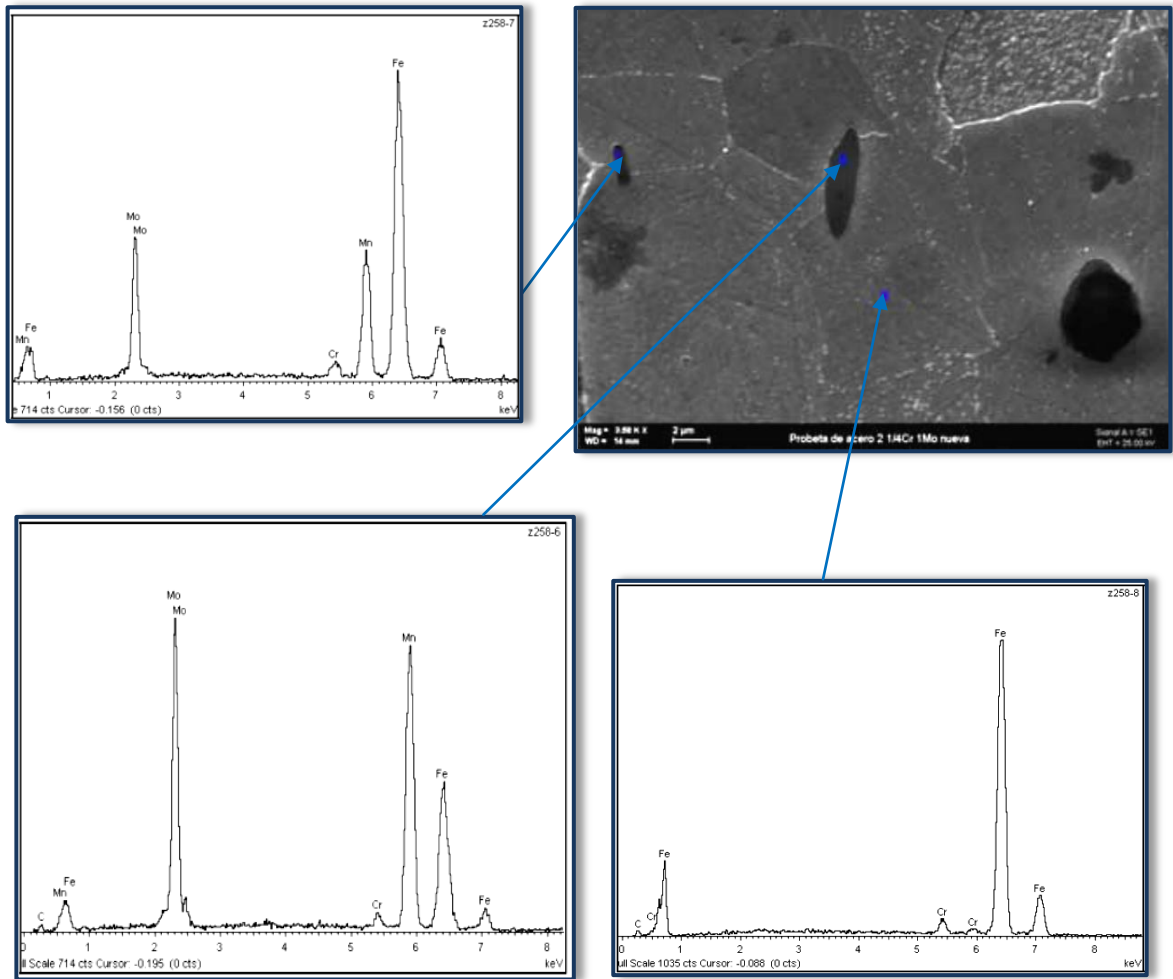
(a) Aspecto general 100 x



(b) Ampliación aspecto general 800 x



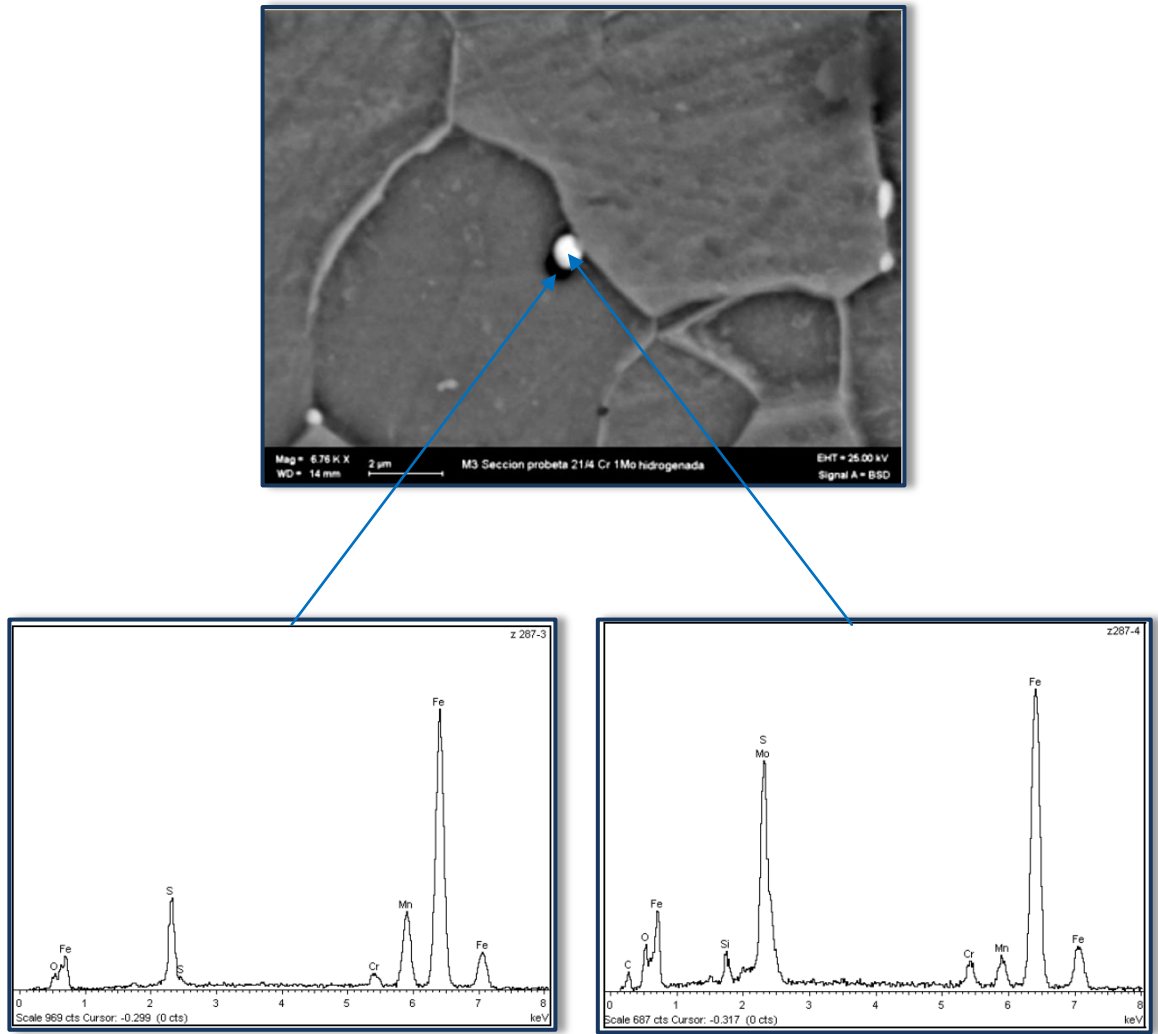
(c) Vista de inclusión



(d) Detalle inclusiones con EDS

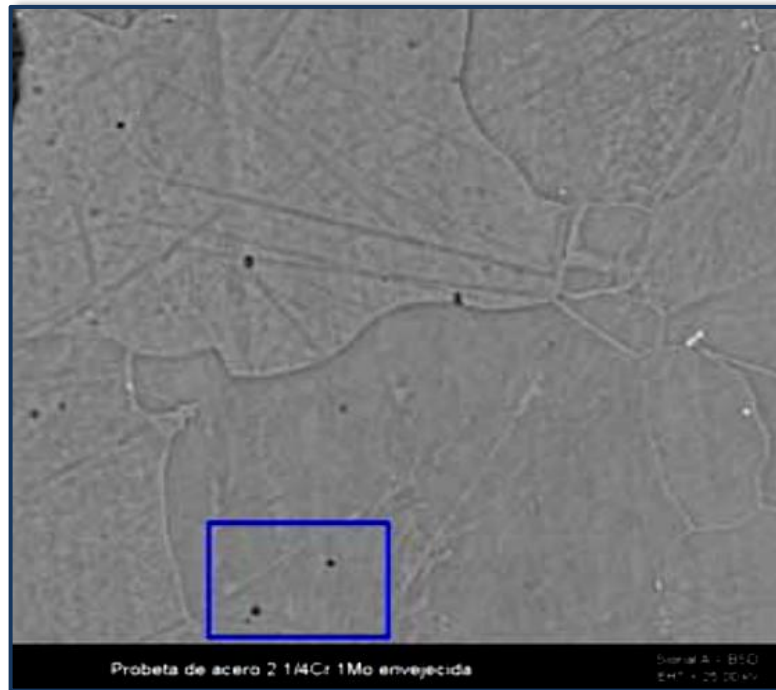
Fuente: Autor del proyecto, análisis por SEM.

**Figura 29.** SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva hidrogenado. Ataque Nital 2%.

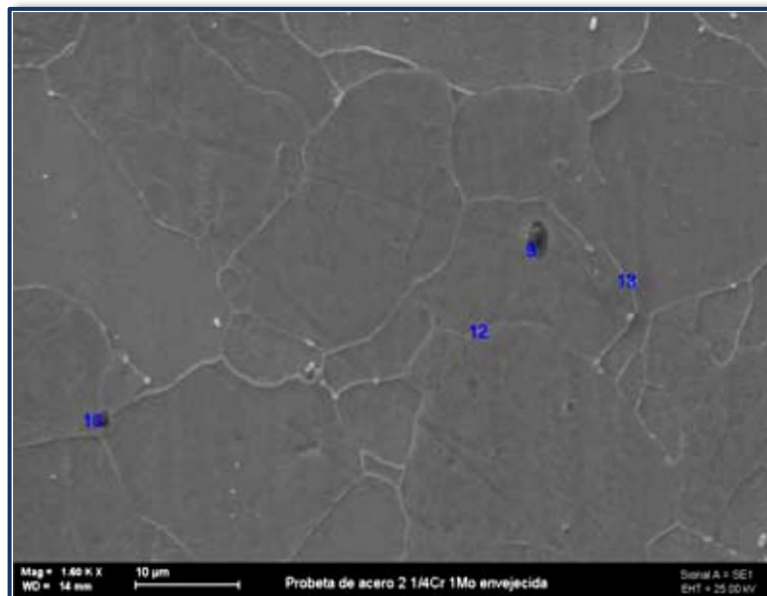


Fuente: Autor del proyecto, análisis por SEM.

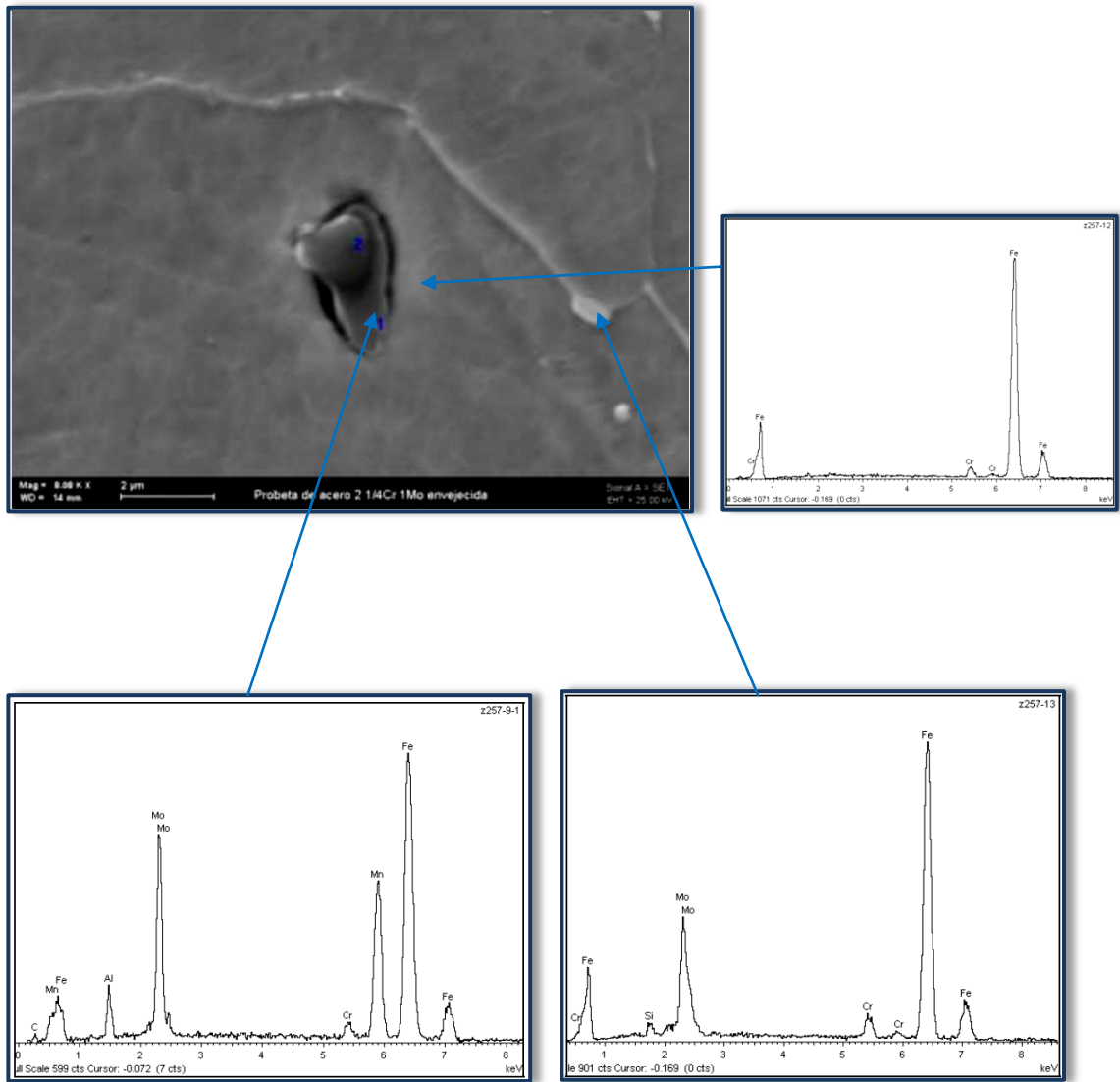
**Figura 30.** SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición envejecida artificialmente sin hidrógeno. Ataque Nital 2%.



(a) Aspecto general 120 x con indicación de zona analizada



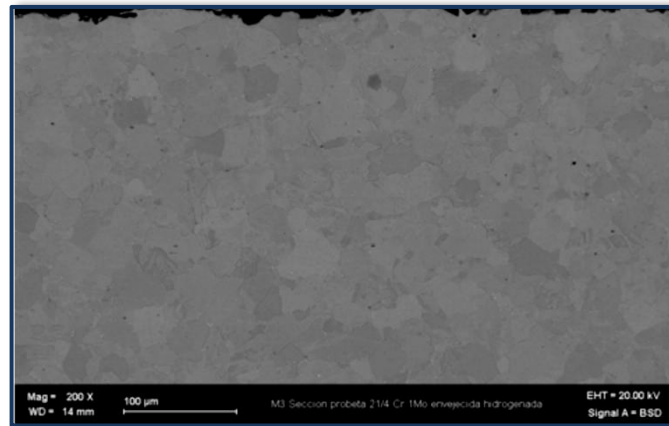
(b) Detalle zona analizada



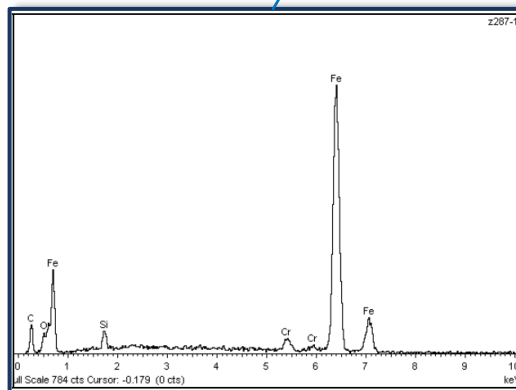
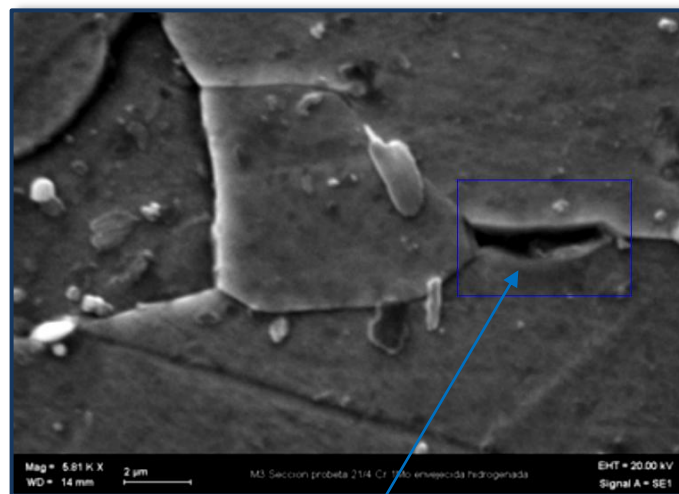
**(d)** Detalle inclusión con EDS

Fuente: Autor del proyecto, análisis por SEM.

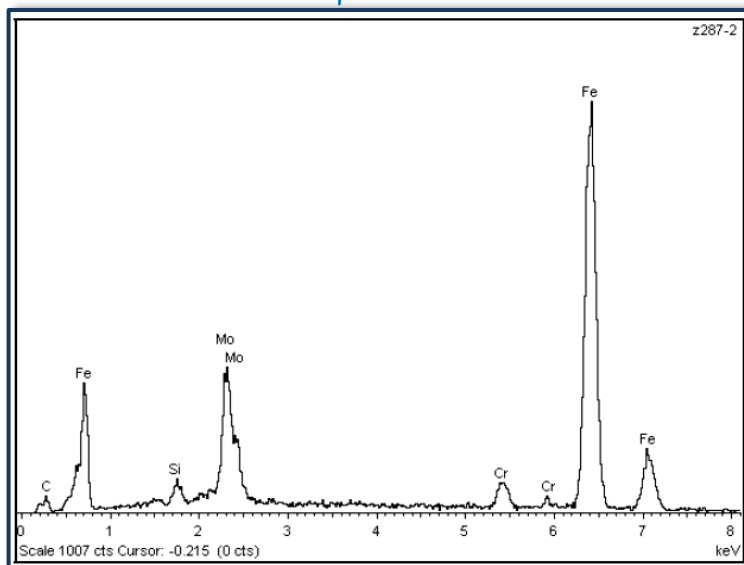
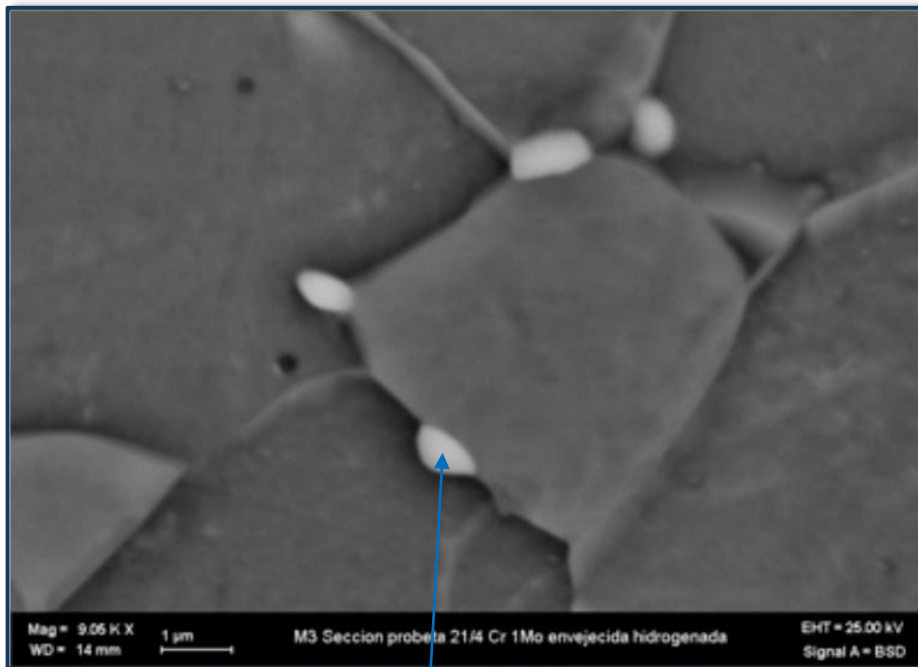
Figura 31. SEM del acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición envejecida artificialmente hidrogenado. Ataque Nital 2%.



(a) Aspecto general



(b) Detalle zona fisurada y EDS



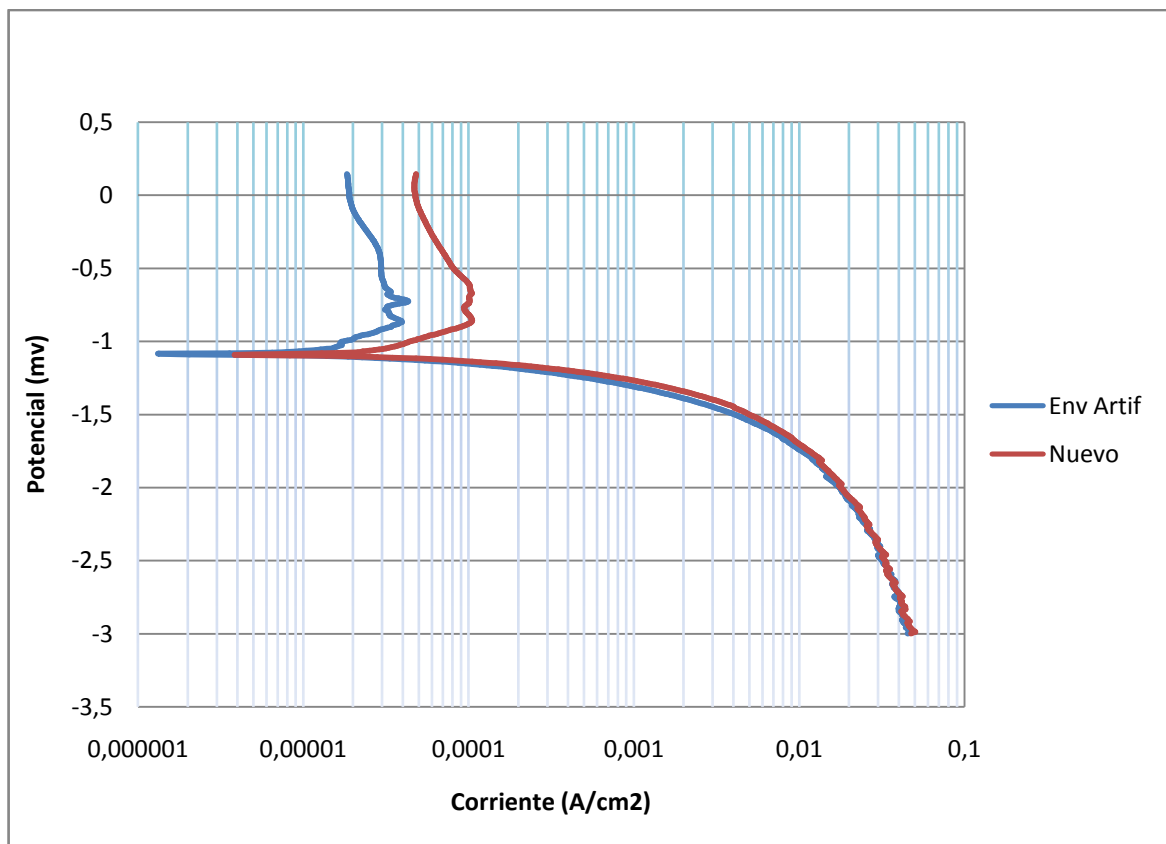
(c) Detalle zona de carburos y EDS.

Fuente: Autor del proyecto, análisis por SEM.

### 4.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

**4.3.1 Ensayo de Polarización potenciodinámica.** Los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica se aprecian en la figura 32 para las dos condiciones, con acabado superficial a lija 600.

**Figura 32.** Curvas de polarización potenciodinámica del acero 2 ¼ Cr 1 Mo.



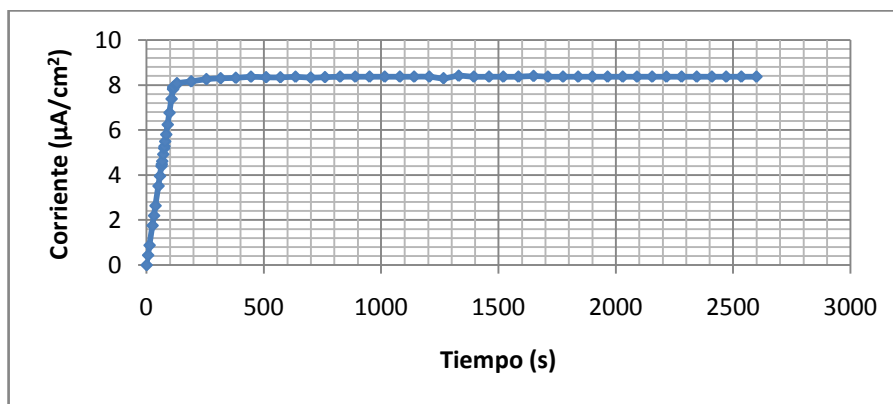
Fuente: Autor del proyecto.

Las curvas para las dos condiciones del presente estudio muestran gran similitud en el valor del potencial de corrosión y en la forma general de las regiones de las mismas. Finalmente se determinó un potencial de  $-1420$  mV vs calómel como el potencial de generación a ser aplicado durante los ensayos de permeación para

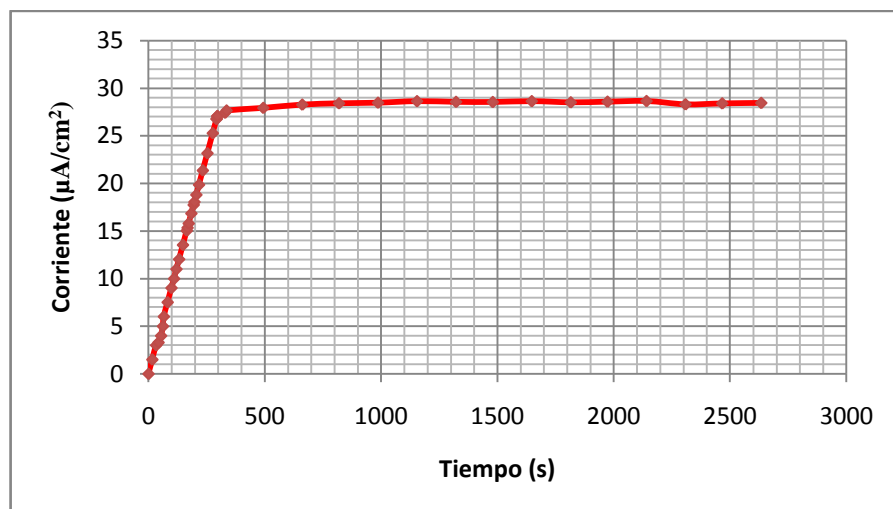
las dos condiciones del material, debido a que con este potencial se garantiza la generación de hidrógeno atómico en buenas proporciones.

**4.3.2 Ensayo de Permeación.** Las curvas presentadas en la figura 33 siguientes fueron obtenidas a partir de los ensayos electroquímicos de permeación de hidrógeno para el acero 2¼ Cr-1Mo en la condición nueva y envejecida artificialmente.

**Figura 33.** Curvas de permeación del acero 2 ¼ Cr 1 Mo.



(a) Condición nueva



(b) Envejecido artificialmente. Fuente: Autor del proyecto.

Las curvas de permeación de hidrógeno muestran la coexistencia de un estado transitorio y uno estacionario en la cinética de permeación.

De acuerdo a la metodología presentada en el capítulo anterior, los parámetros de permeación pueden ser calculados a partir de la curva obtenida vista como densidad de corriente de permeación contra el tiempo; de donde se toma el valor de la densidad de corriente en estado estable como base para la estimación del tiempo  $t_{lag}$  (necesario para alcanzar el 63 % de la densidad de corriente en estado estacionario), lo que permite el cálculo de todos los parámetros.

De las curvas se lee el valor de la densidad de corriente máxima ( $J_{\infty}$ ) y utilizando las ecuaciones (20), (21) y (22), es posible calcular la permeabilidad, la solubilidad aparente y el coeficiente de difusión aparente. Estos cálculos se encuentran resumidos en la tabla 6.

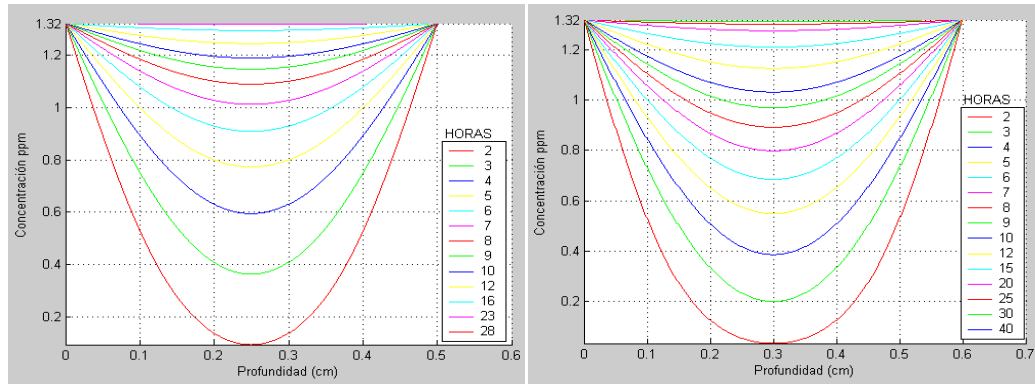
**Tabla 6.** Parámetros de permeación de hidrógeno

Muestra	$D_{ap}$ ( $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ )	$S_{ap}$ ( $\text{mol H}/\text{m}^3$ )	$J_{\infty}$ ( $10^{-6} \text{ mol H}/\text{m}^2\text{s}$ )	$P_{\infty}$ ( $10^{-10} \text{ mol H}/\text{m s}$ )
Nueva	1,97	1,32	0,86	2,58
Envejecida artificialmente	0,76	11,72	2,96	8.88

Fuente: Autor del proyecto

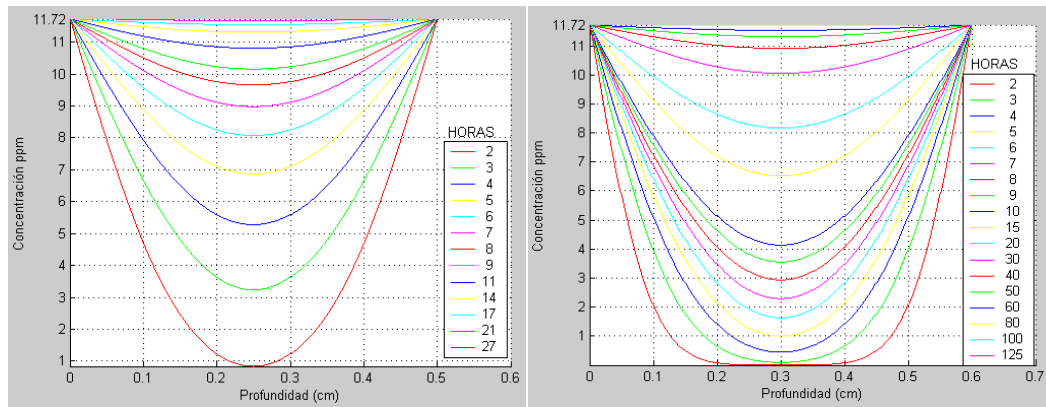
**4.3.3 Absorción de hidrógeno por polarización catódica.** A partir de las curvas de polarización potenciodinámica, se tomo como base una densidad de corriente de  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  como un valor constante en la zona de concentración, lo que permite la generación de hidrógeno en la superficie de cada probeta. La figura 34 y la tabla 7 presentan los valores obtenidos a través del modelamiento de la segunda ley de Fick de los tiempos de electrolisis determinados teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos de permeación para las condiciones establecidas.

**Figura 34.** Perfil de solubilidad de hidrógeno a temperatura ambiente para las probetas de impacto y de tracción en condición nueva y envejecida artificialmente.



Solubilidad de hidrógeno (ppm)	Tiempo de permanencia (horas)			
	Impacto		Tracción	
1.32	[1.20]→11h [1.30]→17h [1.305]→18h	[1.31]→19h [1.315]→22h [1.3195]→28h	[1.20]→14h [1.30]→22h [1.305]→25h	[1.31]→28h [1.315]→30h [1.3195]→40h

(a) Condición nueva



Solubilidad de hidrógeno (ppm)	Tiempo de permanencia (horas)			
	Impacto		Tracción	
11.72	[10.00]→21h [11.00]→30h [11.60]→46h [11.70]→60h	[11.71]→66h [11.715]→68h [11.719]→87h	[10.00]→30h [11.00]→42h [11.60]→66h [11.70]→85h	[11.71]→91h [11.715]→97h [11.719]→125h

(b) Condición envejecida artificialmente

Fuente: Autor del proyecto

En la tabla 7 se establece la denominación de las muestras tanto para la condición nueva como para la condición envejecida artificialmente y se indica el tiempo de permanencia de la probeta en la celda de hidrogenación

**Tabla 7.** Relación de las condiciones de hidrogenación para cada ensayo con el tiempo de hidrogenación.

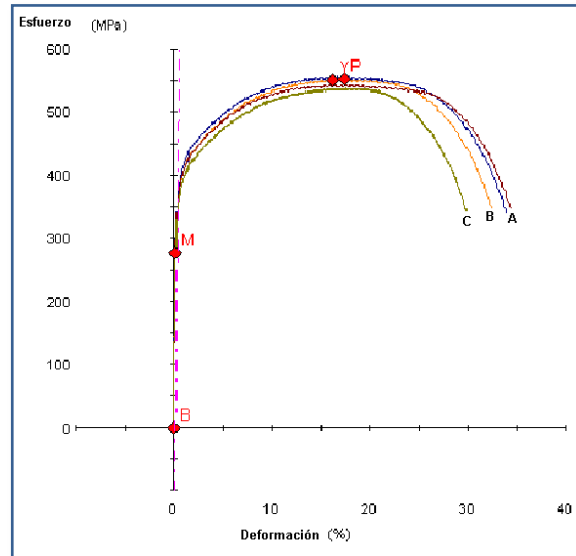
		Condición nueva					Condición envejecida artificialmente				
		No hidrogenado	Hidrogenado				No hidrogenado	Hidrogenado			
		A	(a)	(b)	B	C	A	(a)	(b)	B	C
Tracción	Tiempo (h)	0	---	---	30	35	0	---	---	76	98
Impacto	Tiempo (h)	0	12	16	23	28	0	37	48	53	67

Fuente: Autor del proyecto.

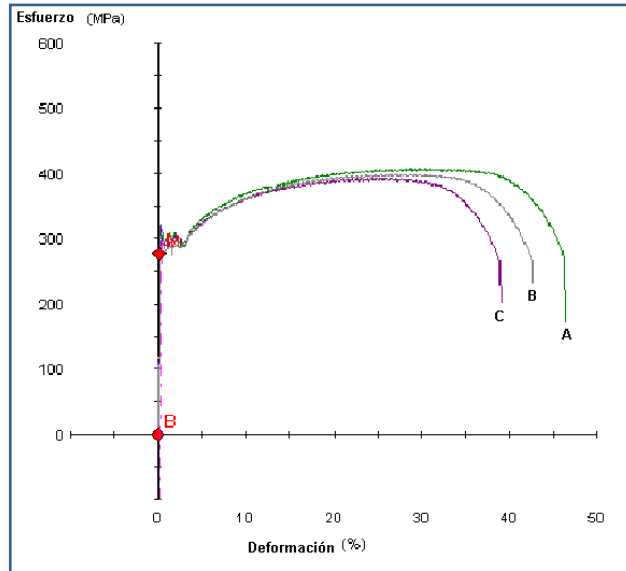
## 4.4 ENSAYOS MECÁNICOS

**4.4.1 Ensayo de Tracción.** Las curvas de tensión - deformación para el acero 2 ¼ Cr-1Mo, hidrogenado y no hidrogenado, están mostradas en la figura 35 y la tabla 8 presentan los valores promedios de las propiedades mecánicas obtenidas a partir de las curvas esfuerzo - deformación para las condiciones del presente estudio.

**Figura 35.** Curvas de esfuerzo - deformación de 2 ¼ Cr-1Mo. en condición nueva hidrogenada y no hidrogenada.



(a) Condición nueva.



(a) Envejecido artificialmente.

Fuente: Autor del proyecto. Análisis obtenido de la máquina de ensayo.

**Tabla 8.** Propiedades Mecánicas en tracción de las muestras en las condiciones hidrogenadas y no hidrogenadas del acero 2 ¼ Cr-1Mo.

	<b>UTS</b> (MPa)	<b>Ys</b> (MPa)	<b>% RA</b>	<b>% e</b>
Condición nueva	<b>551,49</b>	<b>360,16</b>	<b>61,20</b>	<b>28,88</b>
Condición nueva (A)	<b>542,68</b>	<b>361,37</b>	<b>54,93</b>	<b>26,58</b>
Condición nueva (B)	<b>537,62</b>	<b>349,41</b>	<b>50,54</b>	<b>21,48</b>
Envejecido artificialmente	<b>407,22</b>	<b>295,75</b>	<b>72,72</b>	<b>38,46</b>
Envejecido artificialmente (A)	<b>392,16</b>	<b>295,98</b>	<b>57,45</b>	<b>37,64</b>
Envejecido artificialmente (B)	<b>398,37</b>	<b>288,10</b>	<b>52,27</b>	<b>34,56</b>

Fuente: Autor del proyecto.

**4.5.2 Ensayo de Tenacidad.** La tabla 9 permite visualizar los valores de CVN (Charpy V-Notch Impact Value) obtenidos para las diferentes muestras.

**Tabla 9.** Valores obtenidos de la energía de impacto en el ensayo Charpy.

<b>Muestra</b>	<b>CVN</b>
Condición nueva	122,00
<b>Condición nueva (a)</b>	113,00
<b>Condición nueva (b)</b>	106,00
<b>Condición nueva (B)</b>	89,00
<b>Condición nueva (C)</b>	83,00
Envejecido artificialmente	110,00
<b>Envejecido Artif. (a)</b>	98,00
<b>Envejecido Artif. (b)</b>	96,00
<b>Envejecido Artif. (B)</b>	94,00
<b>Envejecido Artif. (C)</b>	90,00

Fuente: Autor del proyecto.

**Tabla 10.** Valores de CVN y sus respectiva relación con las correlaciones presentadas en la Norma API 579 FFS 2007.

Muestra	Energía de Impacto. CVN (Joules)	Valor de $K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )			
		Correlación WRC Bulletin 265. $K_{IC} = 8,47 CVN^{0,63}$	Correlación de Sailors -Novak-Barsom $K_{IC} = 14,6 CVN^{0,50}$	Correlación de Rollfe-Novak-Barsom $\left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{ys}}\right)^2 = 0,64\left(\frac{CVN}{\sigma_{ys}} - 0,01\right)$	Correlación de Roberts, R. and Newton, C. $\left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{ys}}\right)^2 = 0,52\left(\frac{CVN}{\sigma_{ys}} - 0,02\right)$
Condición nueva	122	174,70	161,26	165,2	146,63
Condición nueva (a),	113	166,46	155,2	158,80	140,76
Condición nueva (b),	106	159,89	150,32	153,63	136,03
Condición nueva (B),	89	143,21	137,74	140,3	123,77
Condición nueva (C),	83	137,05	133,01	135,28	119,14
Envejecido artificialmente	110	163,66	153,12	142,34	126,52
Envejecido Artif. (a),	98	152,18	144,53	134,13	119
Envejecido Artif. (b),	96	150,21	143,05	132,71	117,7
Envejecido Artif. (B),	94	148,24	141,55	131,27	116,39
Envejecido Artif. (C),	90	144,23	138,51	128,36	113,72

Fuente: Autor del proyecto.

Se generan diversos valores para la tenacidad del material utilizando las formulas indicadas en la tabla. Al comparar el valor de la tenacidad del material en condición cero con la establecida por la norma, indicado en la tabla 10, se verifica que la correlación que genera un valor cercano al estandarizado es la planteada por Roberts, R. y Newton, C. Por lo tanto, se utiliza esta formula para la conversión de todos los valores obtenidos en el ensayo de tenacidad.

**Tabla 11.** Propiedades del acero 2 ¼ Cr 1 Mo

Acero 2 ¼ Cr 1 Mo (ASTM A 387 Gr 22)	
Modulo de Young (GPa)	209,945
Radio de Poisson	0,3
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	9.41116
Expansión térmica (1/°F)	6,2 x 10 <sup>-6</sup>
Esfuerzo de tensión (MPa)	310.264
Esfuerzo de compresión (MPa)	310.264
Esfuerzo ultimo (MPa)	517,1
Tenacidad (MPa m <sup>1/2</sup> )	131.861

Fuente: 2004 ASME boiler & pressure vessel code an international code, table 2a (cont'd) section III, class 1 and section VIII, division 2 design stress intensity values for ferrous materials

**Tabla 12.** Comparación de los datos de CVN y K<sub>IC</sub> en las condiciones del estudio.

Muestra	CVN	K <sub>IC</sub>
Condición nueva	<b>122,00</b>	<b>146,63</b>
Condición nueva (a)	113,00	140,76
Condición nueva (b)	106,00	136,03
Condición nueva (B)	89,00	123,77
Condición nueva (C)	83,00	119,14
Envejecido artificialmente	<b>110,00</b>	<b>126,52</b>
Envejecido Artif. (a)	98,00	119
Envejecido Artif. (b)	96,00	117,7
Envejecido Artif. (B)	94,00	116,39
Envejecido Artif. (C)	90,00	113,72

Fuente: Autor del proyecto.

**4.5.3 Ensayo de Dureza.** Los resultados del ensayo para determinar la dureza de las diferentes muestras ensayadas se muestra en la tabla 13.

**Tabla 13.** Dureza de las muestras en las condiciones hidrogenadas y no hidrogenadas del acero 2 ¼ Cr-1Mo.

<b>Dureza (Brinell)</b>	<b>Promedio</b>
Condición nueva	<b>173</b>
<b>Condición nueva (a)</b>	174
<b>Condición nueva (b)</b>	175
<b>Condición nueva (B)</b>	178
<b>Condición nueva (C)</b>	175
Envejecido artificialmente	<b>128</b>
<b>Envejecido Artif. (a)</b>	129
<b>Envejecido Artif. (b)</b>	130
<b>Envejecido Artif. (B)</b>	130
<b>Envejecido Artif. (C)</b>	132

Fuente: Autor del proyecto

#### 4.6 PLANTEAMIENTO DEL MODELO

Con el desarrollo del modelo teórico se busca determinar el perfil de concentración de hidrógeno considerando las condiciones reales de operación a las que se encuentra sometido el material y la caracterización electroquímica al hidrógeno del acero obtenida en las pruebas realizadas para tal fin.

La concentración de hidrógeno en la superficie del acero cumple con la ley de Sievert's, que se expresa en la ecuación (23). Esta ley permite estimar la cantidad de hidrógeno en la pared del acero conociendo la solubilidad del hidrógeno del acero 2 ¼ Cr 1 Mo y la presión parcial de hidrógeno que se toma igual a la presión de operación del equipo.

$$C = S\sqrt{P} \quad (23)$$

Donde:

$C$  = concentración de hidrógeno en el metal (ppm)

$S$  = solubilidad de hidrógeno en el metal (ppm)

$P$  = presión de hidrógeno (atm)

La etapa posterior a la absorción del hidrógeno en el acero es la difusión, es decir, el transporte de este elemento, normalmente en forma atómica, en el interior del metal. La fuerza motriz para que la difusión ocurra es el gradiente de potencial químico de este elemento en el interior del acero, que matemáticamente es expresada por la primera ley de Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (24)$$

Donde:

$J$ : Flujo de Hidrógeno

$D$ : Coeficiente de difusión o difusividad de hidrógeno

$\frac{\partial C}{\partial x}$ : Gradiente de concentración de hidrogeno en relación a la posición  $x$ .

Sin embargo como el gradiente de concentración es también una función del tiempo y considerando el coeficiente de difusión constante, la ecuación adecuada es la segunda ley de Fick [12].

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (25)$$

La difusión de hidrógeno dentro del acero cumple con los lineamientos establecidos por la segunda ley de Fick descrita por la ecuación (15). Sin embargo, esta no tiene en cuenta el efecto del esfuerzo local ni del campo de

deformaciones producido por el hidrógeno en la red cristalina sobre la difusión de hidrógeno en el acero.

La siguiente ecuación presenta un término adicionado a la tradicional ley de Fick con la finalidad de incluir dentro de esta la alteración general producida por el hidrógeno sobre la red del acero cuando difunde dentro del mismo. El efecto del atrapamiento se incluye en el coeficiente de difusión ya que su valor depende de la densidad de trampas reversibles e irreversibles presentes en el acero.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - \nabla \left( \frac{DC}{R_g T} * V_H \sigma_m \right) \quad (26)$$

*Donde :*

*C = Concentración de hidrógeno en el acero*

*D = Coeficiente de difusión del hidrógeno en la red cristalina del acero*

*V<sub>H</sub> = Volumen molar parcial de hidrógeno atómico*

*σ<sub>m</sub> = Esfuerzo hidrostático*

*T = Temperatura absoluta*

*R<sub>g</sub> = Constante de los gases*

La fuerza impulsora para la difusión de hidrógeno dentro de un sitio que favorece su atrapamiento es inducida por el gradiente de esfuerzos creado por la zona de esfuerzos triaxiales alrededor del sitio, lo cual sugiere que se necesita de un estado de esfuerzos no uniforme para la formación de micro grietas inducidas por hidrógeno. El crecimiento de la grieta ocurre cuando el hidrógeno alcanza una concentración crítica en la zona de máximos esfuerzos.

El hidrógeno que difunde en la red cristalina del acero se puede acumular en sitios atrapadores alrededor de los cuales se incrementa el esfuerzo hidrostático debido a la dilatación de la red. El hidrogeno también se puede acumular en sitios por la deformación plástica de la red cuando es movido por las dislocaciones [38].

Diversos autores utilizando un modelo de difusión representado por desplazamiento debido a la tensión hidrostática y por aprisionamiento generado por la deformación plástica, analizaron la difusión del hidrógeno en hierros y aceros y su aprisionamiento en el área en torno a sitios aprisionadores de hidrógeno. Asumiendo que el hidrógeno difunde a través de los sitios intersticiales normales de la estructura cristalina (Normal Interstitial Lattice Sites - NILS) y que los sitios aprisionadores son llenados por la difusión intersticial. Ese modelo fue usado para estudiar el comportamiento de aceros de alta y baja resistencia, con la inclusión del efecto de la dilatación inducida por el hidrógeno en las leyes constitutivas del material. Posteriormente fue modificado introduciendo en la ecuación de difusión un factor da la tasa de deformación para explicar con precisión el balance del hidrógeno en los NILS y en los aprisionadores [53].

La interacción entre el hidrógeno y el campo de tensiones aplicado proviene de los cambios en el volumen y en los módulos elásticos locales provocados por la introducción del hidrógeno como soluto en el reticulado. Usando la teoría de la elasticidad lineal y el método de los elementos finitos, se calcula el efecto del hidrógeno sobre la energía de interacción entre la estructura del acero y la formación de atmósferas de hidrógeno en ciertas regiones de la red, considerando dos interacciones elásticas [53]: una interacción de primer orden, asociada con el cambio de volumen provocado por la introducción del átomo de hidrógeno en el campo de tensiones de un defecto y una interacción de segundo orden, que resulta del cambio en los módulos elásticos locales causado por el hidrógeno. La energía de interacción de primer orden puede ser expresada por:

$$W_{\text{int}}^1 = -\frac{1}{3} \sigma_{kk} \Delta v \quad (27)$$

$\Delta v$  es el cambio de volumen de la estructura del metal hospedero, que está relacionado con el volumen parcial molar del hidrógeno en solución sólida,  $VH = \Delta v NA$ , donde  $NA$  es el número de Avogadro.  $\sigma_{kk}$  son las tensiones normales. La deformación de la estructura cristalina provocada por el hidrógeno es puramente dilatacional y está dada por:

$$\varepsilon_{ij}^H = \frac{1}{3} e^H \delta_{ij} \quad (28)$$

$\delta_{ij}$  es el delta de Kronecker, y  $H$  es la dilatación local de la estructura provocada por el hidrógeno, dada por [9]:

$$\varepsilon^H = C_L \frac{\Delta v}{\Omega} \quad (29)$$

$\Omega$  es el volumen atómico medio del metal hospedero y  $c_L$  es la concentración de hidrógeno en los NILS. La energía de interacción de segundo orden puede ser expresada por:

$$W_{\text{int}}^2 = \frac{1}{2} (C'_{ijkl} - C_{ijkl}) \varepsilon'_{ij} \varepsilon_{kl}^a v_s \quad (30)$$

$C'_{ijkl}$  y  $C_{ijkl}$  son las constantes elásticas con y sin hidrógeno.  $\varepsilon'_{ij}$  y  $\varepsilon_{ij}$  son las deformaciones provocadas en un elemento de volumen  $v$  después de la introducción del hidrógeno y  $\varepsilon_{kl}$  las deformaciones provocadas por las tensiones externas en ausencia del hidrógeno.

Resulta claro, a partir de lo indicado antes, que uno de los efectos de la interacción de los átomos de hidrógeno con el acero, es el cambio en sus módulos elásticos y en la dilatación de la red cristalina.

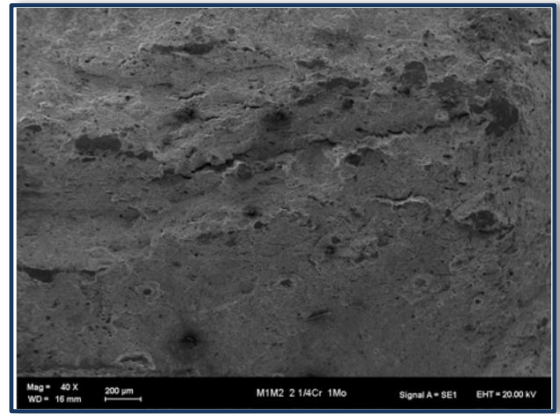
## 4.7 ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO

En las figuras 32 a la 35 se muestra las micrografías de las superficies de fractura, en tracción uniaxial y tenacidad tipo Charpy, del acero 2 ¼ Cr-1Mo en las condiciones nuevo y envejecida artificialmente, respectivamente.

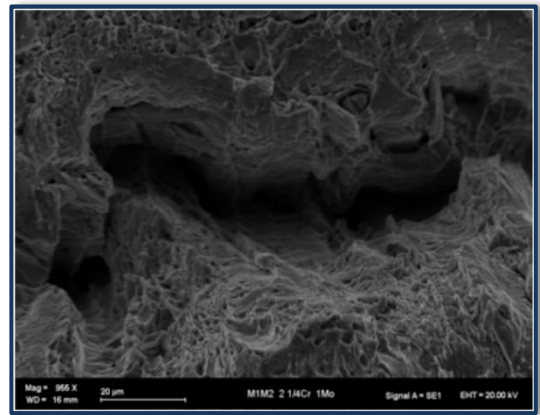
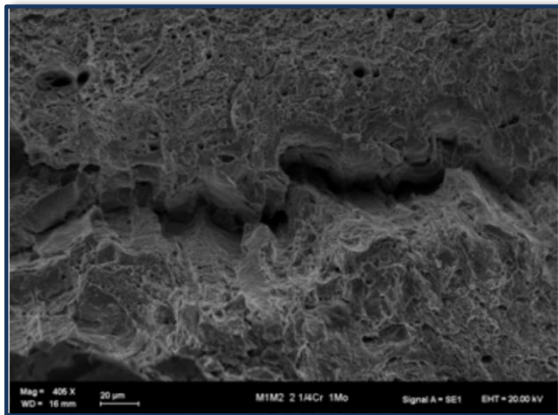
**Figura 36.** Micrografía de muestra de acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva, fracturada en tracción uniaxial.



(a) Aspecto general de la fractura



(b) Fisura región de fractura



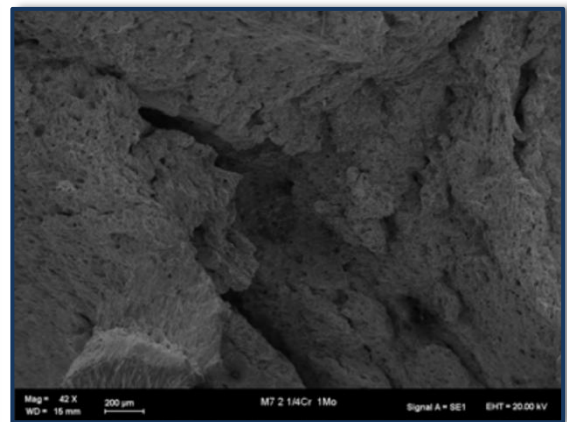
(c) Detalle fisura región de fractura

Fuente: Autor del proyecto. Análisis por SEM.

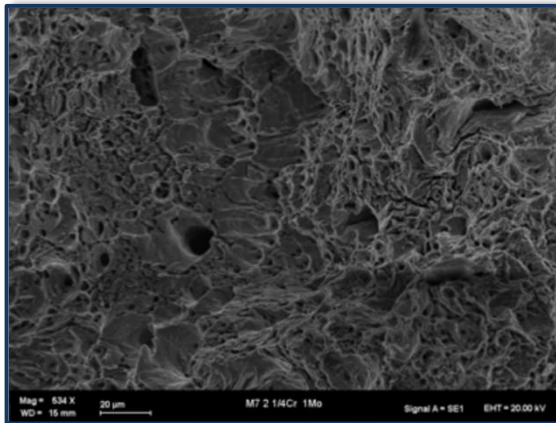
**Figura 37.** Micrografía de muestra de acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva, fracturada en prueba de impacto.



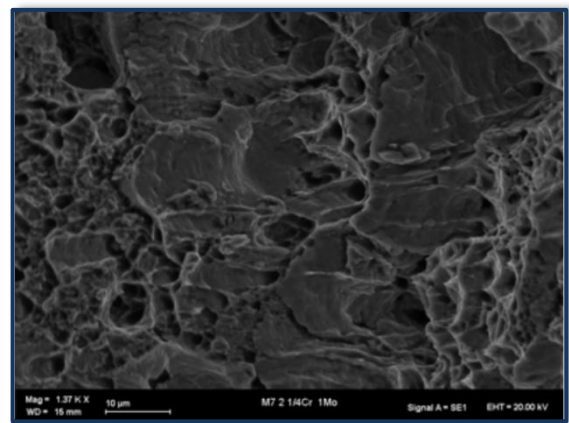
(a) Aspecto general de la fractura



(b) detalle zona de ruptura



(c) presencia de micro cavidades y fisuras.

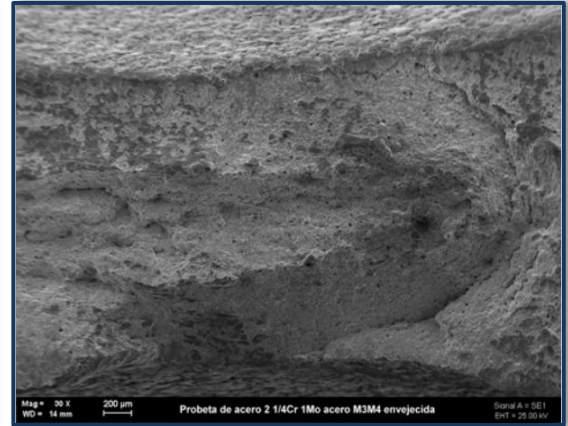


Fuente: Autor del proyecto. Análisis por SEM.

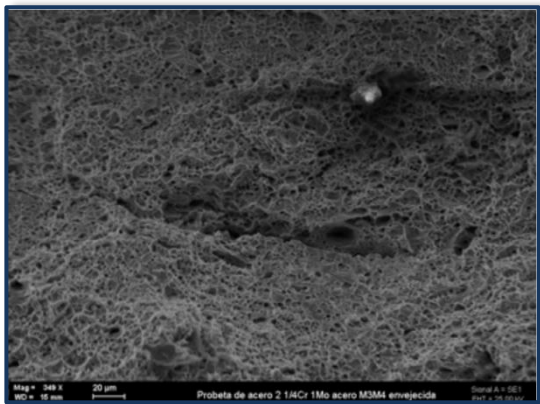
**Figura 38.** Micrografía de muestra de acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición envejecida artificialmente, fracturada en tracción uniaxial.



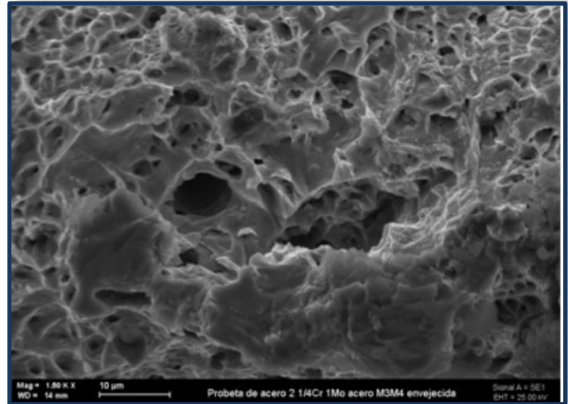
(a) Aspecto general de la fractura



(b) detalle zona de ruptura



(c) Coalescimiento de micro cavidades y presencia de fisuras.

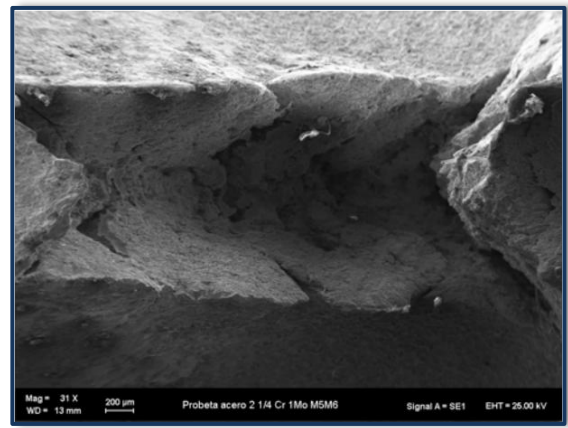


Fuente: Autor del proyecto. Análisis por SEM.

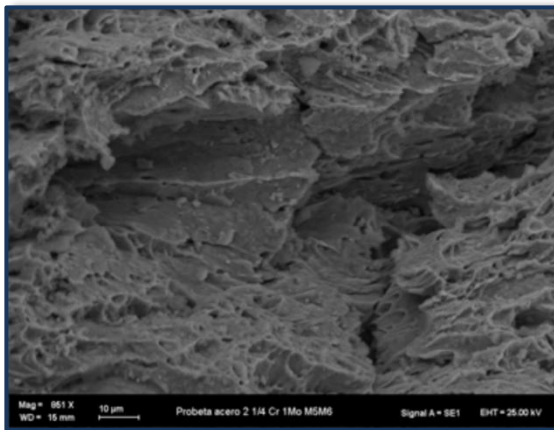
**Figura 39.** Micrografía de muestra de acero 2 ¼ Cr-1Mo en la condición nueva, fracturada en prueba de impacto.



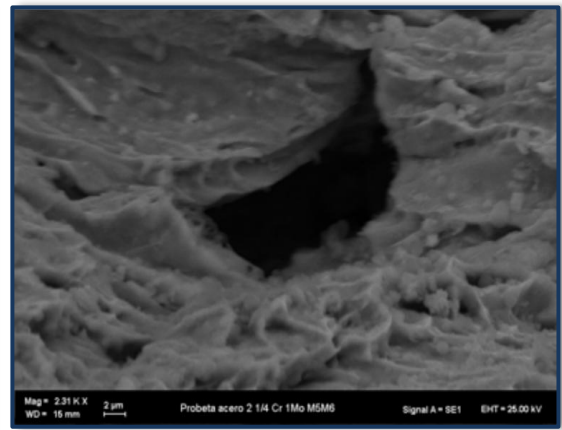
(a) Aspecto general de la fractura



(b) detalle zona de ruptura



(c) Detalles de fisura



Fuente: Autor del proyecto. Análisis por SEM.

En las figura 40 a la 43, se muestran las micrografías de las superficies de fractura, en tracción uniaxial e impacto del acero 2 ¼ Cr-1Mo en las condiciones hidrogenadas.

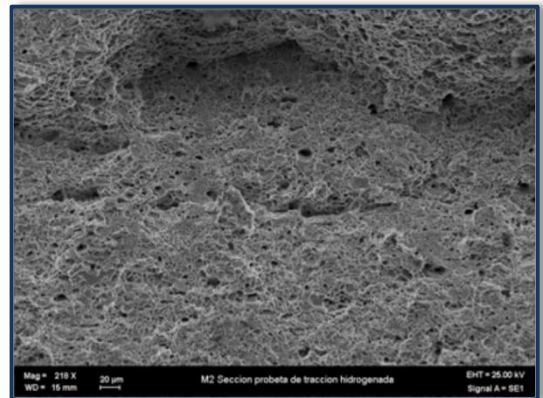
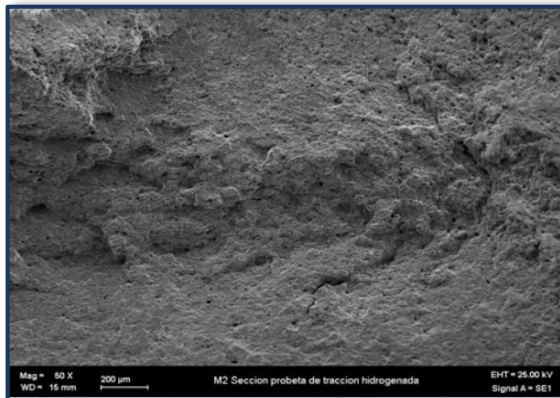
**Figura 40.** Micrografía de muestras tipo B en la condición nueva.



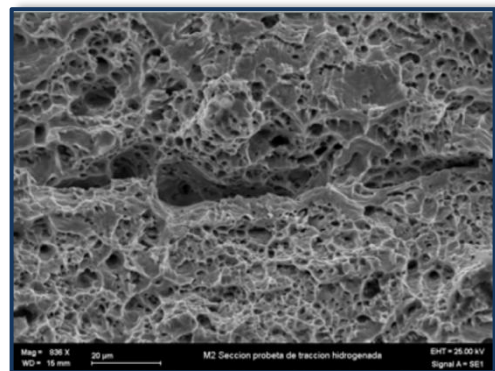
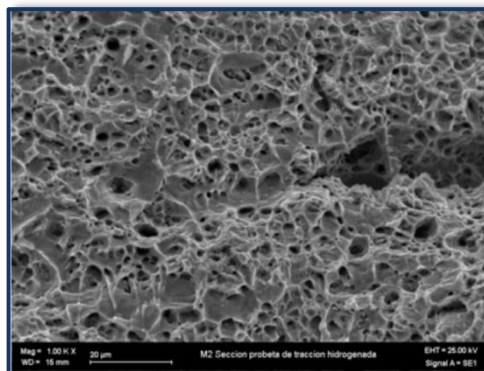
(a) Morfología de falla de la probeta de impacto



(b) morfología de falla de la probeta de tracción



(c) Presencia de fisuras y microvacios



(d) Detalle grieta.

Fuente: Autor del proyecto. Análisis por SEM.

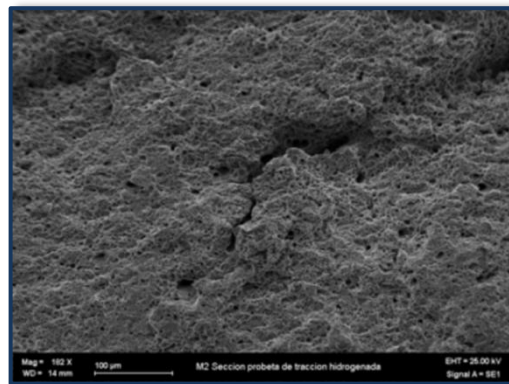
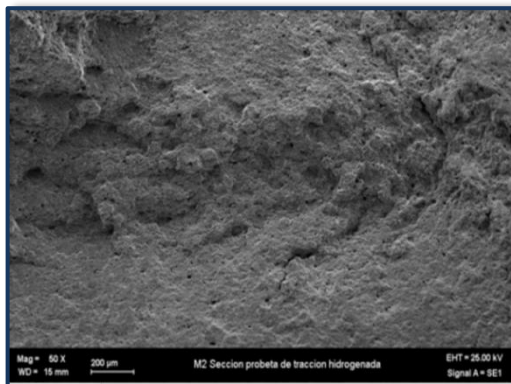
**Figura 41.** Micrografía de muestras tipo C en la condición nueva.



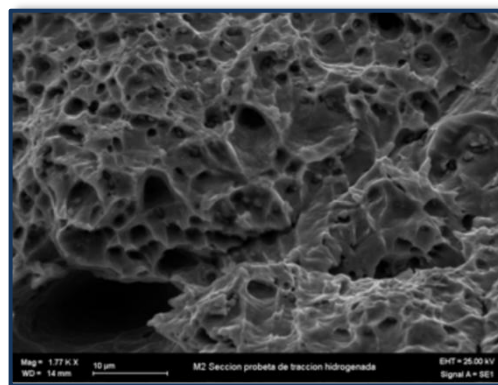
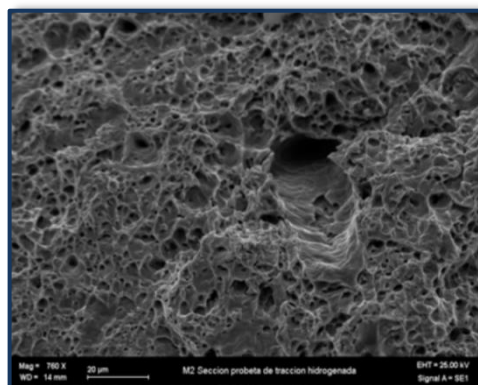
(a) Morfología de falla de la probeta de impacto



(b) morfología de falla de la probeta de tracción



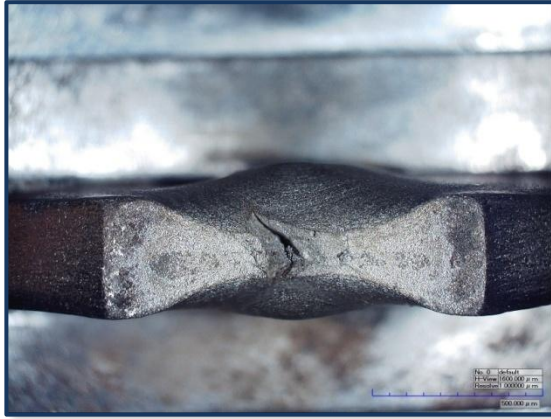
(c) Presencia de fisuras y microvacios



(d) Detalle grieta.

Fuente: Autor del proyecto. Análisis por SEM.

**Figura 42.** Micrografía de muestras tipo B en la condición envejecida artificialmente.



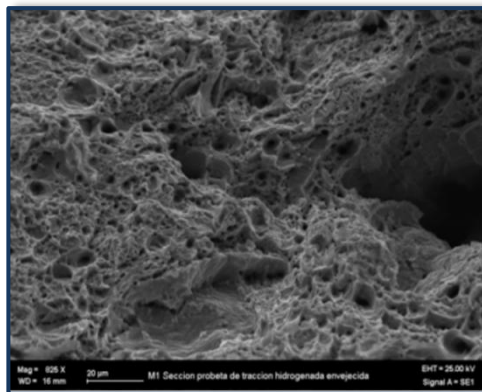
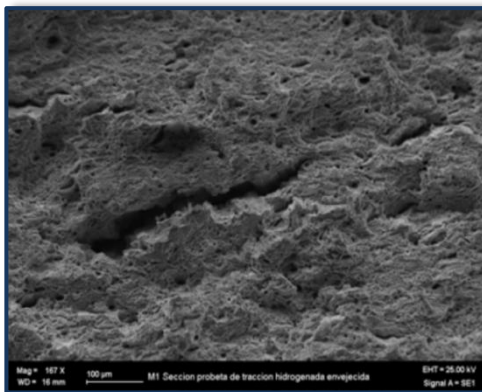
(a) Morfología de falla de la probeta de impacto



(b) morfología de falla de la probeta de tracción



(c) Presencia de fisuras y microvacios



(d) Detalle grieta. Fuente: Autor del proyecto. Análisis por SEM.

**Figura 43.** Micrografía de muestras tipo C en la condición envejecida artificialmente.



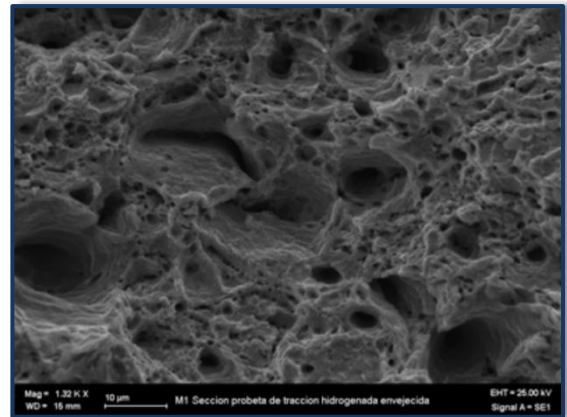
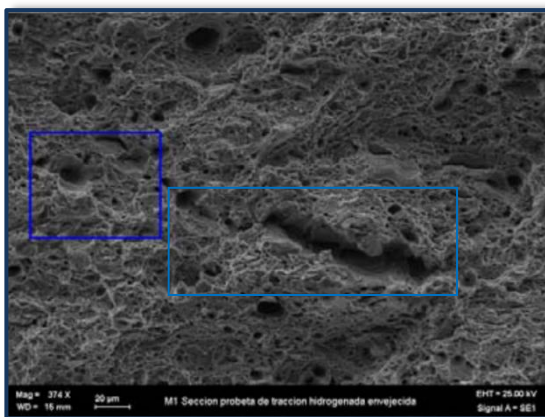
(a) Morfología de falla de la probeta de impacto



(b) morfología de falla de la probeta de tracción



(c) Presencia de fisuras y microvacios



(d) Detalle grieta tipo flake e indicación de microvacío producidos por la presencia de hidrógeno.

Fuente: Autor del proyecto. Análisis por SEM.

## 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

### 5.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

Se observa que los elementos principales encontrados en la muestra están dentro de los rangos indicados por la norma para un acero 2 ¼ Cr 1 Mo. En la norma no se especifican los elementos residuales.

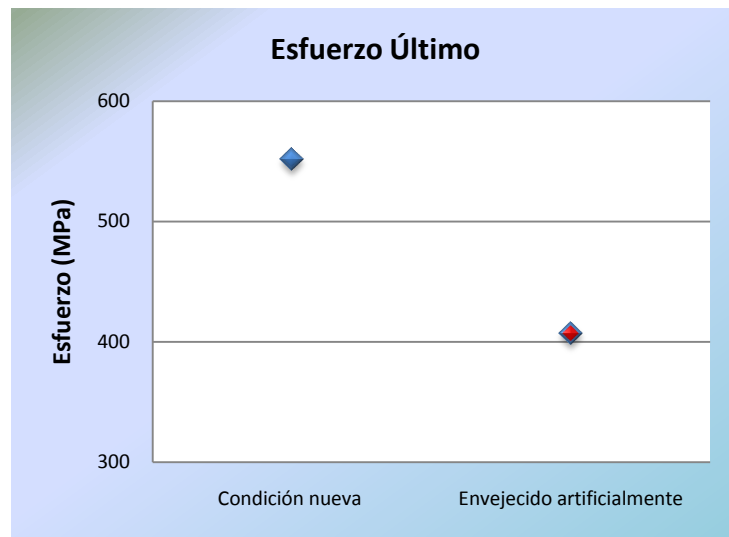
### 5.2 ANÁLISIS METALGRÁFICO

En la condición nueva, cómo es recibido sin carga de hidrógeno, se observan granos ferríticos y perlíticos con algunos carburos finamente dispersos tanto al interior como en los bordes de grano ferrítico. En el análisis del SEM se pudo observar la presencia de inclusiones de óxido y tipo sulfuro de manganeso además de carburos finos y pequeños dispersos en la matriz ferrítica, preferencialmente en el interior de los contornos de grano perlíticos. Se presume que estos son de tipo  $M_2C$  y  $M_7C_3$ , donde M es esencialmente molibdeno, son carburos típicos de muestras no envejecidas, es decir, sin ser expuesta a altas temperaturas por periodo prolongados de tiempo. Normalmente los precipitados de tipo  $M_2C$  aparecen en gran cantidad dentro de los granos, son carburos pequeños y más claros, se presentan en forma de bastones [9].

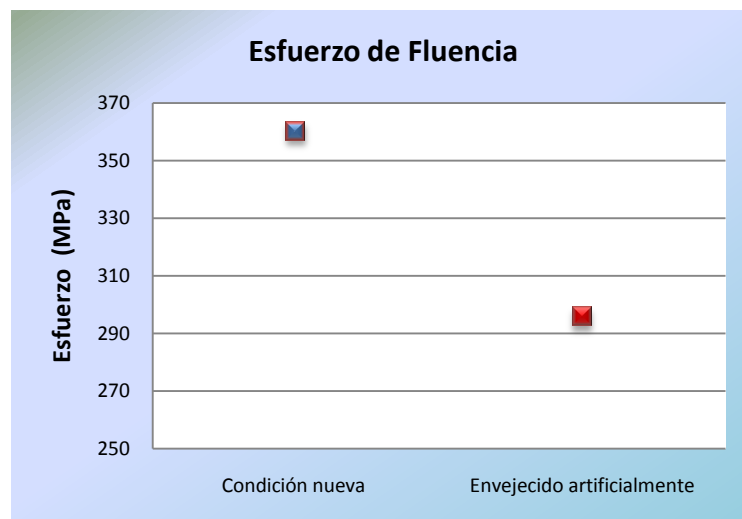
En la condición envejecida artificialmente, también se observan inclusiones de sulfuros y la predominancia de carburos dispersos homogéneamente. Se aprecia un aumento en la precipitación de carburos y la presencia de aglomerados (indicativo de coalescencia), se presume que son de tipo  $M_{23}C_6$  o de tipo  $M_7C_3$  que por lo general se presentan en una coloración más clara y aglomerados [9]. La microestructura en los granos perlíticos ha tenido un cambio morfológico en la cementita laminar observada en estado nuevo, se ha transformado en pequeñas partículas parcialmente esféricas algunas de ellas han precipitado en los bordes

de grano ferrítico. Esta sustitución de las láminas de cementita lleva a la reducción significativa de las propiedades mecánicas como el esfuerzo último, la resistencia mecánica y la tenacidad e incremento en la ductilidad lo que se observa en la figura 44.

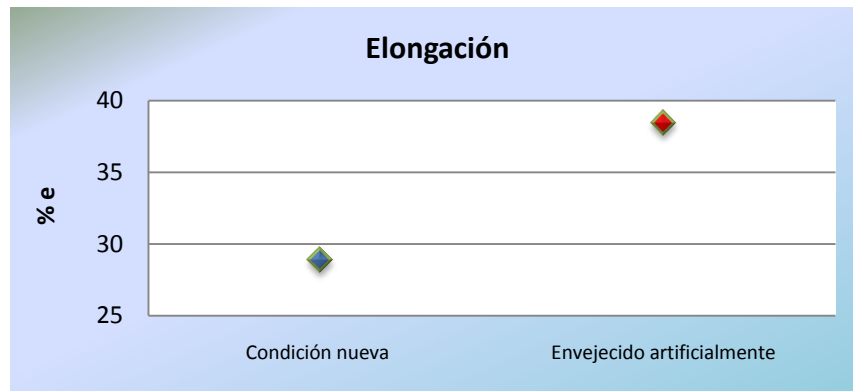
**Figura 44.** Esquemas comparativos de propiedades mecánicas entre condición nueva y envejecida artificialmente.



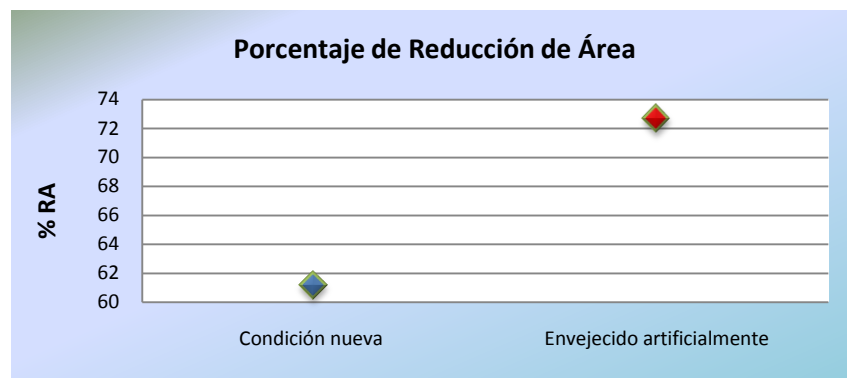
(a)



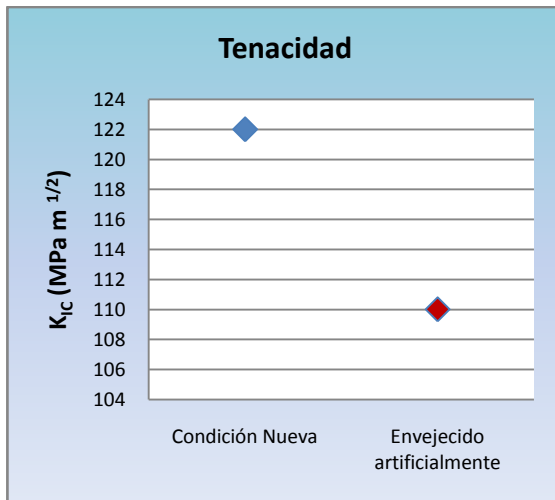
(b)



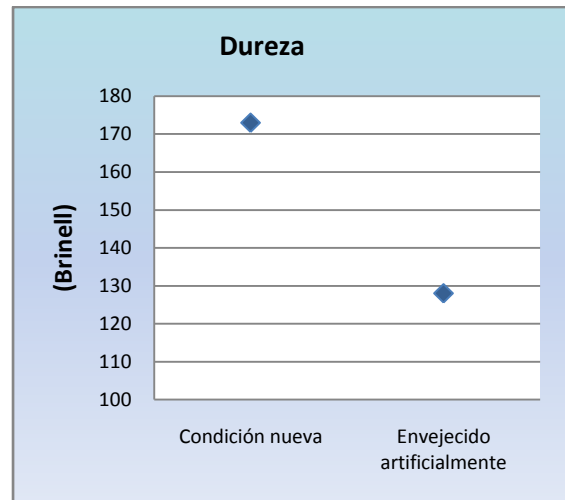
(c)



(d)



(e)



(f)

Fuente: Autor del proyecto.

Se nota que en la condición nueva se presentaron los mayores valores de límite de fluencia y de resistencia. La dispersión de partículas finas y la presencia de un campo elástico de deformación en la matriz debido a la presencia de elementos en solución sólida representan barreras efectivas al movimiento de las dislocaciones [9]. Por otro lado la disminución en el límite de fluencia y en la resistencia mecánica en el acero envejecido artificialmente se debe a la presencia de inclusiones y carburos coalescidos, de mayor estabilidad.

Por otro lado, en presencia de hidrógeno tanto en la condición nueva como la envejecida artificialmente no se observa un cambio significativo en la microestructura comparada con las mismas condiciones sin hidrógeno.

El análisis por SEM permitió observar microvacíos y microfisuras en zonas de alta segregación de carburos e inclusiones, resultando en sitios de mayor concentración de hidrógeno, por lo tanto, mayor probabilidad de ocurrencia de grietas. También se evidencia la presencia de inclusiones que contienen aluminio el cual puede provenir del proceso de fabricación.

Se observa un tamaño de grano constante en las muestras envejecidas artificialmente en relación a la muestra en condición nueva. La presencia de hidrógeno no altera este comportamiento.

La figura 45 permite analizar el efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas. La pérdida de ductilidad es el mayor efecto verificado en las condiciones de hidrogenación. En el caso de la condición envejecida artificialmente e hidrogenada se observa mayor variación en los resultados. La pérdida de ductilidad oscila aproximadamente entre 28 % con respecto al acero hidrogenado y envejecido y alrededor de 14% con respecto al acero nuevo. La condición envejecida presenta mayor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno debido a la gran cantidad de acumulación de hidrógeno en la muestra y

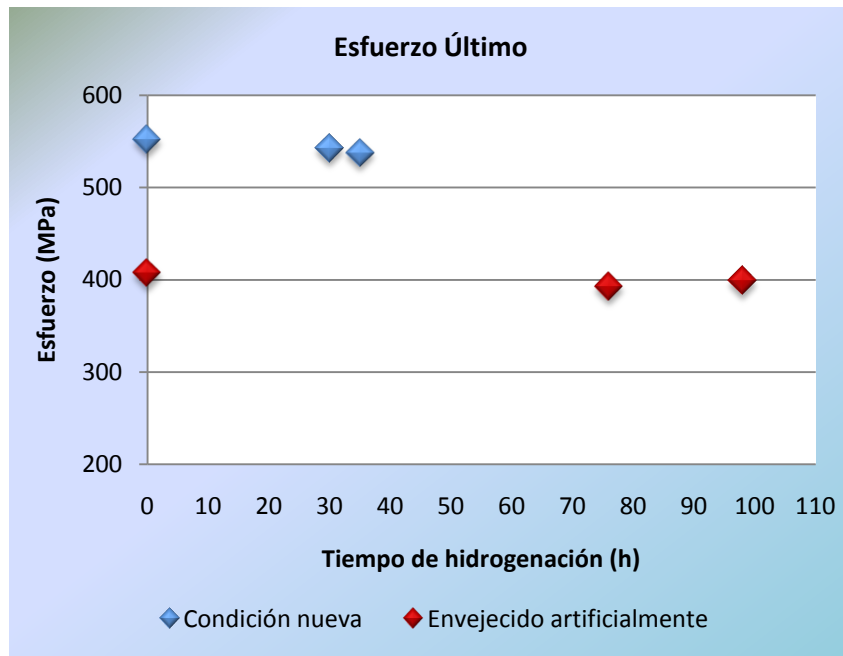
la presencia de inclusiones y de carburos precipitados de forma no homogénea que contribuye a la segregación preferencial de hidrógeno en un grano en relación a otro.

El envejecimiento genera una marcada diferencia en el porcentaje de elongación con respecto al acero en condición cero. Este aumenta con el envejecimiento del material y disminuye progresivamente con la mayor cantidad de hidrógeno en la muestra.

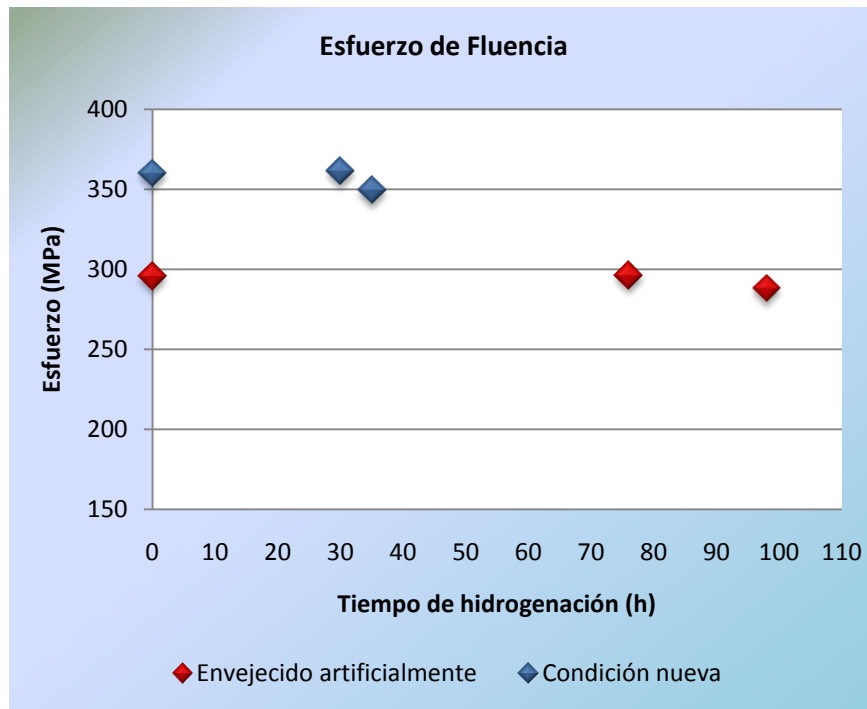
El análisis del porcentaje de reducción de área permite establecer que la ductilidad del acero envejecido artificialmente es mayor que en el acero en condición cero. Esto se explica debido al cambio microestructural del acero en estado envejecido y en especial a la globulización de la perlita que es una característica definida de los aceros 2 ¼ Cr 1 Mo en estado envejecido.

A través de las figura 46 se muestra como la tenacidad disminuye con el aumento del tiempo de hidrogenación, tanto en la condición nueva como en las muestras envejecidas artificialmente. En esta última condición la disminución es mayor debido a los cambios microestructurales del acero en la condición envejecida. Por otro lado, La tasa proporcional de cambio en la dureza es pequeña al comparar el material en condición nueva sin y con hidrógeno, lo mismo sucede con el material envejecido artificialmente. Sin embargo, la tasa de cambio es significativa cuando se compara el material nuevo con el envejecido.

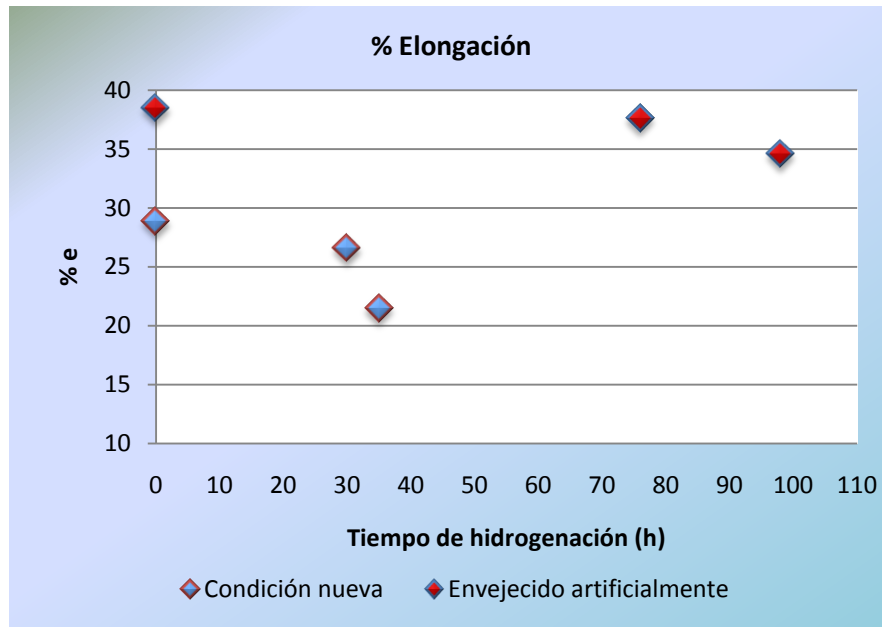
**Figura 45.** Esquemas comparativos de propiedades mecánicas con hidrógeno entre condición nueva y envejecida artificialmente.



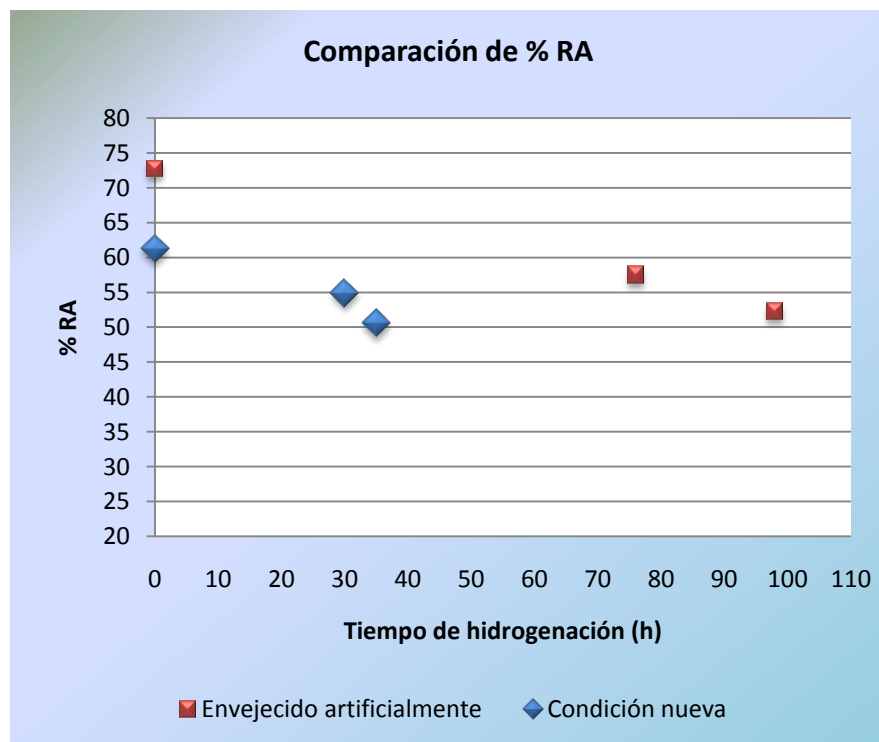
**(a)**



**(b)**

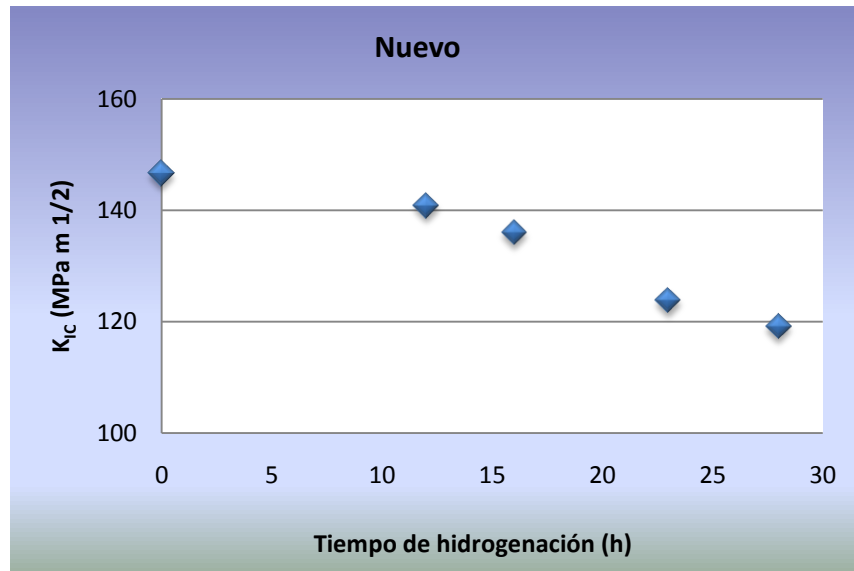


(c)

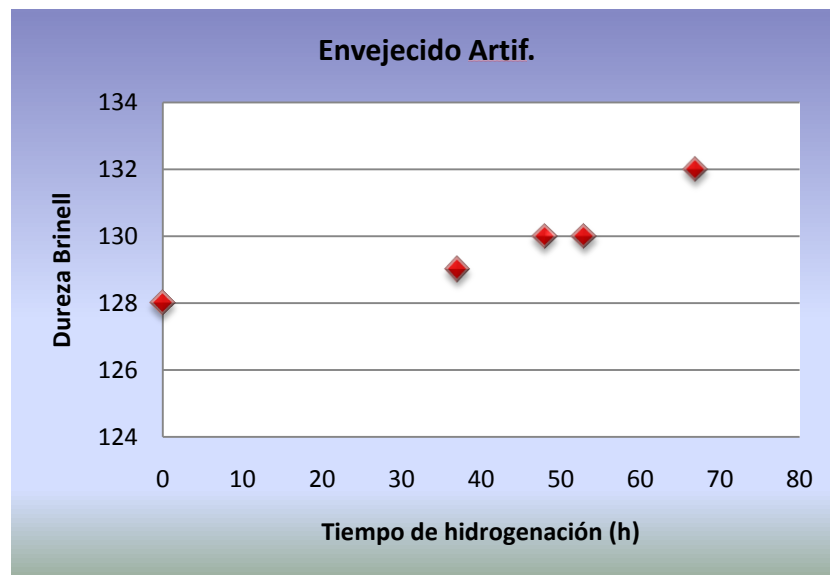


(d) Fuente: Autor del proyecto.

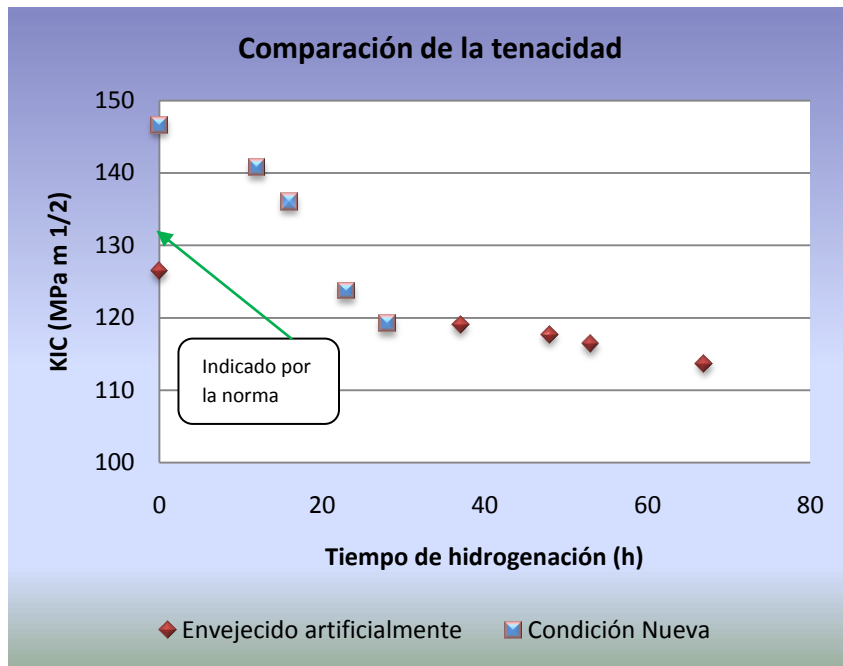
**Figura 46.** Variación de la tenacidad.



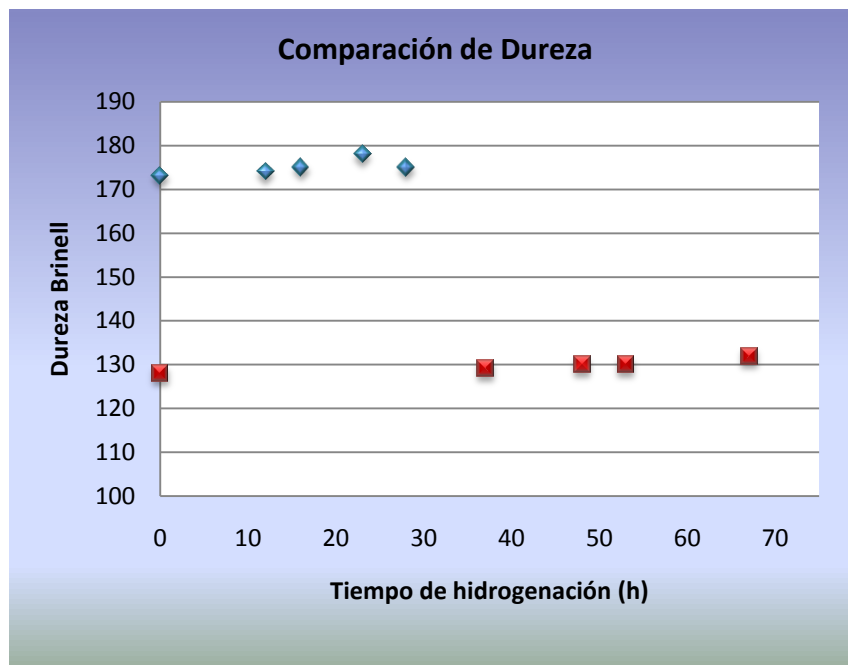
(a) Condición nueva



(b) Condición envejecida artificialmente.



(c) Comparación entre las dos condiciones



(d) Efecto en la dureza

Fuente: Autor del proyecto

## 5.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

**5.3.1 Ensayo de Permeación.** Interpretando el estado transitorio como la etapa durante la cual el hidrógeno se ubica en solución sólida en los sitios tetraédricos, interactúa con los defectos tipo límites de grano y trampas, hasta finalmente saturar la estructura del material; la inclinación o pendiente de la recta tangente a la curva en esta etapa, puede ser considerada como la rapidez o facilidad con que se está llevando a cabo esta interacción / saturación con hidrógeno. Es así como al incrementar el grado de envejecimiento aumenta la interacción entre el hidrógeno y los defectos, los saltos del hidrógeno se dan con menor rapidez y el tiempo de residencia del hidrógeno en posiciones energéticas de las trampas, aumenta debido a la menor movilidad de los átomos de hidrógeno.

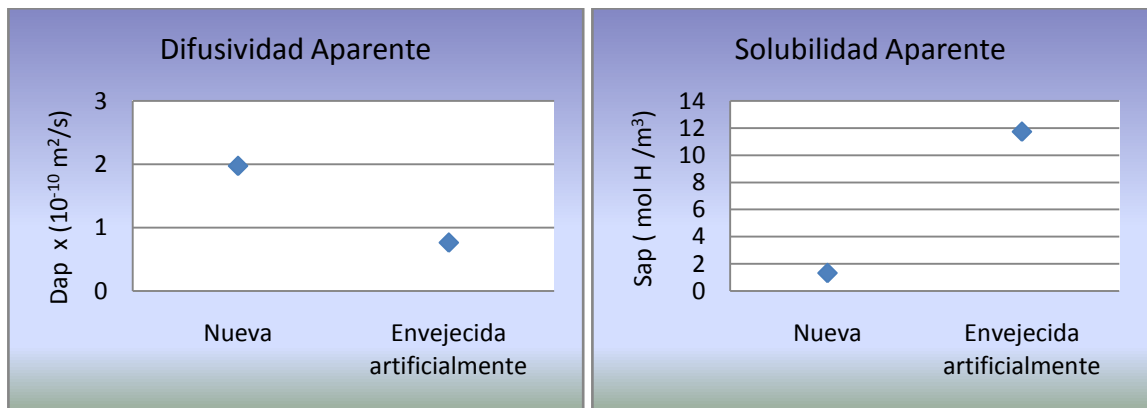
En la figura 47 se muestran los valores de los parámetros de permeación de hidrógeno obtenidos a temperatura ambiente y la comparación de estos respectivamente.

Analizando comparativamente los valores presentados en la tabla 6 y en la figura 47 se observa que el envejecimiento contribuye a la disminución de la difusibilidad. Esto se da debido al coalescimiento y precipitación de carburos capaces de aprisionar mayor cantidad de hidrógeno. Por otra parte, el valor de solubilidad del acero envejecido artificialmente puede ser también atribuido a la presencia de carburos coalescidos, principalmente en los contornos de grano, que son sitios favorables para aprisionar hidrógeno, además, de permitir un aumento del flujo de hidrógeno.

Para la condición nueva la mayor difusibilidad también fue influenciada por el menor tamaño de grano, ya que este actúa como un camino libre para el hidrógeno.

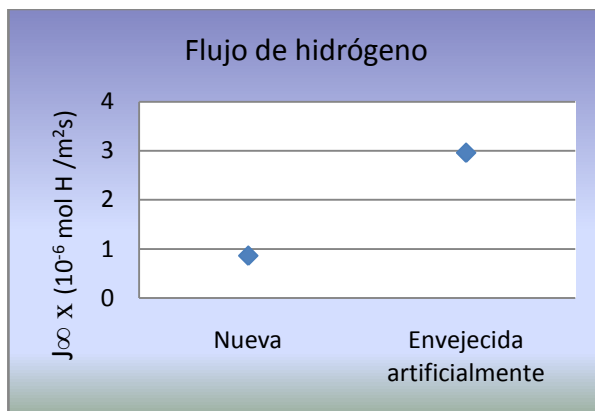
La diferencia entre los parámetros obtenidos indica que con el envejecimiento la difusión disminuye y la solubilidad aumenta, pues durante el envejecimiento ocurre precipitación y coalescencia de carburos resultando en interfaces que son sitios favorables para aprisionar hidrógeno.

**Figura 47.** Comparación de los parámetros de permeación de hidrógeno el acero 2 ¼ Cr-1Mo para las condiciones del estudio.

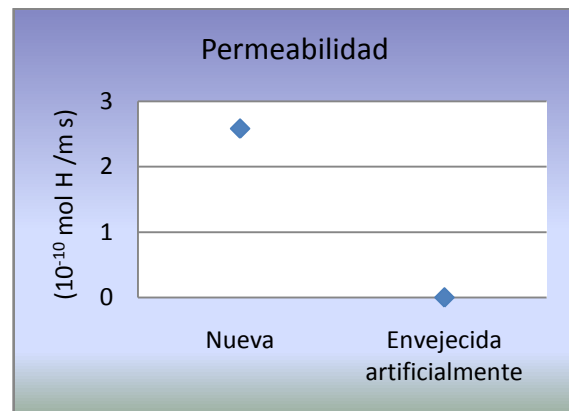


(a)

(b)



(c)



(d)

Fuente: Autor del proyecto.

## 5.4 ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO

Las fractografías obtenidas para la condición nueva y la envejecida artificialmente, sin hidrogenar, permiten observar la presencia de morfologías esencialmente dúctiles. Se observa en las micrografías de menor aumento, la típica fractura cónica, marcada por el adelgazamiento de la probeta en la región de fractura. A mayores aumentos se notan superficies rugosas y formación de micro cavidades, resultado del micro mecanismo de formación de vacíos y coalescencia de los mismos durante el proceso de fractura dúctil.

La morfología de las superficies de fractura en muestras hidrogenadas no corresponde con el aspecto típico de fractura intergranular asociada a la presencia de hidrógeno ya que de acuerdo a los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas se puede analizar que este acero presenta buena resistencia a la fragilización por hidrógeno y aunque se evidencia que este elemento sí afecta al acero ya que hay zonas de cuasi clivaje y la presencia de agrietamiento inducido por la presencia de hidrógeno, no se obtienen superficies de fractura típicamente frágiles.

El análisis de las micrografías de las superficies de fractura, del acero  $2 \frac{1}{4}$  Cr-1 Mo en la condición nueva hidrogenada, muestra la presencia de planos de cuasi clivaje, característica propia de fragilidad. Además, hay presencia de flakes posiblemente formados a partir de la acumulación de hidrógeno en sitios aprisionadores. Entre esas regiones se observa también la presencia de micro cavidades, lo que es una característica dúctil.

Las micrografías de las superficies de fractura, del acero  $2 \frac{1}{4}$  Cr-1Mo en la condición envejecida artificialmente hidrogenada, muestra una morfología de falla característicamente dúctil, semejante a la obtenida en la condición envejecida sin hidrogenar. No obstante, se observa la presencia de grietas paralelas y planos de

clivaje formados a lo largo de toda la superficie. La característica de la fractura sugiere que hubo interacción del hidrógeno con sitios atrapadores como carburos o inclusiones dispuestos en sitios preferenciales provocando la formación de grietas tipo flakes paralelas.

## 5.5 DESARROLLO DEL MODELO

El desarrollo de la ecuación planteada en el modelamiento matemático toma en cuenta valores obtenidos en los ensayos que permiten caracterizar el acero en presencia de hidrógeno así como también en el estudio de esfuerzos realizado al reactor y desarrollado como complemento al presente trabajo [24].

La aplicación del modelo planteado en las condiciones de servicio del material, se basan en el consideraciones siguientes.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - \nabla \left( \frac{DC}{R_g T} * V_H \sigma_m \right)$$

*Donde:*

*C = Concentración de hidrógeno en el acero*

*D = Coeficiente de difusión del hidrógeno en la red cristalina del acero,  $D = 7,2 \times 10^{-9} m^2 / s$*

*$V_H$  = Volumen molar parcial de hidrógeno atómico,  $V_H = 2 \times 10^{-6} m^3 / mol$*

*$\sigma_m$  = Esfuerzo hidrostático,  $\sigma_m = 255 \times 10^6 N / m^2$*

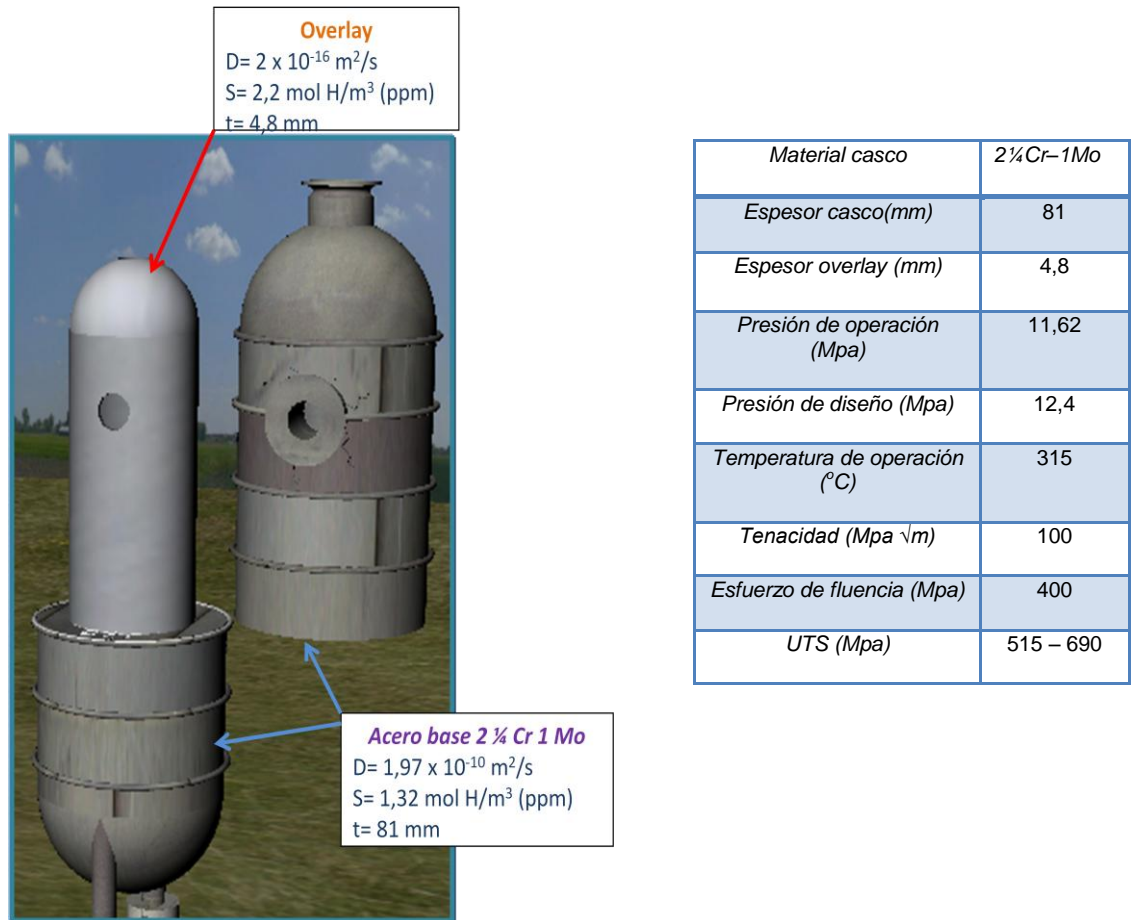
*T = Temperatura absoluta,  $T = 300^\circ K$*

*$R_g$  = Constante de los gases,  $R_g = 8,314 J / mol \text{ } ^\circ K$*

El acero 2 ¼ Cr 1 Mo objeto del presente estudio se encuentra protegido por una capa de acero inoxidable austénico 304 L soldado a este. El conjunto forma parte de la pared de un recipiente de presión. El papel del acero inoxidable (overlay o cladding) es actuar como barrera protectora para el paso del hidrógeno y retener la mayor cantidad para evitar que este difunda a través del acero base

(2 ¼ Cr 1 Mo). La figura 48 presenta un diagrama para la situación e indica las propiedades relevantes de ambos materiales en cuanto al contacto con el hidrógeno.

**Figura 48.** Conjunto overlay- acero base (2 ¼ Cr 1 Mo)



Fuente: Autor del proyecto.

La aplicación de la Ley de sievert´s para el overlay permite determinar un valor de  $C_o = 23,56 \text{ ppm}$ .

$$C_o = S_c \sqrt{P}$$

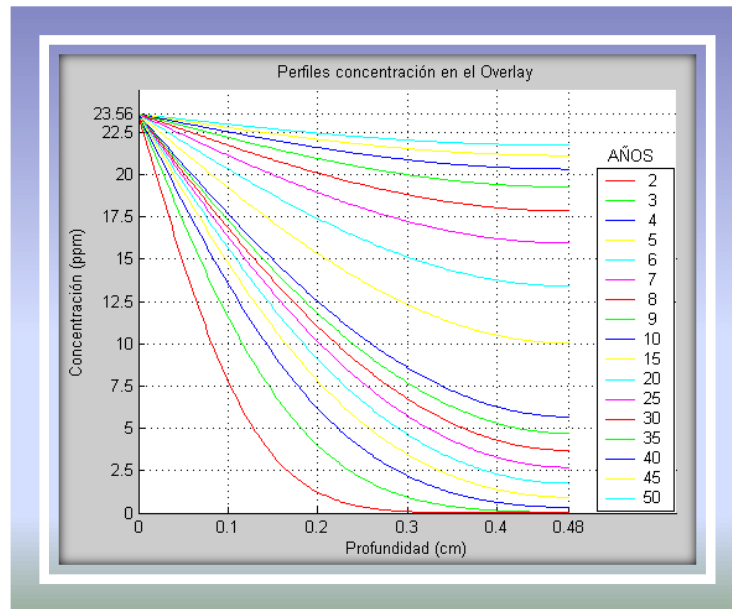
$C_o$  = concentración de hidrógeno en la pared del overlay

$S_c = 2,2 \text{ mol H} / \text{m}^3 \text{ (ppm)}$ , solubilidad de hidrógeno en el overlay

$P = 11,62 \text{ Mpa} = 1685,34 \text{ psi} = 114,68 \text{ atm} = 116,2 \text{ bar}$ , presión de operación

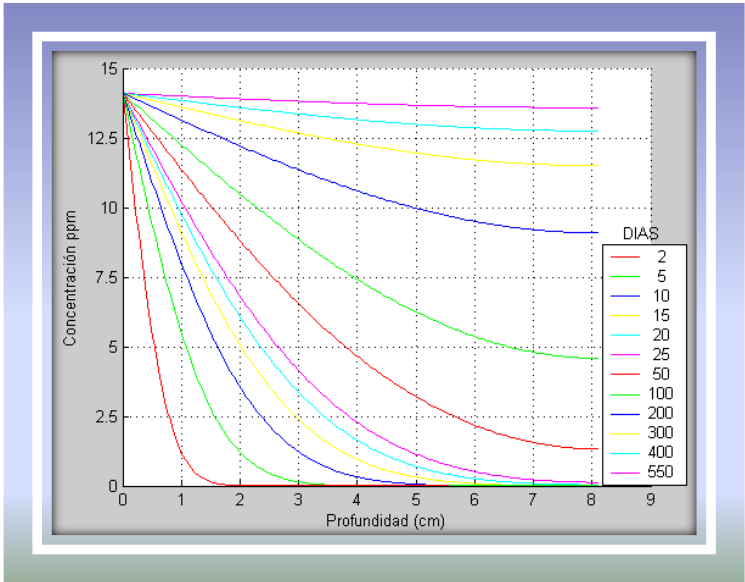
En la figura 49 se muestra la variación de concentración de hidrógeno en el overlay, este material retiene el paso de hidrógeno hasta cierto momento, pero en el instante en el que permite el paso de un alto volumen de hidrógeno las presiones van a tender a igualarse, es decir, la presión de hidrógeno en la interfaz se toma igual a 114,68 atm. De tal manera que al aplicar la ley de Sievert's, se puede encontrar el valor de  $C_1 = 14.13 \text{ ppm}$ . Esta concentración varía dentro del acero de acuerdo a los lineamientos trazados por los modelos anteriormente comentados. Los resultados se presentan en la figura 50 y 51.

**Figura 49.** Perfil de concentración en el overlay

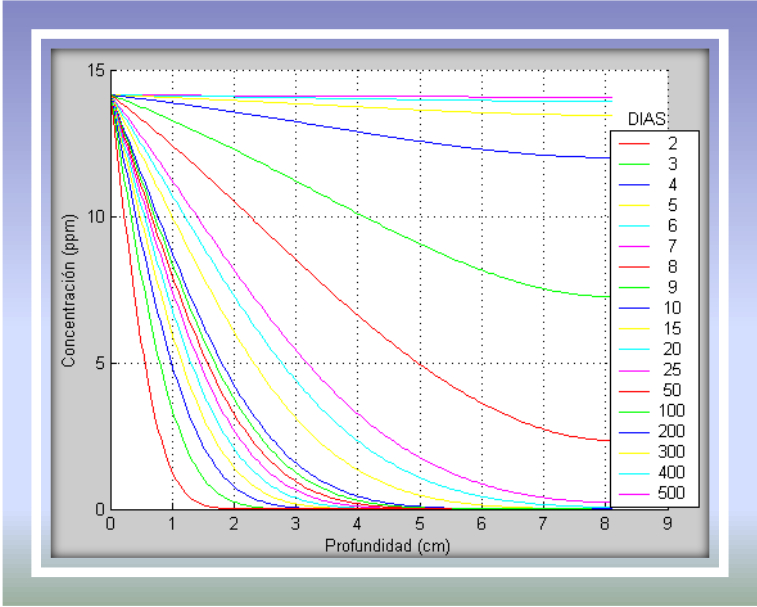


Fuente: Autor del proyecto

**Figura 50.** Perfil de concentración de hidrógeno para el acero 2 ¼ Cr 1 Mo en condición nueva.



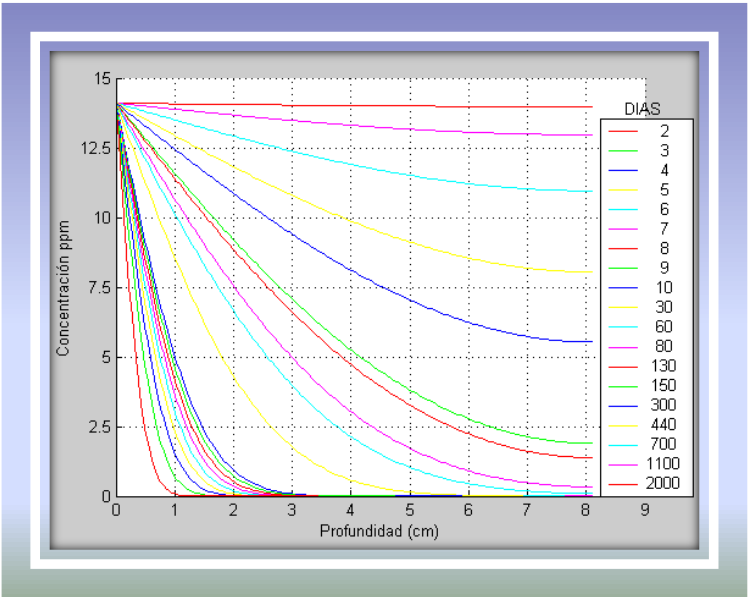
(a) modelado con la segunda ley de Fick



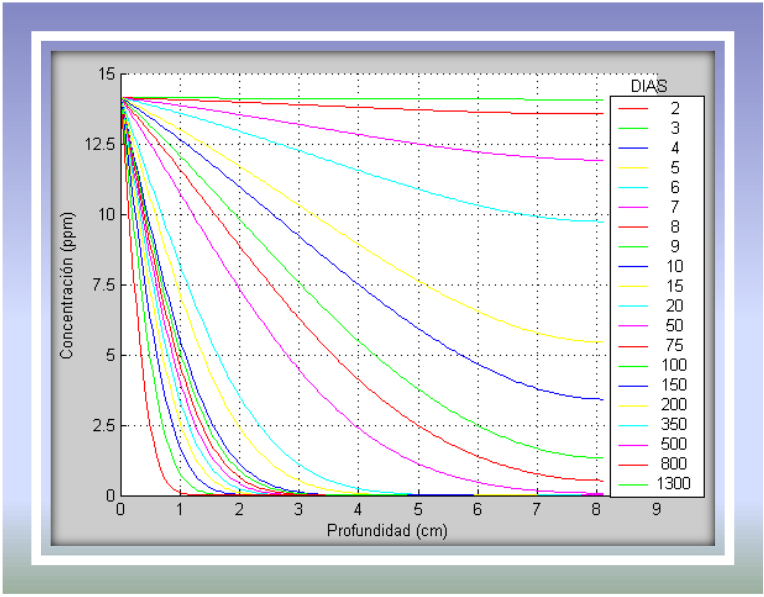
(b) modelado con la segunda ley de Fick modificada.

Fuente: Autor del proyecto, Matlab 2007.

**Figura 51.** Perfil de concentración de hidrógeno para el acero 2 ¼ Cr 1 Mo en condición envejecido artificialmente.



(a) Modelado con la segunda ley de Fick



(b) Modelado con la segunda ley de Fick modificada.

Fuente: Autor del proyecto, Matlab 2007.

## 5.6 EVALUACION DEL ORIGEN DE LAS GRIETAS

El análisis bibliográfico y los resultados obtenidos en el presente estudio permiten inferir la formación de las grietas presentes en el reactor de hidrotreatmento. En la figura 52 se presenta este análisis. Dado que el hidrógeno es un átomo muy pequeño, puede difundir a través del acero base después de permear en el overlay, favorecido por los gradientes térmicos y de concentración de hidrógeno y por los esfuerzos creados debidos a la presión a la que esta sometido el material en las condiciones normales de servicio.

En condiciones térmicas cercanas a la temperatura ambiente los átomos disueltos en solución solida pueden perder movilidad y tienden a acumularse en zonas que favorecen el atrapamiento de hidrógeno como por ejemplo la interfaz carburo - matriz metálica, provocando en el acero alteraciones en las propiedades mecánicas como cambios en la ductilidad y en la tenacidad.

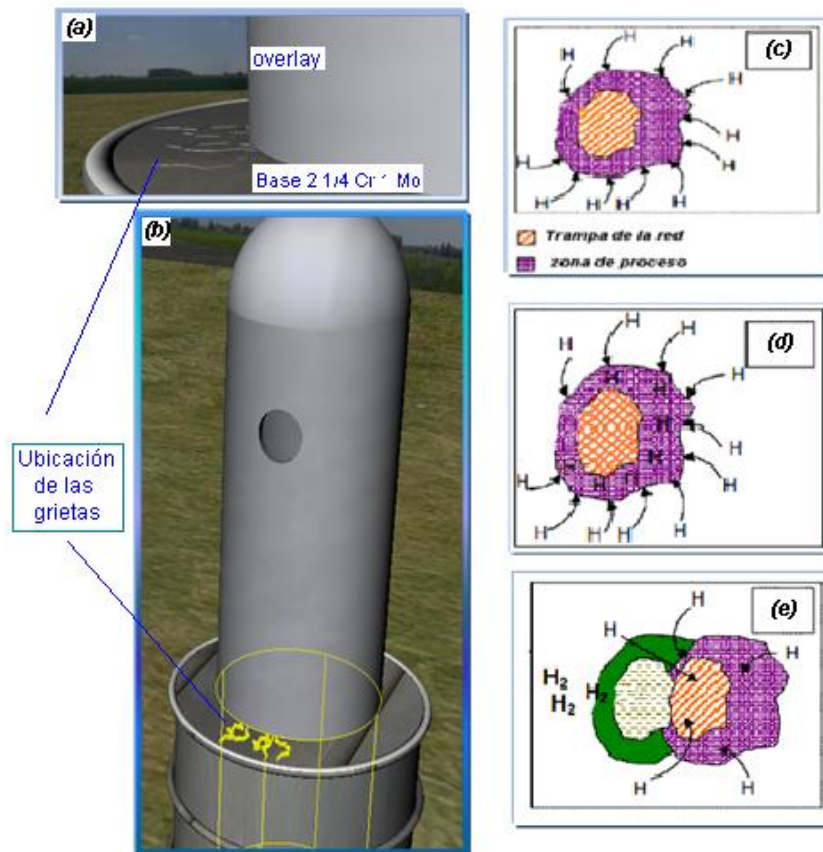
Debido al hidrógeno acumulado y su posible recombinación pueden surgir tensiones internas localizadas en el material, que crecen con el aumento de la concentración de hidrógeno, estas pueden sobrepasar la tensión límite de fluencia del material, induciendo procesos localizados de alta plastificación y provocando deformaciones permanentes debilitando los enlaces atómicos y resultando en una probable creación de microgrieta.

La propagación de la microgrieta es función directa de la difusión de hidrógeno hacia la punta de la grieta generando la reiteración del mecanismo. La mayor difusión es favorecida en las condiciones de arrancada del equipo.

El reactor de hidrotreatmento es un equipo importante en el proceso de refinación de crudo en la industria petrolera. El equipo tiene un importante tiempo en servicio lo que lo hace más susceptible a daños que comprometan su

integridad estructural y vida residual. A fin de poder evaluar estos últimos factores es necesario conocer no solo los parámetros de funcionamiento del equipo sino también las características de los defectos presentes en este. La norma API 579 FFS [3], trata de abarcar los problemas industriales de una manera global; una de las secciones más importantes de la norma es el análisis de equipos y componentes industriales con fisuras o grietas. El procedimiento FFS para evaluación de fisuras es basado en el método FAD, diagrama de evaluación de falla; esta metodología se presenta en la figura 53 y es ampliamente usada y la más aceptada para este tipo de evaluación.

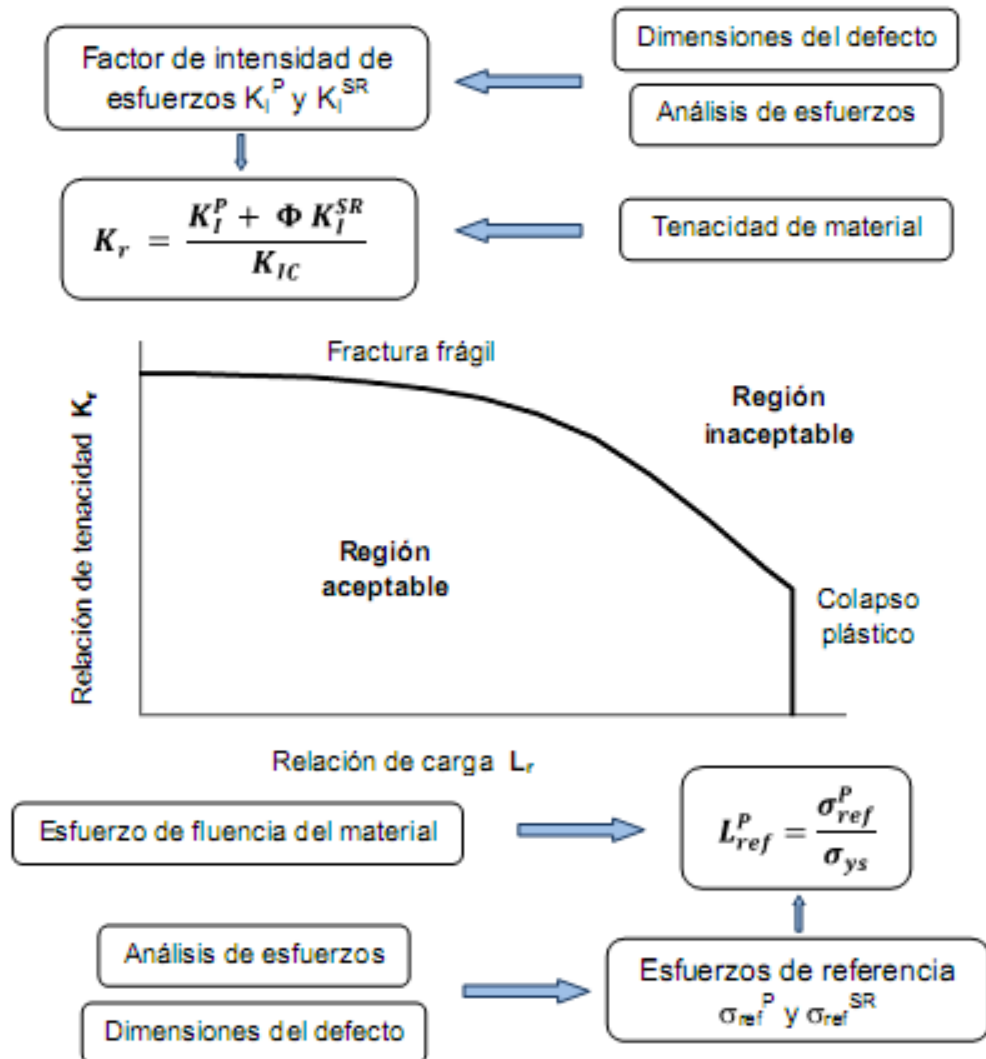
**Figura 52.** Esquema analítico de formación de grietas



(a) Ubicación de las grietas en el equipo (b) Difusión de átomos de hidrógeno hacia sitios atrapadores. (c) Acumulación de átomos de hidrógeno alrededor de estos sitios. (d) formación de microgrieta. (e) formación de grieta. Fuente: Autor del proyecto

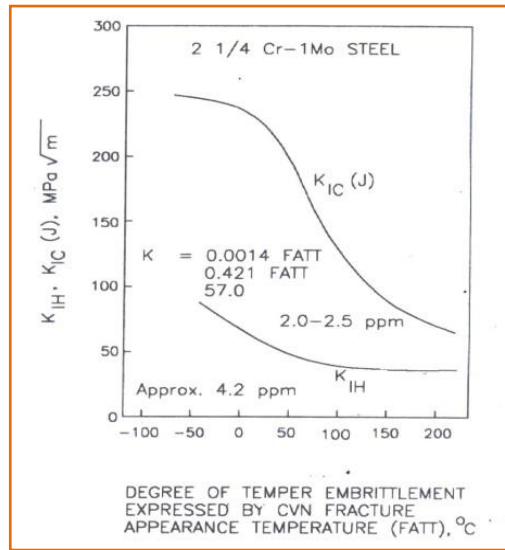
La tenacidad del material es un valor de relevante importancia para realizar el análisis integral del equipo, no es un parámetro tan fácil de calcular; varía de acuerdo a múltiples factores como el trabajo con hidrógeno, presiones y temperaturas severas de operación. Convencionalmente, la manera de obtener este valor es a través de análisis teórico utilizando graficas como la ilustrada en la figura 54.

**Figura 53.** Proceso del diagrama de evaluación de falla



Fuente: Referencia [24]

**Figura 54.** Diagrama tenacidad Vs FATT



*Fuente:* Referencia [61]

La única forma de conocer el valor real de la tenacidad y otras propiedades es con pruebas o ensayos del material. Es así como los resultados obtenidos en la caracterización del material en presencia de hidrógeno como son la difusividad, permeabilidad y solubilidad complementados con los obtenidos en la caracterización química, metalográfica y mecánica del acero en condición hidrogenada y no hidrogenada presentados en este trabajo pueden ser usados conservativamente para la evaluación de criticidad de defectos en el reactor de hidrot ratamiento y eventualmente en otros recipientes a presión sujetos a condiciones de servicio similares y de esta manera cuantificar el efecto que puedan tener las modificaciones estructurales o del proceso sobre la vida útil del reactor.

## 6. CONCLUSIONES

La realización del presente estudio permitió evaluar los factores que favorecen el origen y crecimiento de las grietas presentes.

El estudio permitió conocer los principales fundamentos teóricos de la interacción del hidrógeno con el acero 2 ¼ Cr 1 Mo estableciendo una base conceptual y tecnológica para comprender el comportamiento, características y mecanismos de falla del acero por efectos de este elemento.

Los cálculos numéricos muestran que los efectos del hidrógeno en el comportamiento del material concuerdan con los postulados teóricos, es decir, hay una disminución de la tenacidad y de la ductilidad con el aumento de la concentración de hidrógeno. Sin embargo, La presencia de hidrógeno tanto en el acero en condición nueva como en el envejecido artificialmente no modificó significativamente la resistencia mecánica ni la dureza.

El efecto fragilizante en las propiedades de tracción es el resultado de la asociación y transporte de átomos de hidrógeno por dislocaciones. Los procesos de deformación plástica son alterados cuando hay interacciones entre átomos de hidrógeno y dislocaciones ya que se dificulta el deslizamiento plástico. El hidrógeno, facilita los procesos normales de fractura con deformaciones macroscópicas menores de las esperadas.

Hay un expresivo aumento de la solubilidad de hidrógeno ( $11,72 \text{ mol.H m}^{-3}$ ) cuando son comparadas con la muestra en condición nueva ( $1,32 \text{ mol.H m}^{-3}$ ). Este incremento indica que la condición envejecida absorbe mayor cantidad de hidrógeno que la nueva. Sin embargo, no se presenta un cambio significativo en las propiedades mecánicas del material lo que indica que el acero es resistente a la fragilización por hidrógeno.

Con la presencia de hidrógeno, se notó el cambio en el modo de fractura de dúctil a cuasi clivaje, en función del envejecimiento. La correlación entre las evoluciones de los precipitados con el comportamiento en tracción y permeación mostró que la presencia de los carburos y la interacción de estos con el hidrógeno son los factores responsables por las variaciones en los resultados.

El modelamiento matemático permitió encontrar perfiles de concentración de hidrógeno tanto en el overlay como en el acero base (2 ¼ Cr 1 Mo) teniendo en cuenta las condiciones de operación, las propiedades mecánicas y la caracterización del material en presencia de hidrógeno.

La evaluación de la tenacidad del acero por medio de los ensayos de tracción lenta y CTOD no se desarrolló debido a que el espesor del material disponible no permitió la obtención de las probetas estandarizadas necesarias para la ejecución de estas pruebas.

El presente trabajo permitió evaluar la formación de fisuras encontradas en el reactor de hidrotratamiento objeto de estudio analizando su origen e integrándolas a un concepto metalúrgico y mecánico. Para tal efecto, se estableció un paralelo entre el material base del presente estudio con el acero estructural del equipo.

## 7. RECOMENDACIONES

Efectuar estudios semejantes al desarrollado en este trabajo tomando como referencia material sujeto a daño por hidrogeno. Preferencialmente a partir de muestras envejecidas en servicio.

Realizar pruebas de permeación en el acero 2 ¼ Cr 1Mo envejecido en tiempos diferentes, para posibilitar una correlación de diferentes carburos con los parámetros de permeación.

Efectuar ensayos mecánicos y de impacto en atmosferas de hidrógeno a altas temperaturas, posibilitando analizar la variación de las mismas en las condiciones próximas a la operación.

Simular las condiciones de operación del reactor con ambiente de hidrógeno en alta presión y temperatura de modo que se evalué la posibilidad de ocurrencia de ataque por hidrógeno.

Efectuar otros estudios enfocados a los efectos sinérgicos de la fragilización por revenido y la fragilización por hidrógeno aplicando las técnicas de charpy instrumentado, CTOD y tracción con entalla para avanzar en el conocimiento de este acero.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ADAMS N and W.G Welland, The Practical Application of Fracture Mechanics to Hydrocarbon Reactor Vessels, Fifth International Conference on Pressure Vessels Technology, San Francisco, 1984.
- [2] American Petroleum Institute Publication 571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. First edition, december 2003
- [3] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Energy. Fitness-For-Service API 579-1/ASME FFS-1. SECOND EDITION. Cap. 9. 2007.
- [4] American Petroleum Institute (1998) Publication 941, Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants, Supplement 1. Washington
- [5] ASM, 1990, "Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys", Metals Handbook, v. 1, Metals Park, Ohio
- [6] ASTM G-5 (Reference test method for making potentiostatic and anodic polarization measurements)
- [7] ASTM G 148-97 (Reapproved 2003): Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique
- [8] BASTIEN, P. e AZOU, P. , "Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of Iron and Steel in Simple Tension", Proceedings First World Metallurgical Congress, ASM, Cleveland, Ohio, U.S.A., pp 535-552, 1951.
- [9] BAKER, R.G.; NUTTING, J.; 1959. "The tempering of 2 ¼ Cr-1Mo steel after quenching and normalizing". Journal of Iron and Steel Institute, 192, pp. 257-268 apud ASM METALS HANDBOOK, 1990, ECKSTEIN, 2002.
- [10] BERMUDEZ, Carlos. Estudio de la Influencia de los Atrapadores de Hidrógeno Sobre los Parámetros de Permeación de Hidrógeno en un Acero de Bajo Contenido de Carbono. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2000.
- [11] BEECH, J.; WARRINGTON, D.H., 1966, "M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> to M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> transformation in chromium containing alloys". Journal of Iron and Steel Institute, 204, pp. 460-468 ECKSTEIN, 2002.

- [12] BOLLINGER, E; DURET-THUAL. C; MANOLATOS, P; Influence of microstructure on difusión and trapping of hydrogen in low carbon steel heat affected zones. The material properties council. pp. 390-393. 1993.
- [13] BRANDALEZE Elena y otros. Determinación del hidrógeno atrapado en aceros mediante la técnica de decoración con plata. Instituto Argentino de Siderurgia. 2004.
- [14] CÓRDOBA Robin Javier, ZABALA Luis Eduardo, GUZMÁN Jairo Humberto y GERMÁN Tobacia. Evaluación fitness for service de integridad estructural y vida residual en reactores de hidrotreatmento, Instituto Colombiano del Petróleo. ECOPETROL-ICP.
- [15] ELIAZ, N., SHACHAR, A., TAL, B., ELIEZER, D., "Characteristics of Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking and Tempered Martensite Embrittlement in High-Strength Steels", Engineering Failure Analysis, v. 9, pp.167-184, 2002.
- [16] CARREÑO, J. A. Modelamiento de la difusión de hidrógeno en un acero de bajo contenido de carbono. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2000. pp 150.
- [17] COELHO JR, T. Interacción del hidrógeno con la microestructura del acero. Tesis de Maestría. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil. pp. 104. 1997.
- [18] CRANK, J. The mathematics of diffusion second edition. Oxford University press. Great Britain. pp 44-53, 1975.
- [19] DEVANATHAN, M.A; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proc. Roy. Soc A. Vol. 270. pp 90-102. 1962.
- [20] DIAS DE MORAES, Flavio. Estudio de los efectos de fragilización por el hidrógeno en aceros UNS-G41300 E UNS-531803 a través de ensayos de tracción con baja tasa de deformación en soluciones de tiosulfato de sodio. Tesis de Maestría. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil. pp. 3-21. 1994.
- [21] DOS SANTOS, D.S. Permeación de hidrógeno en aleaciones metálicas amorfas. Tese Doutorado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil. pp. 172. 1996
- [22] ECOPETROL-ICP, "Evaluación teórica de la integridad y vida residual de reactores planta de parafinas GCB", Piedecuesta, Diciembre de 1997.
- [23] FUJITA, F. E., "Theory of Hydrogen Induced Delayed Fracture of Steel", Proceedings Second International Congress on Hydrogen in Metals, 2B10, Paris, Francia, pp. 1-8, junio 1977.
- [24] GUTIERREZ, Margarita. Estudio de la influencia de los esfuerzos secundarios en la propagación de grietas en un reactor de hidrotreatmento envejecido en servicio, Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2010.

- [25] GREEN, T., BRITZ, D., "Kinetics of Deuterium and Hydrogen Evolution Reactions at Palladium in Alkaline Solution", Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 412, pp. 59-66, 1996.
- [26] HERNÁNDEZ Alfredo, NIETO Martín y OLAYO Roberto. Elaboración de unidades de hidrotreatmento para el diesel. Universidad autónoma metropolitana Iztapalapa. 1997.
- [27] HIRTH, John P., R.F Mehl. Effects of Hydrogen on the properties of iron and steel. Metallurgical Transaction, volumen 11A, junio de 1980, pp. 861-890.
- [28] JOHNSON H.H., Metallurgical Transactions, Vol 19A. pp 2371. 1988
- [29] KAZINCZY, F., "A Theory of Hydrogen Embrittlement, Journal of the Iron and Steel Institute", pp. 85-92, mayo, 1954.
- [30] LEE, J.-Y. e LEE, S. M., "Hydrogen Trapping Phenomena In Metals With B.C.C. and F.C.C. Crystal Structures By The Desorption Thermal Analysis Technique", Surface and Coatings Technology, v.28 , pp. 301 – 314, 1986.
- [31] LEE, S.-M. e LEE, J.-Y., "The Trapping and Transport Phenomena of Hydrogen in Nickel", Metallurgical Transactions A, v. 17A, pp. 181-187, 1986.
- [32] LOSCH, W., "A New Model of Grain Boundary Failure in Temper Embrittled Steel", Acta Met., v. 27, pp. 1885-1892, 1979.
- [33] LUKITO, H. e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., "Susceptibility of Medium-Strength Steels to Hydrogen-Induced Cracking", Corrosion Science, v. 39, pp. 2151-2169, 1997
- [34] LOUTHAN, JR., CASKEY, M. R., DONOVAN, J. A., RAWL, D. E. "Hydrogen Embrittlement of Metals", Mater. Science Eng., v. 10, pp. 357-368, 1972.
- [35] LUPPO, M.; OVEJERO J. Application of the hydrogen permeation Method to the Study of Carbide Precipitation Kinetics in Low-carbon Martensite. Materials Characterization. 40:189-196. 1998.
- [36] Mc NABBB, A and FOSTER, P.K. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. Trans. TMS-AIME, Vol 227, pp619-627. 1963
- [37] MENDEZ, C. YEPEZ, O VERA, J. CALLAROTTI, R. Relación entre el flujo de hidrógeno y la velocidad de corrosión interna del acero API I 80 en presencia de H<sub>2</sub>S. Publicación interna PDVSA INTEVEP. 1998.
- [38] MIRANDA, P.E.V. Editores, Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia, Editora Didática e Científica Ltda, Rio de Janeiro, 1994.

- [39] OLAYA, Jairo. Efecto de la Temperatura de Solución Hidrogenante y del Espesor de la Muestra Sobre los Parámetros de Permeación de Hidrógeno en un Acero de Bajo Carbono. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2000.
- [40] ORIANI, R. A., "A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*", v. 76, pp. 848-857, 1972.
- [41] PARVATHAVARTHINI N, SAROJA S, DAYAL R.K. Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9% Cr – 1% Mo ferritic steel. *Journal of nuclear*. Vol 264 pp 35-47. 1999.
- [42] PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S., "Studies on Hydrogen Permeability of 2.25 % Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure", *Journal of Nuclear Materials*, 288 (2-3), pp. 187 – 196, 2001.
- [43] PETCH, N. J. and STABLES, P., "Delayed Fracture of Metals under Static Load", *Nature*, v. 169, pp. 842-843, 1952.
- [44] PRESSOURE, G.M. Trap theory of hydrogen embrittlement. *Acta metallurgica*. Vol 28, pp 895-911. 1980.
- [45] PRESSOURE, G.M; and BERNSTEIN, I.M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. *Metallurgical transactions A*. Vol 3, No 2, pp 1571-80. 1980.
- [46] PRESSOURE, G.M. A clasification of hydrogen traps in steel. *Metallurgical transactions A*. Vol 10, pp 1571-3. 1979.
- [47] PRONSATO, M. E., BRIZUELA, G., JUAN, A., "The Electronic Structure and Location of H Pairs in bcc Fe Edge Dislocation", *Applied Surface Science*, v. 173, pp. 378 – 379, 2001
- [48] POUND, B. G., "Hydrogen Trapping In Work-Hardened Alloys", *Acta Metallurgical Materials*, v. 39, n. 9, pp. 2099-2105, 1991.
- [49] RODRIGUES, J.A, MIRANDA, P.E.V. *Gases em Metais e Ligas: Fundamentos e Aplicações na Engenharia*. Editora Didactica e Cientifica,. Rio de Janeiro, Brasil. pp 481. 1994.
- [50] SHAW W. J. D. BIZON A, LEBLANC T. Parameters affecting alectrochemical hydrogen permeation measurements. *Corrosion* 98. Paper No 392. pp392/1-392/13. Houston, Texas: Nace Internacional, 1998.
- [51] SHIN, I.O and BYRNE, J. G. Study of hydrogen embrittlement in 4340 steel; Mechanical aspectas, *Materials Science Engineering*. Vol 123. pp 169-180. 1990.

- [52] SMITH, E., NUTTING, J., 1957, "The tempering of low alloy creep resistance steels containing chromium, molybdenum, and vanadium", *Journal of Iron and Steel Institute*, 187, pp. 314-329.
- [53] TALHA, A., SOFRONIS, P., "A Micromechanics Approach to the Study of Hydrogen Transport and Embrittlement", *Engineering Fracture Mechanics*, v. 68, pp. 803-837, 2001.
- [54] TIWARI, G. P., BOSE, A., CHAKRAVARTTY, J. K., WADEKAR, S. L., TOTLANI, M. K., ARYA, R. N., FOTEDAR, R. K., "A Study of Internal Hydrogen Embrittlement of Steels", *Materials Science and Engineering*, v. A286, pp. 269-281, 2000.
- [55] TORIBIO, J. e KHARIN, V., "K-dominance Condition in Hydrogen Assisted Cracking: The Role of the Far Field", *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, v. 20, n. 5, pp. 729-745, 1997.
- [56] TORIBIO, J. e KHARIN, V., "The Effect of History on Hydrogen Assisted Cracking: 1. Coupling of Hydrogenation and Crack Growth", *International Journal of Fracture*, v. 88, pp. 233-245, 1997.
- [57] TORIBIO, J. e KHARIN, V., "The Effect of History on Hydrogen Assisted Cracking: 2. A Revision of K-dominance", *International Journal of Fracture*", v. 88, pp. 247-258, 1997.
- [58] TROIANO, A.R. *Trans. ASM*, Vol 52 pp. 55. 1960
- [59] TROIANO, A. R., "The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals", *Trans. AIME*, v. 52, pp. 54-80, 1960.
- [60] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B. e FERRIS, D. H., "Modelling of Thermal Desorption of Hydrogen from Metals", *Materials Science and Engineering*, v. A 238, pp. 317-328, 1997.
- [61] WATANABE J. Prevention of fracture in pressure vessels for high temperature hydrogen application, in fracture prevention in energy and transport systems. I. Le May and S.N. Monteiro, eds, EMAS, 1984, pp 71-89
- [62] ZAMPORIO M.A., Revestimentos superficiais em aço para limitar a contaminação por hidrogênio. Tese Doutorado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil. pp.191. 1995.
- [63] ZAMPORIO M.A., Fassini F.D. y P.E.V. de Miranda, Designo of Ion Implanted Hydrogen Contamination Layers for Steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol 70. pp 203-209. 1995.
- [64] ZAPFFE, C. A. e SIMS, C. E., "Hydrogen Embrittlement, Internal Stresses and Defects in Steel", *Trans. AIME*, v. 145, pp. 225-261, 1941.