

**ESTUDIO DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN UN ACERO ASTM A
283 GRADO C APLICANDO CARGAMENTO CATÓDICO**

**LIDA PATRICIA BECERRA SALAMANCA
LADY JOHANA FORERO MORENO**

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

2010

**ESTUDIO DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN UN ACERO ASTM
A283 GRADO C APLICANDO CARGAMENTO CATÓDICO**

**LIDA PATRICIA BECERRA SALAMANCA
LADY JOHANA FORERO MORENO**

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

DIRECTOR: MSc. IVÀN URIBE PÉREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FALCULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO –QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2010

A Dios por ser la luz en mi camino cuando todas las luces se apagaban.

A mi familia pero especialmente a mi Mamá por sus consejos, su incansable amor, comprensión, por apoyarme en cada momento de mi vida y ser el eje incondicional de mi vida.

A la Señora Amelia Pérez y a toda su familia; a ella por ser la maestra que enseña amablemente y con respeto basándose en los principios; lo más importante para llegar a cumplir todas las metas de la vida. Ella que con amor y dedicación y su mano amiga e incondicional, llena de generosidad me acompañó en esta etapa importante de mi vida.

A Miriam y su familia quienes se convirtieron en mi familia adoptiva; me apoyaron y vivieron de cerca todas mis alegrías y tristezas y las compartieron como si fueran propias; porque a parte de ser mi amiga se convirtió en una Mamá adoptiva que con sus sabios consejos siempre me alentaba a seguir adelante.

A mi compañera y amiga de proyecto por no abandonar nunca el proyecto a pesar de tantos obstáculos.

Lida Patricia Becerra Salamanca

A Dios por ser mi amparo y fortaleza en los momentos que senti desfallecer, por haberme brindado inteligencia, salud y valentia para conseguir mis objetivos.

A mis padres Inés y Camilo, por su incasable apoyo durante todas las etapas importantes de mi vida.

A mis hermanas, Sandra y Diana, mi sobrina Valentina, por su apoyo, cariño y compañía.

A mi compañera y amiga de proyecto con la que compartí en el transcurso de este proyecto triunfos y alegrías

Lady Johana Forero Moreno

AGRADECIMIENTOS

A Dios por acompañarnos siempre y por ayudarnos a levantar siempre que se nos presentaba un obstáculo en la consecución de este proyecto.

MSc. Iván Uribe Pérez, Director de este proyecto, por su amistad, paciencia, comprensión y sobre todo por transmitirnos sus conocimientos y experiencias vividas.

Al Ing. Aldrin Velosa Pacheco, estudiante de Maestría en Ingeniería Metalúrgica, por su aporte y ayuda en la obtención de algunos de los recursos necesarios para la realización de este proyecto.

A Ambrosio Carrillo, Técnico del Laboratorio de Corrosión de la UIS, quien nos colaboro en el desarrollo de todo este proyecto brindándonos su amistad, confianza y respaldo. A Fermín Gómez y José Domingo Técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por su valiosa colaboración.

A Jaime, Técnico de Ingeniería Civil por su ayuda desinteresada y orientación en el desarrollo de las pruebas de tensión de este trabajo.

Al Ingeniero Jaime Becerra de Quirúrgicos Especializados por su ayuda oportuna en la fabricación de las probetas requeridas para los ensayos.

A Industrias Tanuzi S.A. por permitirnos la realización de algunas pruebas necesarias en el desarrollo de este trabajo.

Al Grupo de Investigación en Corrosión GIC de la Universidad Industrial de Santander, por los recursos físicos aportados.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	18
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. FUNDAMENTACIÓN TEORICA	21
2.1 COMPORTAMIENTO DEL HIDRÓGENO EN LOS METALES.....	21
2.2 LOCALIZACIÓN DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS	22
2.2.1 Trampas Reversibles	22
2.2.2 Trampas Irreversibles.....	22
2.3 SOLUBILIDAD DEL HIDRÓGENO EN LOS METALES	22
2.4 GENERACIÓN Y EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO	23
2.5 DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL ACERO	25
2.6 AMPOLLAMIENTO POR HIDRÓGENO (HYDROGEN BLISTERING)	26
2.7 AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HYDROGEN INDUCED CRACKING, HIC).....	27
2.7.1 Mecanismo de formación de HIC	27
2.8 FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	30
2.8.1 Mecanismos de fragilización por hidrógeno	31
2.9 INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN LA CORROSION BAJO TENSION	33
2.10 CARGAMENTO CATÓDICO	33
2.11 ENSAYO DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO	34
3.11.1 Parámetros de permeación de hidrógeno	38
3.12 Ensayo de corrosión bajo esfuerzos	39

3.13 Ensayo de tensión.....	40
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	42
3.2 MATERIALES.....	43
3.2.1 Caracterización del Material	43
3.2.1.1 Composición Química (% En peso).....	43
3.2.1.2 Metalografía	43
3.2.1.3 Ensayos de dureza.....	44
3.2.2 Evaluación de las muestras de estudio.....	44
3.2.2.1 Análisis de la cinética de la permeación de hidrógeno	44
3.2.2.2 Muestras de ensayo cilíndricas para pruebas de corrosión bajo esfuerzos.....	45
3.2.2.3 Muestras de ensayo cilíndricas para pruebas de tensión	46
3.3 EQUIPOS EMPLEADOS	46
3.3.1 Durómetros	46
3.3.1.1 Durómetro de pedestal.....	46
3.3.1.2 Estereoscopio.....	47
3.3.1.3 Microscopio metalográfico.....	48
3.4 ENSAYOS	49
3.4.1 Ensayo de corrosión bajo esfuerzos	49
3.4.2 Ensayo de tensión.....	51
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	53
5.1.2. PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO	54
5.2. CORROSION BAJO ESFUERZOS	56
5.2.1 Caracterización de las grietas.....	58
5.3 PRUEBAS DE TENSION CON CARGAMENTO CATÓDICO	62

CONCLUSIONES.....	66
BIBLIOGRAFIA	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la evolución de hidrógeno	25
Figura 2. Morfología “Stepwise cracking”	28
Figura 3. Representación esquemática del proceso de formación de grietas.....	29
Figura 4. Esquema general para las muestras con cargamento catódico	34
Figura 5. Montaje para permeación de Hidrógeno.....	35
Figura 6. Esquema para la evolución de hidrógeno.....	36
Figura 7. Curva teórica de permeación. ⁷	37
Figura 8. Prueba de los anillos.....	39
Figura 9. Curva Tensión Deformación	40
Figura 10. Desarrollo Experimental	42
Figura 11. Metalografía del acero A283 Grado C 50X.....	43
Figura 12. Montaje para ensayos de permeación	44
Figura 13. Muestras de Ensayo Cilíndricas	45
Figura 14. Fotografía probeta ensayos de tensión	46
Figura 15. Durómetro Hardness Tester.....	47
Figura 16. Lupa Optika	48
Figura 17. Microscopio.....	49
Figura 18. Equipo acondicionado para prueba de corrosión bajo esfuerzos.....	50
Figura 19. Máquina Universal MTS	51
Figura 20. Curva de Polarización Potenciodinámica	54
Figura 21. Densidad de corriente de hidrógeno. Acero A283 Grado C, 0.3 mm de espesor.	55

Figura 22. Curva de Polarización Potenciodinámica para el acero A283 Grado C en solución de H ₂ SO ₄ 1N	57
Figura 23. Curva tensión aplicada Vs. tiempo para la fractura de acero ASTM A283 Grado C	58
Figura 24. Superficie de fractura (Grieta Transversal).....	59
Figura 25. Grietas paralelas	59
Figura 26. Superficie de fractura.....	60
Figura 27. Metalografía de grieta transversal a 20X.....	61
Figura 28. Metalografía de grieta longitudinal a 20X	61
Figura 29. Grieta Transversal	62
Figura 30. Curva esfuerzo de fluencia Vs. Tiempo	63
Figura 31. Curva Esfuerzo último a la Tracción Vs. Tiempo.....	63
Figura 32. Curva % de Reducción de Área Vs. Tiempo	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Energía de unión del hidrógeno y algunas heterogeneidades estructurales	23
Tabla 2. Composición química ¹	43
Tabla 3. Ensayos de dureza.....	44
Tabla 4. Parámetros de permeación determinados según la figura 16.....	55
Tabla 5. Propiedades mecánicas determinadas por medio de las Curvas Esfuerzo - Deformación	64

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA FRAGILIZACION POR HIDROGENO EN UN ACERO ASTM A 283 GRADO C UTILIZANDO CARGAMENTO CATODICO*

AUTORES: BECERRA SALAMANCA, Lida Patricia
FORERO MORENO, Lady Johana**

PALABRAS CLAVES: Corrosión bajo tensión, Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC), Pruebas de Tensión.

En este trabajo se realizó un estudio de la fragilización por hidrógeno en el acero A 283 Grado C y su influencia en las propiedades mecánicas. Este material es comúnmente utilizado en la construcción de equipos de proceso en la refinación de petróleo.

Mediante la evaluación y análisis del tipo de acero se determinó la influencia de la composición química y algunas características metalúrgicas como la presencia de grietas inducidas por hidrógeno (HIC).

Se realizaron pruebas en pH ácido (2.1 – 2.3) a una concentración de 1N de H₂SO₄, durante 12 horas, con modificaciones en la solución NACE de la norma NACE Standard TM0177 – 2005 “Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments”.

Los resultados experimentales obtenidos mostraron pérdida de las propiedades mecánicas del material sometidas a cargamento catódico y adicionalmente se realizó un estudio de la apariencia de las zonas fracturadas y los tipos de grietas que se presentan como consecuencia de la fragilización inducida por hidrógeno (HIC).

Se realizaron pruebas complementarias de ensayos de tensión para corroborar la pérdida de las propiedades mecánicas del acero utilizando las mismas condiciones como medio, pH, solución; y de esta manera constatar la influencia nefasta del hidrógeno en los aceros.

* Trabajo de grado en investigación

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

ABSTRACT

Title: Study of hydrogen embrittlement in a steel ASTM A 283 DEGREE C using cathodic loading.*

**AUTHORS: BECERRA SALAMANCA, Lida Patricia **
FORERO MORENO, Lady Johana**

KEY WORDS: Stress corrosion cracking, hydrogen induced cracking (HIC), stress test.

In this work, a study of hydrogen embrittlement in steel A 283 Grade C and its influence on mechanical properties. This material is commonly used in construction of process equipment in petroleum refining.

By evaluating and analyzing the type of steel is determined by the influence of chemical composition and some metallurgical characteristics as the presence of hydrogen induced cracking (HIC).

To evaluate the susceptibility to damage mechanism mentioned above were tested in acid pH (2.1 - 2.3) at a concentration of 1N H₂SO₄ for 12 hours, with changes in the solution of the standard NACE NACE Standard TM0177 - 2005 "Testing Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments.

The experimental results showed loss of mechanical properties of the cathode material under load and additionally a study of the appearance of the fracture zones and the types of cracks that occur as a result of hydrogen-induced embrittlement (HIC).

Additional tests were performed stress testing to substantiate the loss of mechanical properties of steel using the same conditions as the medium, pH, solution, and thus confirm the harmful influence of hydrogen in steels.

* Project of grade

** Faculty of Physic – Chemistry´s. Engineering. Program of Metallurgical Engineering. Director Ms.C. URIBE PÉREZ, Iván.

1. INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En La actualidad muchos de los procesos de la industria química, petroquímica, farmacéutica, de transporte de hidrocarburos, alimenticia y nuclear involucran la utilización de materias primas y ambientes ricos en hidrógeno, principal causante de las fallas de ampollamiento, fragilización y agrietamiento inducido por hidrógeno, en reactores, tuberías, tanques y vasijas, fabricadas generalmente de acero al carbono y que son utilizadas en este tipo de industrias.

La industria ha buscado diferentes maneras de mitigar los daños producidos por hidrógeno en el acero, por lo cual se han puesto diferentes alternativas como revestir los aceros con recubrimientos especiales, el uso de aceros de bajo contenido de azufre, el control del tamaño y la forma de las inclusiones, el empleo de inhibidores para reducir la corrosión y la cantidad de hidrógeno disponible, etc.; esto se debe a que los daños producidos por hidrógeno son un punto álgido en la seguridad industrial de las empresas debido a que el estallido de un tanque de almacenamiento u otro equipo puede generar grandes pérdidas materiales y en el peor de los casos puede ocasionar pérdidas humanas.

Considerando que en la industria petroquímica la mayor parte de los equipos en planta tienen jornadas largas de trabajo; algunas se encuentran en condiciones ambientales que promoverán algún tipo de daño por hidrogeno, y teniendo en cuenta que el tiempo de las paradas por lo general es insuficiente para hacer una correcta inspección de los daños mencionados, se hace indispensable para el operador de planta tener conocimiento del tipo de materiales del que están constituidos estos equipos y de su grado de susceptibilidad a los daños por hidrogeno.

En el presente trabajo se evaluó la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno del acero ASTM A 283 Grado C usado en la construcción y reparación de equipos de proceso en la refinación de petróleo. Las pruebas realizadas para la evaluación fueron basadas en la norma NACE Estándar TM0177 – 2005 (Método de Ensayo Estándar propuesto por la Asociación Americana de Ingenieros de Corrosión) la cual proporciona los tipos de ambiente, forma y tamaño de las muestras, procedimiento general de preparación y realización de la prueba, y método de evaluación de las muestras.

Para tal fin se realizaron pruebas de permeación de hidrógeno con el fin de determinar la cinética de permeación de éste (difusividad, permeabilidad y solubilidad del elemento en el acero); y ensayos de corrosión bajo esfuerzos en ambientes ricos en hidrógeno aplicando cargamento catódico.

Adicionalmente se realizaron pruebas de tensión para estudiar el cambio de las propiedades mecánicas del material cuando es expuesto a cargamento catódico variando el tiempo de exposición a éste.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar el efecto de la fragilización por hidrógeno en un acero ASTM A 283 GRADO C bajo la acción combinada de esfuerzos de tensión y un ambiente rico en hidrógeno suministrado por medio de cargamento catódico.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Simular por medio de ensayos las condiciones de operación en las cuales se puede presentar fragilización por hidrógeno en un acero ASTM A 283 GRADO C.
- Determinar los aspectos fractográficos de la superficie de fractura de las muestras analizadas.
- Evaluar el efecto del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas de un acero ASTM A 283 GRADO C.

2. FUNDAMENTACIÓN TEORICA

Los daños ocasionados por hidrógeno en los aceros se debe al hidrógeno disuelto en la red cristalina, que sólo se presenta si hay una fuente de hidrógeno que posibilite la entrada de este elemento en el acero, esto causa efectos que degradan las propiedades mecánicas y metalúrgicas de los metales. El hidrógeno difundido inicialmente en el acero puede ocasionar pérdida de ductilidad y agrietamiento frágil, este efecto del hidrógeno sobre el metal se maximiza a temperatura ambiente, al difundir más hidrógeno puede ocurrir la nucleación de éste en forma gaseosa, el cual forma ampollas superficiales o poros internos. Por estas razones se debe conocer como es la difusividad, solubilidad y permeación del hidrógeno en el acero para comprender el mecanismo de daño que puede ocurrir.

2.1 COMPORTAMIENTO DEL HIDRÓGENO EN LOS METALES

La influencia que ejerce este elemento sobre el comportamiento de los metales, ha sido ampliamente estudiado desde 1875, cuando se obtuvieron las primeras evidencias de fallas catastróficas producidas por metales que se hallaban expuestos a ambientes de alta concentración de hidrógeno.

Como resultado de los estudios realizados se ha establecido que los principales daños que causa el hidrógeno en los metales son: el ampollamiento y la fragilización los cuales se producen por el efecto de la absorción, difusión y recombinación de este elemento en el interior del material.

2.2 LOCALIZACIÓN DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS

Al tener el radio atómico más pequeño el hidrógeno se localiza dentro del acero en sitios que brinden el espacio adecuado o en zonas de alta energía como son los límites de grano, las dislocaciones, las inclusiones no metálicas o los defectos (Ver tabla 1).

El atrapamiento de hidrógeno se define así debido a que en muchos casos, a estos sitios preferenciales se les llama trampas. Estas trampas se clasifican así:

2.2.1 Trampas Reversibles: Se llaman así a las trampas en las cuáles el hidrógeno tiene un corto tiempo de residencia lo que equivale a una baja energía de interacción.

2.2.2 Trampas Irreversibles: Son las que poseen una mínima velocidad de liberación de hidrógeno y alta energía de interacción.

2.3 SOLUBILIDAD DEL HIDRÓGENO EN LOS METALES

La solubilidad del hidrógeno en los metales hace referencia a la concentración total de este elemento almacenado en el metal, ya sea en solución sólida intersticial o en las trampas. Esta solubilidad depende la temperatura y de la estructura cristalina.

Adicionalmente han establecido que el hidrógeno gaseoso al igual que otros gases diatómicos posee una concentración en los metales de acuerdo con la ley de Sieverts, descrita por la siguiente expresión:

$$C_H = K(P_H)^{1/2} \quad (1)$$

Donde:

K: Es una constante de solubilidad del hidrógeno propia de cada material

P_H: Presión parcial de hidrógeno

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

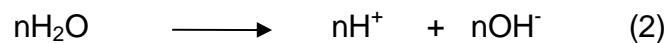
Tipo de trampa	Energía de unión entre la trampa y el H (eV)
Límites de grano	0.19
Interfases con cementita	0.19
Intersticios	0.25
Dislocaciones	0.26 – 0.32
Microcavidades en aceros de bajo carbono deformados en frío	0.32 – 0.42
Interfases con óxidos de hierro	0.49
Microcavidades en aceros AISI 4340	0.58
INTERFASES CON MnS	0.75
Interfases con Al ₂ O ₃	0.82
Interfases con TiC	0.9

Fuente: Prazim T. B., Barreiras de Difusão para o Hidrogênio em Aço API 5L – X65 Criadas por Nitretação Iônica por Plasma Pulsado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2000, Página 41

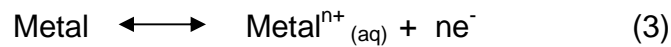
2.4 GENERACIÓN Y EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

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

- a. Vía Química: Se considera un proceso de corrosión metálica en un medio acuoso ácido, en donde puede presentarse una descomposición del agua:



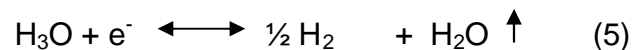
Y el proceso de corrosión metálica, lleva asociado la reacción:



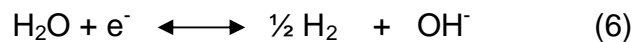
Luego los electrones cedidos por el metal pueden reaccionar con el hidrógeno protónico de la forma:



- b. Vía Electroquímica: En este caso el hidrógeno se produce en una celda electroquímica, por descomposición de un potencial externo. Este se genera en la superficie del metal (que actúa como cátodo) y obedece dependiendo de la acidez de la solución, a la siguiente reacción total del hidrógeno:



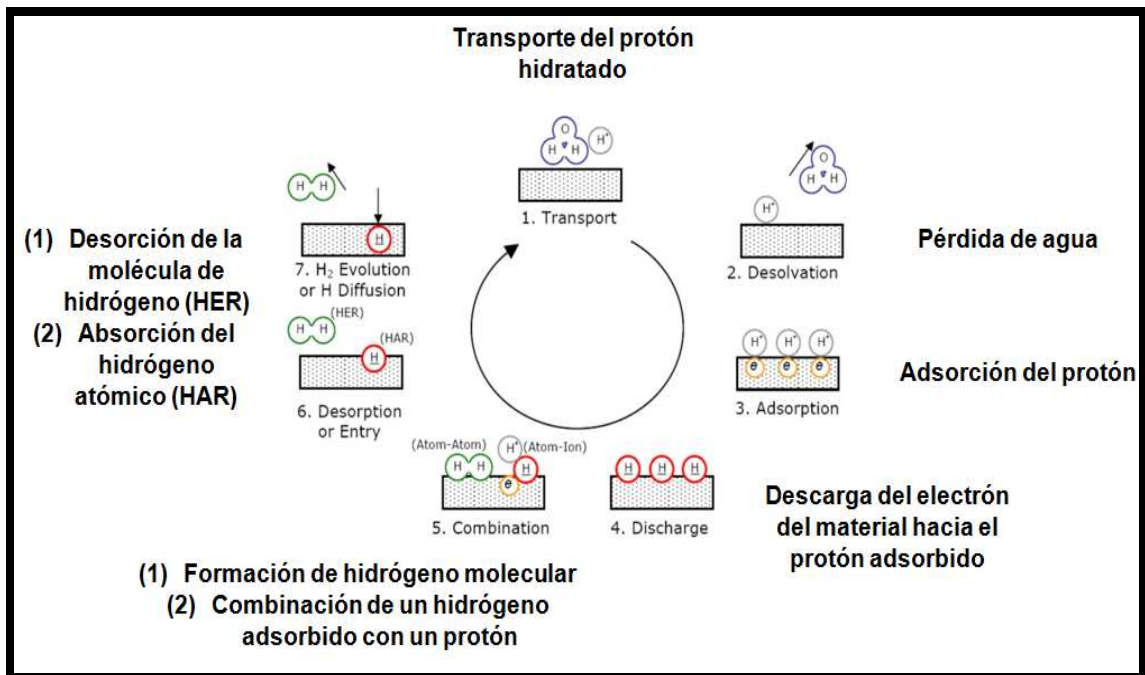
Y de acuerdo a la alcalinidad:



- c. Vía Gaseosa: En condiciones normales de presión y temperatura el hidrógeno es un gas molecular, pero bajo determinadas condiciones y en especial en presencia de una superficie metálica, puede producirse su descomposición molecular dando lugar a que la superficie metálica se recubra de una capa de hidrógeno atómico dispuesto a entrar al metal.

En la figura 1, se describen las etapas del mecanismo involucrado durante la reacción de evolución de hidrógeno.

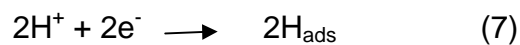
Figura 1. Esquema de la evolución de hidrógeno



Fuente: R.D. Mc. Cright, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Conf. Proc. Uniex-Firminy, June 1973, NACE-5,306-325, 1977

2.5 DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL ACERO

El hidrógeno atómico entra en el acero por difusión; pero antes éste debe generarse en la solución que está en contacto con el material. La reacción de reducción catódica en ácido involucra la reducción directa del ión hidrógeno así:

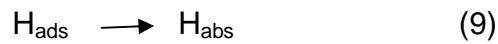


La recombinación ocurre cuando el hidrógeno atómico reducido se combina con otro átomo para formar una molécula de hidrógeno:

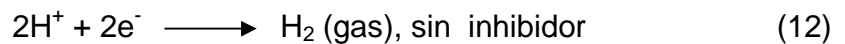
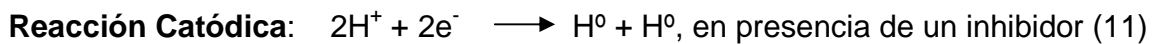
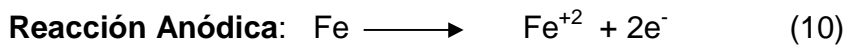


De esta forma, en presencia de un agente que inhiba la recombinación de los átomos de hidrógeno, estos tienen mayor posibilidad de penetrar y difundirse

dentro de la estructura del acero, cambiando su condición de hidrógeno adsorbido a hidrógeno absorbido.



Generalmente se usan como inhibidores compuestos que posean azufre, así el hierro en forma iónica reacciona con el ión azufre formando un sulfuro de hierro que inhibe la recombinación del hidrógeno atómico (H^0) a molecular (H_2), proporcionando un mayor tiempo de residencia del hidrógeno atómico sobre la superficie del metal, lo cual genera una mayor oportunidad de que el hidrógeno atómico difunda dentro del acero.



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

2.6 AMPOLLAMIENTO POR HIDRÓGENO (HYDROGEN BLISTERING)

El ampollamiento se produce a causa de la adsorción del hidrógeno en la superficie del material y su ingreso a la estructura mediante la difusión y posterior acumulación en la red metálica, en donde se recombina con otros átomos de hidrogeno.

Como producto de la recombinación de los átomos de hidrógeno se genera hidrógeno molecular gaseoso que por ser de mayor tamaño molecular y por la

presión producida debido a su generación, desencadena la formación de ampollas que en la mayoría de los casos se manifiesta sobre la superficie del metal.

2.7 AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HYDROGEN INDUCED CRACKING, HIC)

Eventualmente el ampollamiento por hidrógeno favorece la nucleación y propagación de grietas promoviendo un mecanismo de fractura dúctil conocido como agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

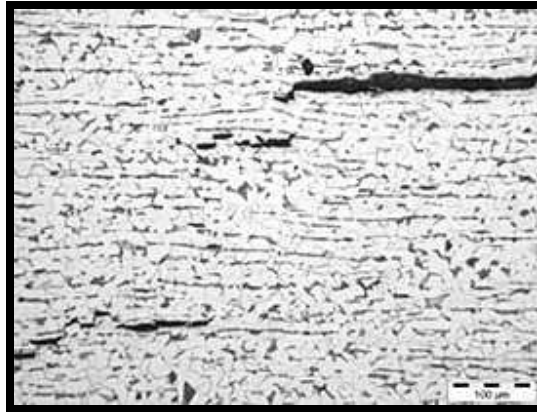
El agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) ocurre por la unión de pequeñas inclusiones donde se ha producido ampollamiento. El mecanismo de unión avanza de una inclusión ampollada a otra en planos anisotrópicos desarrollados por el proceso de laminación³¹. En los aceros, la evolución de las grietas tiende a unirse con otras grietas por un mecanismo de corte plástico transgranular, debido a la presión interna resultante de la acumulación de hidrógeno.

2.7.1 Mecanismo de formación de HIC

IKEDA y otros¹² mostraron que las HIC pueden representar dos tipos de morfología distintos. El primer tipo es mostrado en la figura 2, son “Stepwise Cracking”. Esta morfología de grieta es formada por la asociación de varias grietas que están dispuestas en planos paralelos y superpuestos, asemejando a una escalera. Normalmente, este tipo de grietas se presenta con una orientación paralela a la superficie del material. El segundo tipo de morfología son grietas rectas (“Straight Cracking”). Este tipo de morfología de grietas esta asociado a estructuras como martensita y/o bainita no revenida. Según IKEDA y otros¹⁶ esta estructura anómala, formada debido a la segregación de elementos como C, P y Mn, no tiene una distribución continua en la estructura del material. Generalmente

estas estructuras se representan en bandas con una orientación paralela a la superficie de laminación.

Figura 2. Morfología “Stepwise cracking”



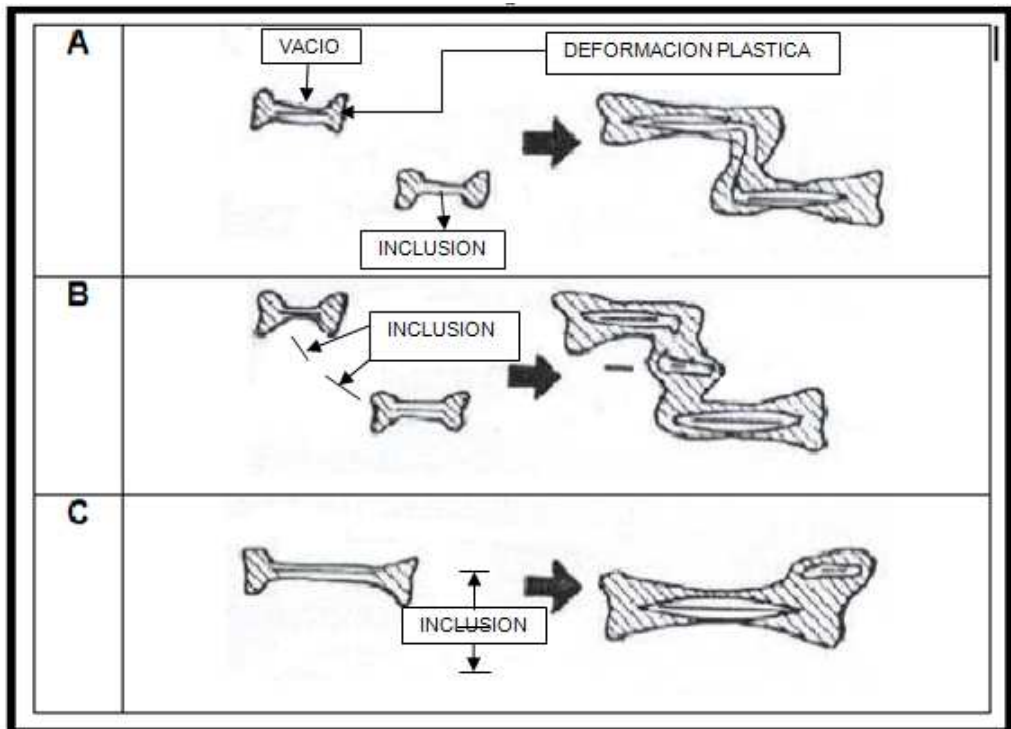
Fuente: FABRI, M. FABIANO, J., Estudo da Corrosão de Aços baixa liga em meios aquosos contendo H₂S, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1987.

IKEDA y otros¹⁶ propusieron un mecanismo para la formación de grietas en escalera. La figura 3 muestra las posibilidades de formación de esta morfología de grietas. En el caso A, las grietas se interconectan y se sitúan en planos bien próximos. En el caso B, para crear grietas secundarias en el campo de tensiones de dos grietas principales, a continuación, las grietas principales se interconectan con las secundarias, a través de la situación expuesta para el caso A. Por último, el caso C, se nuclean grietas secundarias frente a las grietas principales, que a su vez se interconectan. La formación de grietas en escalera se da por la repetición de este proceso.

IINO¹⁴ y NAGUMO³⁸ estudiaron la ocurrencia de grietas inducidas por hidrógeno en aceros sometidos a un proceso de fragilización por hidrógeno, y propusieron un mecanismo semejante al propuesto por IKEDA y otros¹⁶.

IINO y otros⁶ mostraron que la nucleación de HIC está asociada a inclusiones no metálicas, como inclusiones alargadas de MnS y a aglomerados (“clusters”) de óxidos. La propagación, de HIC ocurren asociadas con las etapas más duras en la microestructura, principalmente aquellas formadas por transformación a baja temperatura, como martensita y bainita¹⁵.

Figura 3. Representación esquemática del proceso de formación de grietas



Adaptado para este trabajo de: FABRI, M. FABIANO, J., Estudo da Corrosão de Aços baixa liga em meios aquosos contendo H₂S, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1987.

2.8 FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

El hidrógeno atómico que entra a los aceros, puede ocasionar fragilización y fallar si está sometido a esfuerzos de tensión.

El material manifiesta un modo de fractura frágil o pérdida de su ductilidad muchas veces junto con la reducción de la resistencia a la tracción debido al hidrógeno atrapado dentro de su microestructura.³²

La trayectoria de la falla puede ser intergranular o transgranular, aunque es muy difícil establecer si la falla ha sido causada por hidrógeno o por corrosión por esfuerzos. La susceptibilidad a las fallas por fragilización por hidrógeno aumenta con el incremento de la tensión y la dureza.

La susceptibilidad de los aceros a la fragilización por hidrógeno generalmente se incrementa con el aumento de su resistencia a la tracción.

Los metales fragilizados por hidrógeno presentan baja o ninguna deformación plástica antes de su fractura, especialmente, cuando la cantidad de hidrogeno que ingresa al material es alta.

Diferentes investigaciones realizadas con el fin de estudiar el efecto que ejerce el hidrogeno en el comportamiento de los metales han coincidido en afirmar, que el deterioro por ampollamiento o fragilización de estos materiales esta asociado a:

- Limitada solubilidad del hidrógeno en los materiales
- Alta adsorción sobre la superficie del material
- Absorción del hidrógeno en la red cristalina
- Transporte del hidrógeno a través de la red cristalina por difusión y asociado al movimiento de las dislocaciones
- Atrapamiento localizado del hidrógeno en el interior del material

2.8.1 Mecanismos de fragilización por hidrógeno

La fractura de aceros en medios acuosos conteniendo H_2S han sido considerados por varios autores^{18,34,3} como siendo un fenómeno de fragilización por hidrógeno. Algunas de las principales teorías son las siguientes:

- Teoría de ZAPFFE - SIMS sobre la presión de deslizamiento
- Teoría de PETCH – POTAK sobre la adsorción
- Teoría de TROIANO sobre las tensiones de esfuerzo máximo.
- Teoría de BASTIEN sobre la “Nube de Cottrel”

De acuerdo con la teoría de ZAPFFE y SMS³⁶ la razón de la fragilización por hidrógeno se debe a la presión ejercida por las moléculas de hidrógeno en el interior de microporos que pueden superar el límite de resistencia del material y gracias a esto nuclean una grieta.

PETCH^{23, 24} Y POTAK²⁵ propusieron la teoría de adsorción de hidrógeno en las paredes de las microgrietas, con una disminución de energía superficial y como consecuencia, una disminución en la resistencia a la fractura del material. A medida que nuevas superficies son creadas por la propagación de la grieta es necesario que exista una difusión de átomos de hidrógeno a la punta de la grieta para que el proceso de propagación continúe. De esta forma, la propagación de grietas se convierte en un proceso discontinuo.

TROIANO²⁹ considera que la iniciación de grietas requiere una combinación crítica de tensión y concentración de hidrógeno. El átomo de hidrógeno se repartiría en el acero en las direcciones de esfuerzos máximos, hasta que se llegue a una concentración crítica. En estas regiones, el movimiento de dislocaciones sería bloqueadas por los átomos de hidrógeno, dando origen a condiciones propicias de nucleación y propagación de grietas.

BASTIEN³ asume que el hidrógeno en el acero se encuentra en forma de protones, y forma una “nube de protones de Cottrel”. Durante la deformación del material los protones se mueven llegando a los poros o microporos, el hidrógeno formaría moléculas aumentando la presión, que conduce a la fractura del material.

Según GOLOVANENKO¹⁰ y SERGEEVA²⁷, dependiendo del tipo de material, las condiciones de hidrogenación y a los esfuerzos mecánicos, la fractura aparentemente puede regirse por uno o varios mecanismos simultáneamente.

A niveles microscópicos la fragilización por hidrógeno sugiere la existencia de defectos en la matriz del acero, que actúan como trampas para los átomos de hidrógeno. Normalmente, estas trampas están constituidas de inclusiones, carbonitruros, contorno de granos, y cualquier otro tipo de discontinuidades presentes en el acero. El flujo de hidrógeno en dirección a estas trampas se incrementa por la existencia de regiones de esfuerzo máximo asociadas con ellas.²⁷

Los efectos de las trampas para el hidrógeno en las regiones de esfuerzo son generados por tensiones internas o externas con características de esfuerzos de tracción, ya que los esfuerzos de compresión no producen este tipo de efecto¹⁰. La movilidad excepcional de los átomos de hidrógeno hace que se difundan y promuevan la nucleación y propagación de grietas.

La existencia de trampas es esencial, pero no es una condición suficiente para promover la aparición de grietas en presencia de hidrógeno. Para nuclear y propagar grietas en el acero es necesario que el hidrógeno alcance una concentración crítica en el interior de los microporos¹². Cuando esta concentración es alcanzada, la suma de tensiones internas y externas excede el valor de la fuerza de cohesión de la matriz, que es sustancialmente reducida por la presencia de hidrógeno disuelto en la estructura cristalina del acero.

La concentración crítica de hidrógeno necesaria para nuclear y propagar grietas depende del tipo de trampa y de la microestructura del material. Una microestructura frágil, como martensita o bainita, presenta valores bajos para la concentración crítica, y consecuentemente, baja resistencia a la fragilización por hidrógeno.

2.9 INFLUENCIA DEL HIDROGENO EN LA CORROSION BAJO TENSION

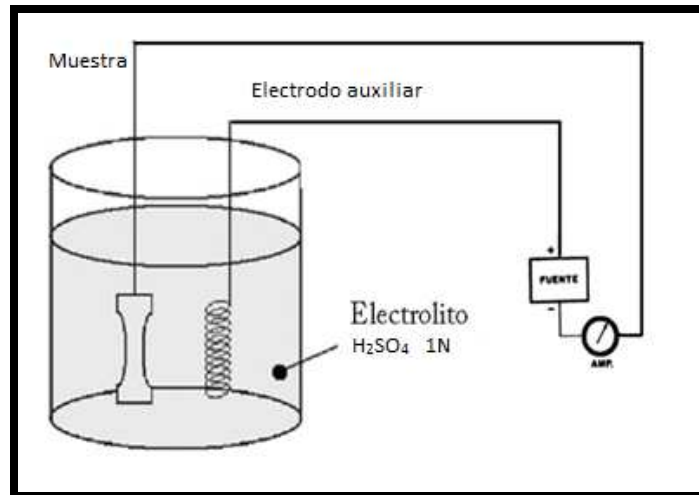
La influencia del hidrógeno en la corrosión bajo tensión de los materiales ha sido objeto de mucha discusión y estudio en las últimas décadas. En medio acuoso donde los metales sufren un proceso corrosivo, la formación y evolución de hidrógeno es un fenómeno natural. Esto es particularmente cierto en las soluciones ácidas encontradas en el interior de las grietas de SCC. Para explicar el mecanismo de fractura de un material en un medio determinado, debe tenerse siempre en cuenta el papel del hidrógeno, a menos que se determinen las condiciones electroquímicas a las que sucede el proceso de fractura; no se observa la formación y evolución de hidrógeno. De esta forma, una explicación de los mecanismos de fractura trata de distinguir entre las grietas causadas por el hidrógeno producido en regiones catódicas próximas a la punta de la grieta, y las grietas debido a regiones anódicas, con una disolución del metal y la formación de productos de corrosión.

2.10 CARGAMENTO CATÓDICO

El cargamento catódico será el medio por el cual se dará la producción de hidrógeno. Consiste básicamente en una celda electroquímica, que consta de una solución de H_2SO_4 1N, un electrodo auxiliar de acero inoxidable, un electrodo de trabajo (muestra estudiada) y la fuente reguladora de voltaje.

En la figura 4 se hace una ilustración representativa del montaje utilizado para cargamento catódico, donde el ánodo será el electrodo auxiliar y el cátodo la muestra.

Figura 4. Esquema general para las muestras con cargamento catódico

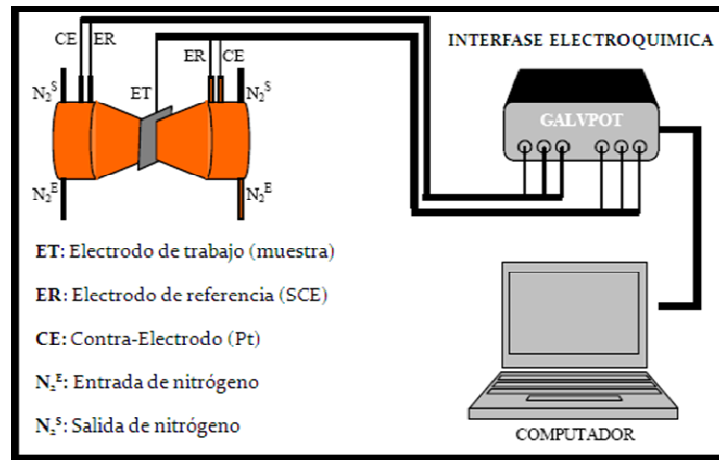


Fuente: Los Autores

2.11 ENSAYO DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

La técnica electroquímica de permeación de hidrógeno denominada duplo potencioestática, fue desarrollada por Devanathan y Starchurski⁷ y perfeccionada matemáticamente por Boes y Züchner⁵.

Figura 5. Montaje para permeación de Hidrógeno



Fuente: Cristia dos Santos Vianna., Comportamento mecânico do aço API 5L X- 60 com e sem hidrogênio. 2005⁹

En esta técnica el hidrógeno es introducido en uno de los lados de la membrana por reducción catódica:



De tal manera que el hidrógeno generado por la imposición de un potencial o corriente catódico, puede evolucionar como H₂ al ser adsorbido en la superficie metálica como (H_{ads}), que posteriormente puede ser absorbido (H_{abs}) por la red cristalina del metal. Estos átomos permean el espesor del metal saliendo al lado opuesto, en donde existe un compartimento que contiene un electrólito alcalino.

En esta superficie, el hidrógeno pasa a la solución alcalina como H⁺, según la reacción:

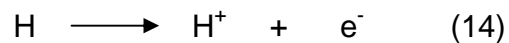
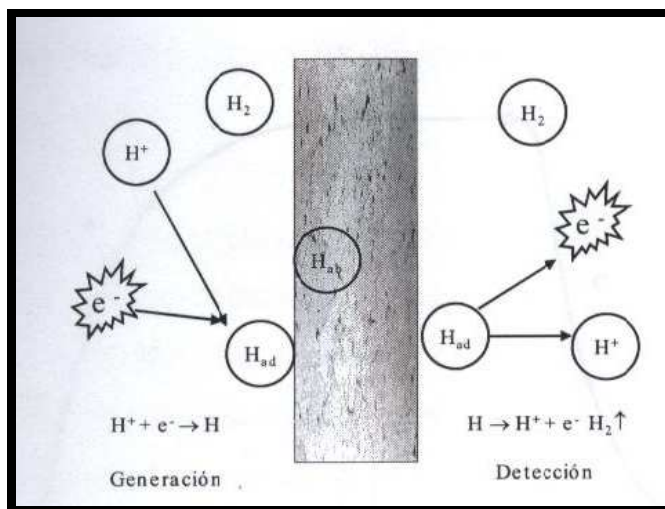
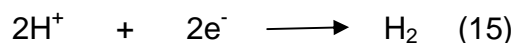


Figura 6. Esquema para la evolución de hidrógeno



La superficie de salida del hidrógeno, es mantenida a un potencial anódico lo suficientemente alto con relación al electrodo de referencia, de tal manera que garantice que la reacción de reducción de hidrógeno (15), ocurra solamente en el contra – electrodo colocado en este lado de la celda, con el objetivo de medir la corriente de hidrógeno.



Como el potencial del electrodo de trabajo es ajustado de forma que la reacción de evolución de H_2 ocurra en el contra – electrodo, todo electrón consumido participa de la corriente y por lo tanto la ecuación de Faraday permite medir directamente el flujo de hidrógeno permeado⁷.

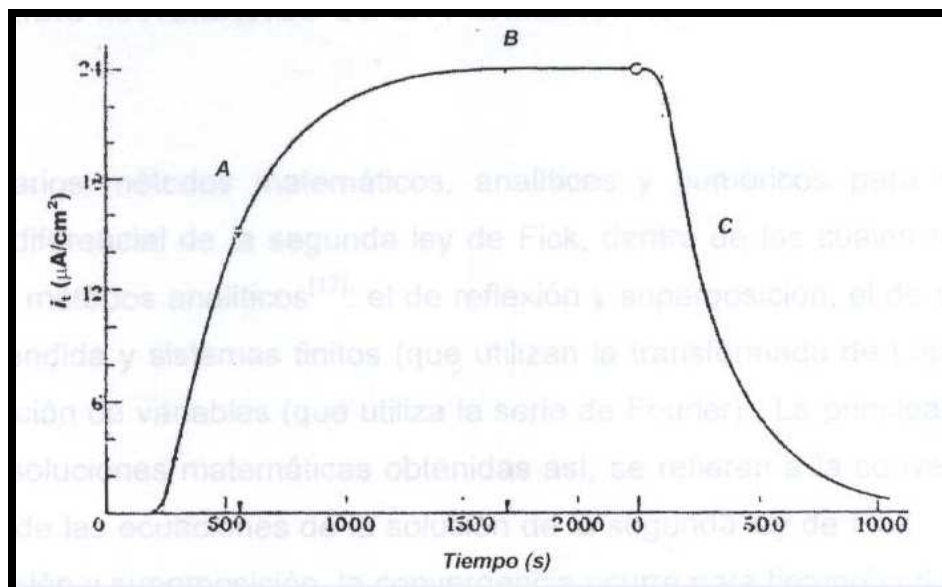
La corriente resultante de la reacción de reducción de hidrógeno en el compartimiento anódico de la celda de permeación es una medida directa de la permeación del hidrógeno a través de la membrana; y es registrada como una

función del tiempo. Los registros de esta corriente son normalmente hechos a través de curvas de permeación, (Ver figura 7).

En la figura se puede apreciar la presencia de tres regiones distintas, indicadas por las letras A, B y C.

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

Figura 7. Curva teórica de permeación.⁷



Fuente: OLAYA, M. Jairo E., Efecto de la Temperatura de solución hidrogenante y del espesor de la muestra sobre los parámetros de permeación de hidrógeno en un acero de bajo carbono. Universidad Industrial de Santander. Tesis de Maestría. Bucaramanga. Julio de 2000.

2.11.1 Parámetros de permeación de hidrógeno

Convencionalmente estos parámetros son determinados a partir de la curva de corriente de permeación vs tiempo, de la cual se determina la corriente máxima de permeación para las condiciones establecidas. Tomando este valor, la permeabilidad de hidrógeno se determina como:

$$P = I_{\infty} s / F \quad (16)$$

Donde:

P: Permeabilidad del hidrógeno ($\text{mol H m}^2 / \text{m s}$)

I_{∞} : Densidad de corriente en estado estacionario (A/m^2)

s: Espesor de la muestra metálica (m)

F: Constante de Faraday (96500 Culombios)

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

$$S = I_{\infty} s / F D \quad (17)$$

Donde:

S: Solubilidad aparente de hidrógeno ($\text{mol H} / \text{m}^3$)

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

De acuerdo con el método del Non Steady State Time Lag^(7,5), el coeficiente de difusión aparente de hidrógeno en el metal puede ser determinado por cualquiera de las expresiones siguientes:

$$D = s^2 / 6t_{\text{lag}} \quad (18)$$

$$D = s^2 / 15.3 t_b \quad (19)$$

Donde:

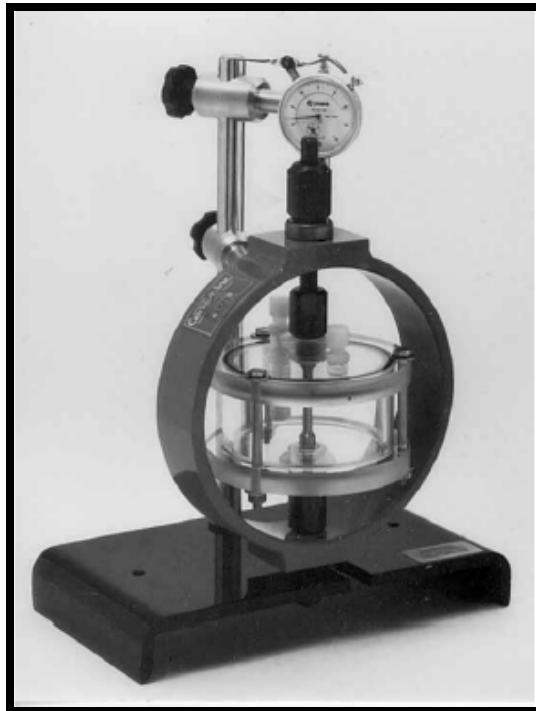
t_{lag} = Llamado time lag, es el tiempo necesario para alcanzar el 63% de la densidad de corriente en estado estacionario.

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

Joia¹⁷ recomienda el uso de t_b como el más adecuado para cálculos de concentraciones de hidrógeno en corrientes próximas al valor máximo de las corrientes obtenidas en la curva de permeación.

2.12 Ensayo de corrosión bajo esfuerzos

Figura 8. Prueba de los anillos



Fuente: NACE Standard TM0177 – 2005¹⁹

Los ensayos de corrosión bajo esfuerzos fueron utilizados inicialmente para estudiar el comportamiento de la capa de pasivación de aceros inoxidable en

condiciones de oxidación y carga simultánea, bajo condiciones alcalinas y carbonatadas.

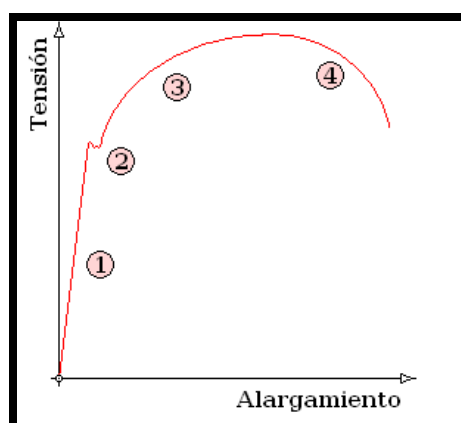
Este tipo de ensayo consiste en deformar lentamente una muestra sin entallas previas, hasta la ruptura. Por las características de este tipo de pruebas ha sido ampliamente utilizado para evaluar la susceptibilidad de materiales a procesos de fragilización por hidrógeno.

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

2.13 Ensayo de tensión

En el ensayo se mide la deformación (alargamiento) de la probeta entre dos puntos fijos de la misma a medida que se incrementa la carga aplicada, y se representa gráficamente en función de la tensión (carga aplicada dividida por la sección de la probeta).

Figura 9. Curva Tensión Deformación



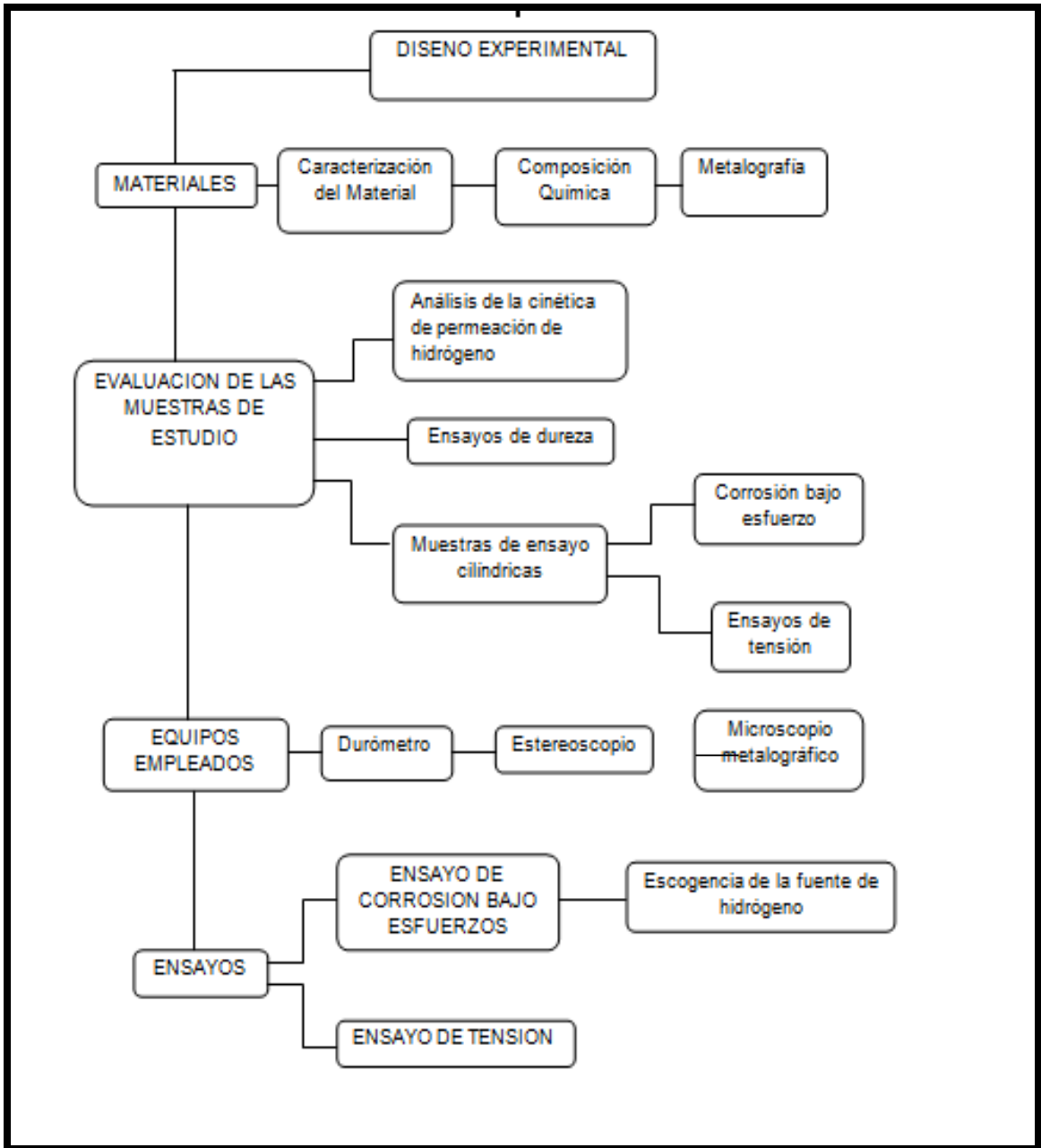
Fuente: La ciencia e ingeniería de los materiales

En general la curva tensión – deformación (ver figura 9) presenta cuatro zonas:

1. Deformaciones elásticas: en esta zona las deformaciones se reparten a lo largo de la probeta, son de pequeña magnitud y, si se retirara la carga aplicada, la probeta recuperaría su forma inicial.
2. Fluencia o cedencia. Es la deformación brusca de la probeta sin incremento de carga aplicada.
3. Deformaciones plásticas: si se retira la carga aplicada en dicha zona, la probeta recupera sólo parcialmente su forma quedando deformada permanentemente.
4. Estricción. Llegando un punto del ensayo, las deformaciones se concentran en la parte central de la probeta apreciándose una reducción de la sección de la probeta, momento a partir del cual las deformaciones continuarán acumulándose hasta la rotura de la probeta.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 10. Desarrollo Experimental



Fuente: Los Autores

3.2 MATERIALES

3.2.1 Caracterización del Material

3.2.1.1 Composición Química (% En peso)

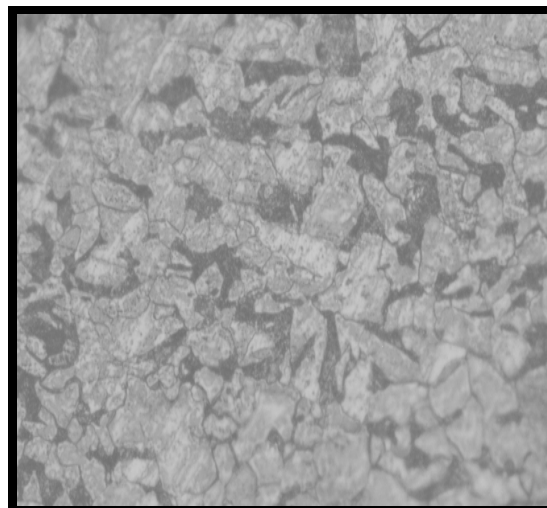
Tabla 2. Composición química¹

ELEMENTO	ASTM A 283 GRADO C	CONDICIÓN CERO
C	0.24 máx.	0.18
Mn	0.90 máx.	0.46
Si	0.40	0.22
S	0.04 máx.	0.009
Cu	0.20	0.024
P	0.035 máx.	0.013
Al	-	0.034
Ni	-	0.022

Fuente: Los Autores

3.2.1.2 Metalografía

Figura 11. Metalografía del acero A283 Grado C 50X



Fuente: Los Autores

En la figura 11 se presenta la microestructura del acero A283 Grado C, que en su estado inicial presenta una matriz ferrita-perlita.

3.2.1.3 Ensayos de dureza

Tabla 3. Ensayos de dureza

TIPO DE DUREZA	Rockwell C
NORMA DE ENSAYO	ASTM E – 10 – 08
DUREZA	15 RC
EQUIPO	Hardness Tester
CARGA	150 kgf
IDENTADOR	Diamante

Fuente: Los Autores

3.2.2 Evaluación de las muestras de estudio

3.2.2.1 Análisis de la cinética de la permeación de hidrógeno

Figura 12. Montaje para ensayos de permeación



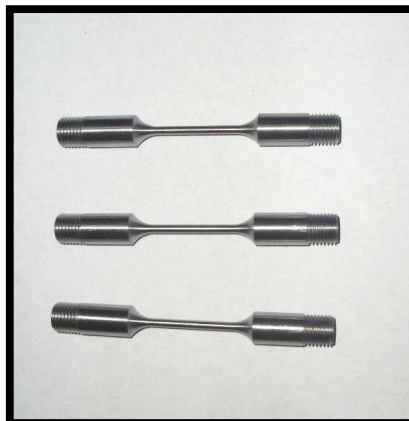
Fuente: Los Autores

Previo a la realización de los ensayos de permeación de hidrógeno, se llevó a cabo la verificación de los sistemas utilizados para la alimentación, recepción y medida de señales.

Para tal fin se utilizó como electrodo de trabajo la muestra a ensayar; la cual se ubicó en la celda de vidrio de dos compartimentos en donde se vertió una solución de Na (OH) 0.1 M y un potencial de -1500 mV medidos con el electrodo de referencia; el de calomel.

3.2.2.2 Muestras de ensayo cilíndricas para pruebas de corrosión bajo esfuerzos

Figura 13. Muestras de Ensayo Cilíndricas



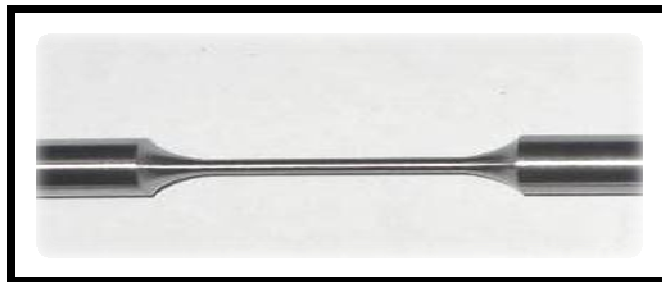
Fuente: Los autores

Este tipo de muestras fue utilizada para la realización de pruebas de Corrosión (hidrogenación) bajo esfuerzos, para su elaboración se utilizó una barra de acero, de 12.5 mm de diámetro el cual fue maquinado en torno con refrigeración, hasta obtener la geometría característica de las muestras circulares para ensayo de tensión.¹⁹

En la figura 13 se pueden observar las muestras cilíndricas preparadas.

3.2.2.3 Muestras de ensayo cilíndricas para pruebas de tensión

Figura 14. Fotografía probeta ensayos de tensión



Fuente: Los Autores

Este tipo de muestras fue utilizada para la realización de pruebas de tensión en la Máquina Universal, para su elaboración se utilizó una barra de acero, de 12.5 mm de diámetro el cual fue maquinado en torno con refrigeración, hasta obtener las condiciones deseadas para el ensayo.

3.3 EQUIPOS EMPLEADOS

3.3.1 Durómetros

La dureza se describe como la capacidad de oposición que un material ofrece a ser deformado plásticamente.

3.3.1.1 Durómetro de pedestal

Las Pruebas Rockwell constituyen el método más común para medir la dureza porque son muy simples de hacer y no requieren aptitudes especiales. Muchas escalas diferentes pueden ser utilizadas de entre una combinación de varios indentadores y diferentes cargas, las cuales permiten la prueba de, virtualmente, todos los metales y aleaciones, desde la más dura hasta la más suave. Los

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

Figura 15. Durómetro Hardness Tester



Fuente: Los Autores

3.3.1.2 Estereoscopio

Es un dispositivo muy simple que consta de cuatro pequeños espejos, ubicados en forma tal que permiten desviar las imágenes correspondientes a cada ojo puestas una al lado de la otra de tal manera que al verse montadas una sobre la otra dan el efecto estereoscópico o tridimensional; para ajustarse al tamaño de distintas imágenes el dispositivo tiene un eje que altera el grado de separación.

Figura 16. Lupa Optika



Fuente: Los Autores

3.3.1.3 Microscopio metalográfico

Con ellos, es posible realizar mediciones en los componentes mecánicos y electrónicos, permite además efectuar el control de superficie y el análisis óptico de los metales. De acuerdo al propósito de uso, existen multitud de variedades dependiendo del tipo de objetivos, oculares, aumento máximo permitido, enfoque, etc. Este tipo de microscopio difiere de los biológicos en que el objeto a estudiar se ilumina con luz reflejada, ya que las muestras cristalográficas son opacas a la luz. Su funcionamiento esta basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra. Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través del reflector de vidrio plano; después de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular).

Figura 17. Microscopio



Fuente: Los Autores

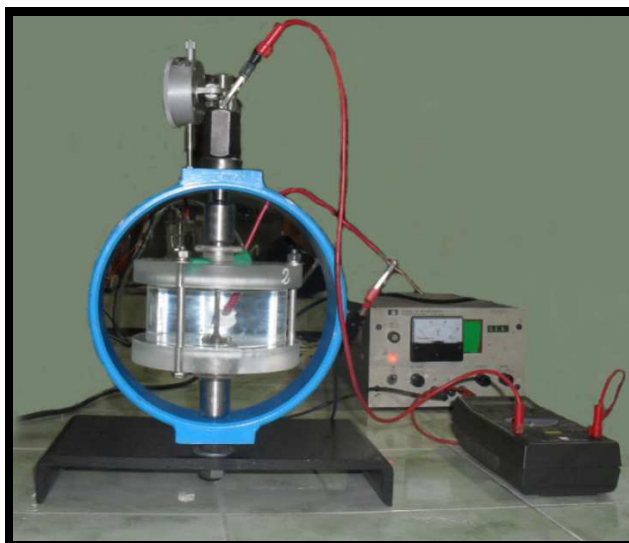
3.4 ENSAYOS

3.4.1 Ensayo de corrosión bajo esfuerzos

Para la realización de las pruebas de corrosión (hidrogenación) bajo esfuerzos se prepararon dos equipos (anillos metálicos con sus respectivas celdas y accesorios), teniendo en cuenta los requerimientos establecidos para este tipo de ensayos en la norma NACE TM 0177 – 2005¹⁹.

En la figura 18 se puede observar uno de los equipos acondicionados.

Figura 18. Equipo acondicionado para prueba de corrosión bajo esfuerzos



Fuente: Los Autores

3.4.1.1 Escogencia de la fuente de hidrógeno

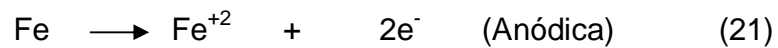
Para el estudio del efecto de fragilización por hidrógeno asociado a la presencia de ácido sulfhídrico exige que se dispongan de equipos e instalaciones muy costosas. Esto se debe a las características tóxicas de H_2S solución usada por la norma NACE TM 0177 – 2005¹⁹, dificultando garantizar la completa seguridad en el laboratorio. La experiencia con otras soluciones de prueba fue motivada no sólo por la necesidad de los elevados costos en los equipos que permiten un seguro uso de H_2S , sino también por el interés de observar el comportamiento mecánico de los materiales en soluciones agresivas como el H_2SO_4 .

En el presente se utilizó como fuente de hidrógeno solución de H_2SO_4 1N con pH de 2.0.

Se generan las siguientes reacciones:



Las reacciones anódica y catódica son respectivamente:



3.4.2 Ensayo de tensión

Estas pruebas se realizan en una Máquina Universal, esta es una máquina semejante a una prensa con la que es posible someter materiales a ensayos de tracción y compresión para medir sus propiedades. La presión se logra mediante placas o mandíbulas accionadas por tornillos o por un sistema hidráulico.

Figura 19. Máquina Universal MTS



Fuente: Los Autores

Previo a la realización de los ensayos de tracción las muestras fueron cargadas catódicamente (hidrogenadas) variando los tiempos de exposición a la solución escogida como generadora de hidrógeno.

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de las pruebas realizadas de acuerdo con el desarrollo experimental anteriormente descrito. También se presenta un estudio sobre las propiedades mecánicas y características del material utilizado en este trabajo.

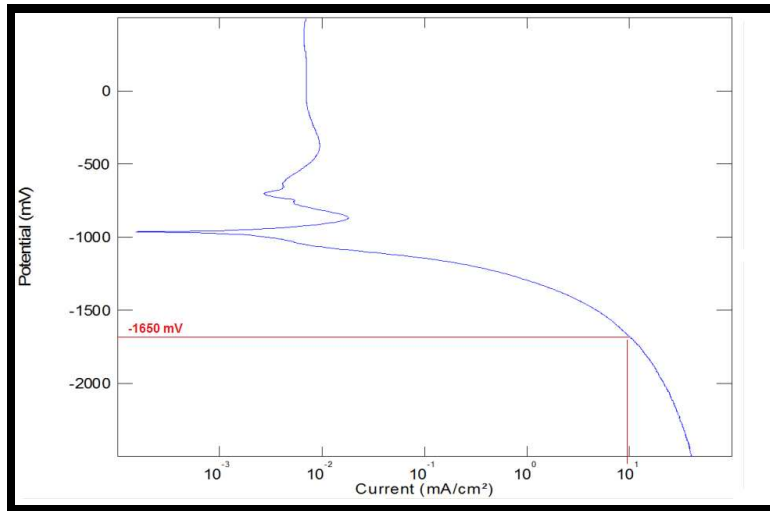
4.1 ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

4.1.1. Polarización Potenciodinámica

Los ensayos de polarización permiten establecer el comportamiento del acero en la solución hidrogenante al ser polarizado. Con este ensayo se determina el potencial de generación que será necesario para producir hidrógeno en forma electroquímica.

A partir de la curva de polarización mostrada en la figura 20, se escogió un potencial de -1625 mV medidos con electrodo de referencia Ag/AgCl como el potencial de generación a ser aplicado durante el ensayo de permeación; debido a que con este potencial se garantiza la producción de hidrogeno atómico.

Figura 20. Curva de Polarización Potenciodinámica



Fuente: Los Autores

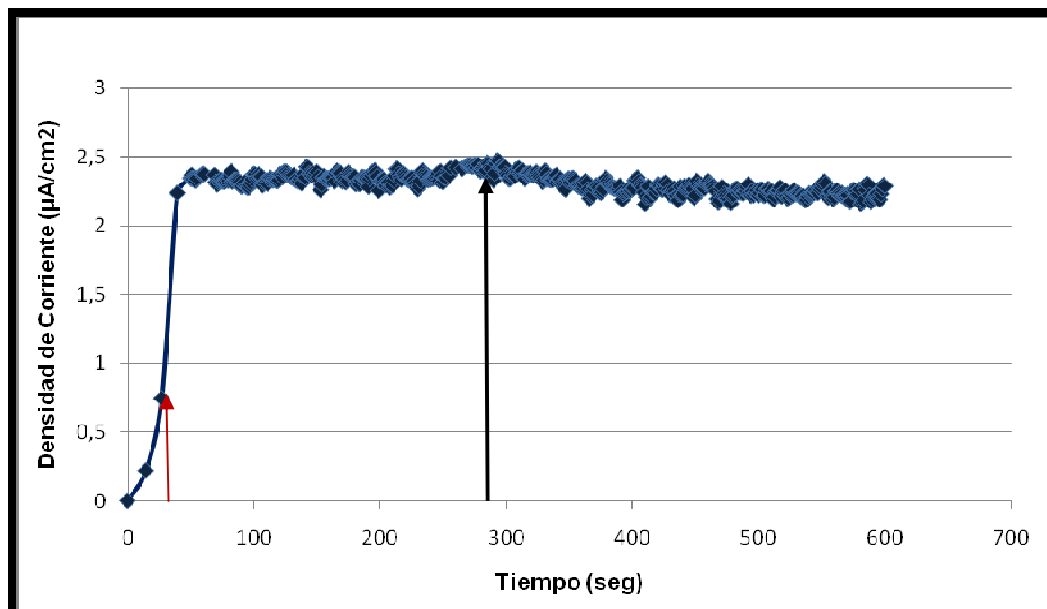
4.1.2. Permeación de hidrógeno

La figura 21, muestra los resultados de la cinética de permeación de hidrógeno obtenidas para la muestra estudiada.

Una vez obtenida la curva de permeación de hidrógeno los parámetros de la cinética de permeación (Difusividad aparente (D), Solubilidad aparente (S) y Permeabilidad (P)), teniendo en cuenta las expresiones establecidas por las ecuaciones (16), (17) y (19) respectivamente.

Figura 21. Densidad de corriente de hidrógeno. Acero A283 Grado C, 0.3 mm de espesor.

(→ t_b → I_{∞})



Fuente: Los Autores

Tabla 4. Parámetros de permeación determinados según la figura 16

Espesor (mm)	$I_{\text{máx}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	D_{ap} (m^2/s)	S_{ap} (molH/m^3)	P ($\text{molH}/\text{ms} \times 10^{-12}$)
0.3	2.5	2.353×10^{-10}	0.3303	7.772

Fuente: Los Autores

Las pruebas requeridas para el análisis de la cinética de permeación de hidrógeno fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM G148 – 97², con un potencial de -1650 mV medidos con electrodo de referencia de Ag/AgCl; al procedimiento para ensayos de permeación de hidrógeno mediante la técnica duplo – potenciostática. (Ver figura 5).

La curva de permeación de hidrógeno que se muestra en la figura 21, presenta dos estados en la cinética de permeación; uno estacionario y otro transitorio.

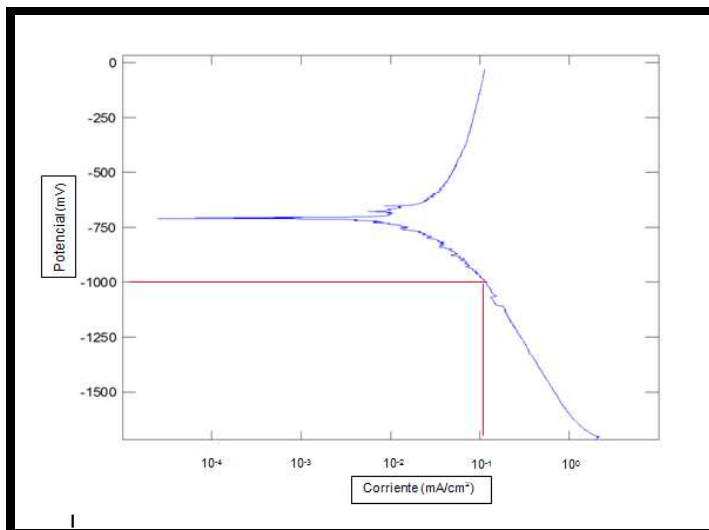
Durante el estado transitorio el hidrógeno se ubica en la solución sólida, interactuando con los defectos (trampas y límites de grano), hasta saturar la estructura cristalina del material.

4.2. CORROSION BAJO ESFUERZOS

Se realizó una modificación a la solución que recomienda la norma NACE TM 0177- 2005¹⁹; descrita anteriormente, por lo que se hizo un ensayo potenciodinámico para establecer la corriente de trabajo que garantizó la generación de hidrógeno en la solución de H₂SO₄ 1N, dando como resultado el valor de 10⁻¹ mA/cm².

Las pruebas de corrosión (Hidrogenación) bajo esfuerzos se realizaron según la Norma NACE TM 0177 – 2005¹⁹, con un electrolito de H₂SO₄, mediante la aplicación simultánea de esfuerzos correspondientes al 100, 90 y 80% del esfuerzo de fluencia del material utilizado.

Figura 22. Curva de Polarización Potenciodinámica para el acero A283 Grado C en solución de H₂SO₄ 1N



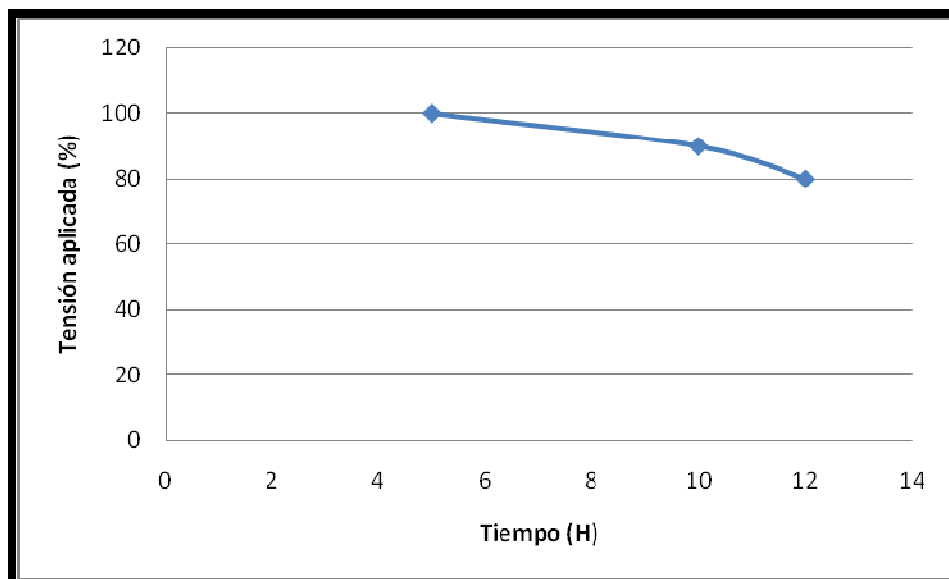
Fuente: Los Autores

En la figura 23 se muestra la curva obtenida del ensayo de corrosión bajo esfuerzos. Como se observa en esta figura el material presenta fractura para los tres niveles de tensión aplicada. En estos ensayos la tensión aplicada provoca el movimiento de las dislocaciones en el material, las cuales actuaron como trampas para el hidrógeno provocando su acomodamiento en estas zonas.

Comparando los resultados de este ensayo con los realizados en solución NACE (H₂S), en aceros con características similares al ASTM A 283 Grado C se observó que los tiempos de fractura son menores utilizando como solución de trabajo el H₂SO₄. Lo que demuestra que esta solución acelera el proceso de fractura del material; provocando mayor daño ocasionado por el hidrógeno.

La solución de H_2SO_4 , en condiciones favorables de potencial y con un pH de 2 el cuál no vario durante el desarrollo del trabajo experimental permitieron la generación de hidrógeno en el sistema.

Figura 23. Curva tensión aplicada Vs. tiempo para la fractura de acero ASTM A283 Grado C



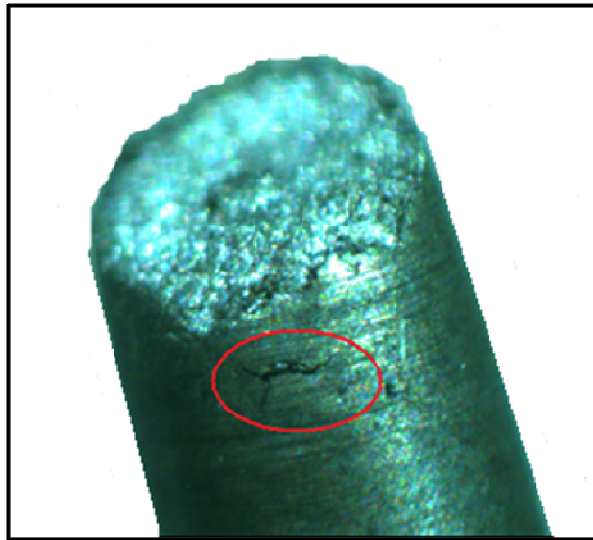
Fuente: Los Autores

4.2.1 Caracterización de las grietas

Posteriormente las muestras fueron observadas en la Lupa OPTIKA con el fin de inspeccionar la zona de falla. En las figuras 24,25 y 26 se muestra la superficie de fractura del material ensayado, el análisis de éste permite verificar que las grietas tienen la misma morfología en los tres niveles de esfuerzo aplicado. Observándose dos tipos de grietas; uno de tipo paralelo a la tensión aplicada, que serian inducidas por hidrógeno, y otro de tipo perpendicular a la dirección de tensión aplicada denominadas grietas transversales. También se pudo determinar

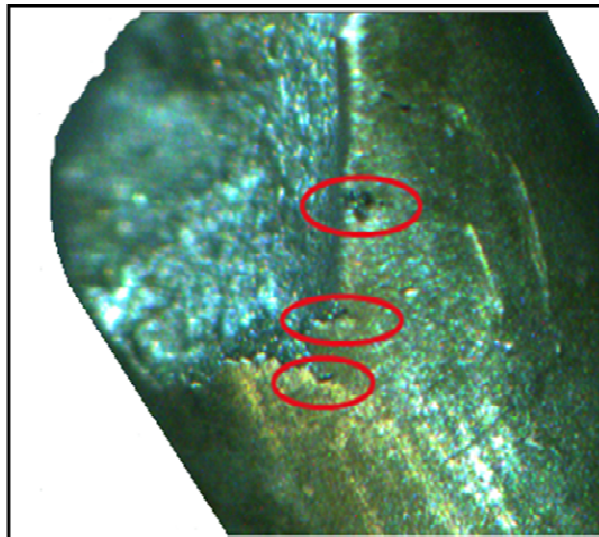
que la fractura que se presento es de carácter frágil debido a que no se dio reducción de área.

Figura 24. Superficie de fractura (Grieta Transversal)



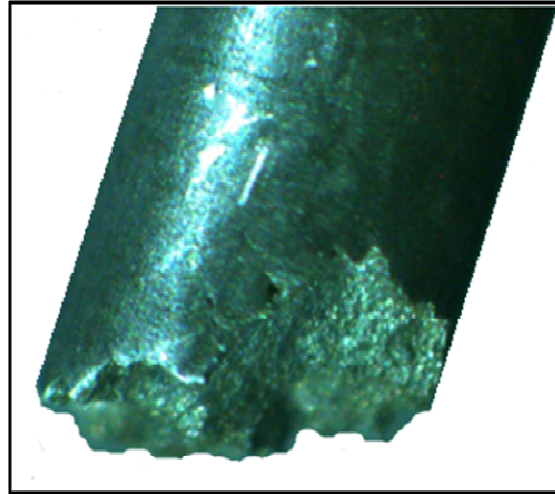
Fuente: Los Autores

Figura 25. Grietas paralelas



Fuente: Los Autores

Figura 26. Superficie de fractura

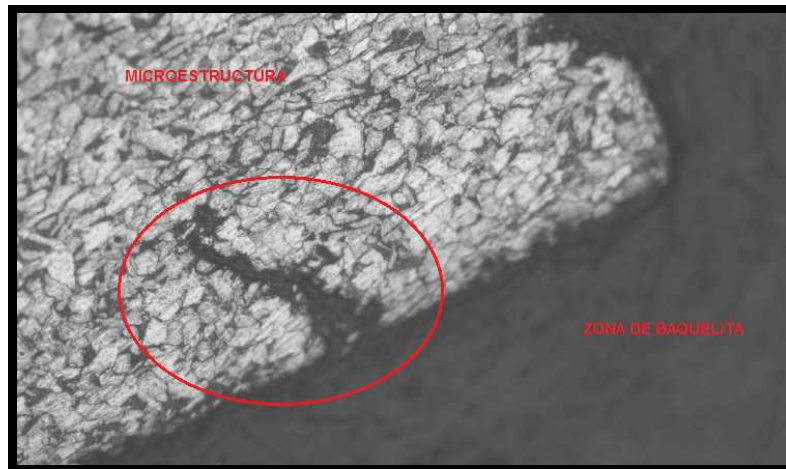


Fuente: Los Autores

Posteriormente se realizaron pruebas metalografías para caracterizar las grietas que se presentan a nivel microscópico. En las figuras 27 y 28 se corrobora la presencia de estas grietas al interior del material.

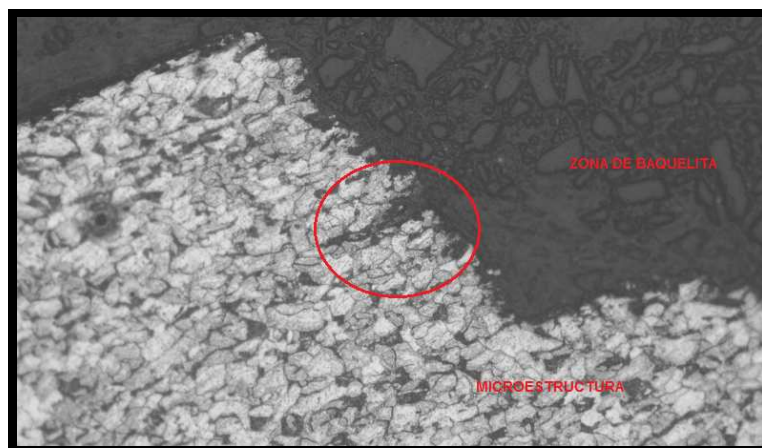
La observación de superficies pulidas y atacadas mostró que las grietas se encuentran asociadas a bandas estructurales (Ver figura 27) evidencia que la propagación y nucleación se da a lo largo de defectos microestructurales como los límites de grano.

Figura 27. Metalografía de grieta transversal a 20X



Fuente: Los Autores

Figura 28. Metalografía de grieta longitudinal a 20X

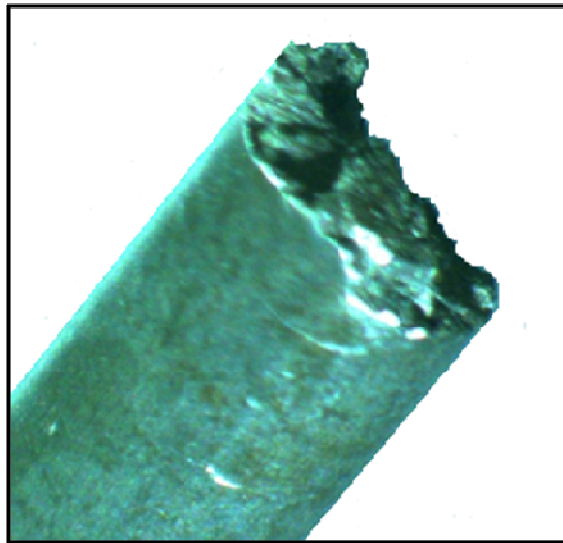


Fuente: Los Autores

Las grietas inducidas por hidrógeno fueron encontradas principalmente al interior del material, ocasionadas por las inclusiones resultantes del proceso de fabricación; estas regiones son más susceptibles a la nucleación y propagación de grietas.

En la figura 29 se muestra una grieta transversal nucleada en la superficie y asociada a HIC superficial, donde la nucleación se dio por la interacción del campo de tensiones generadas por HIC con la tensión aplicada externamente.

Figura 29. Grieta Transversal



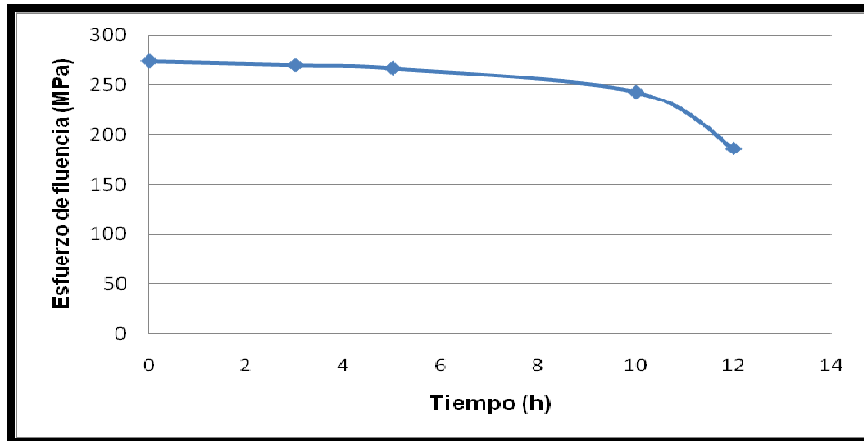
Fuente: Los Autores

4.3 PRUEBAS DE TENSION CON CARGAMENTO CATÓDICO

La hidrogenación de las muestras se realizó de acuerdo a los parámetros establecidos en el diseño experimental variando los periodos de tiempo de las probetas expuestas.

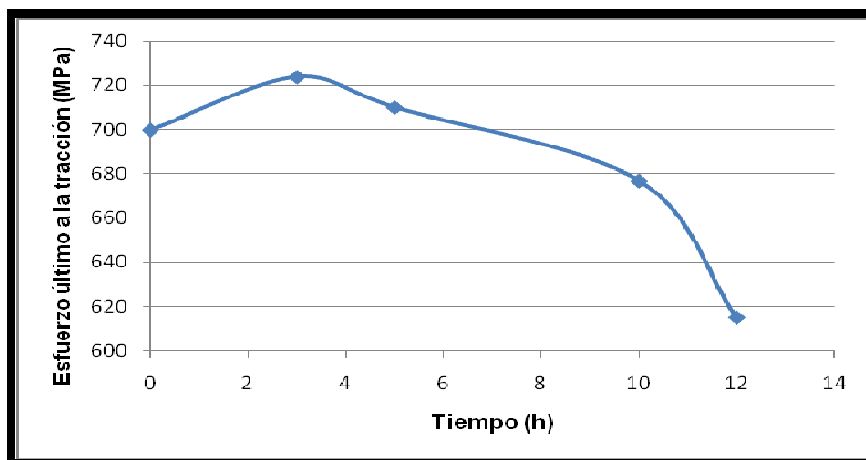
Se alcanzaron los siguientes resultados:

Figura 30. Curva esfuerzo de fluencia Vs. Tiempo



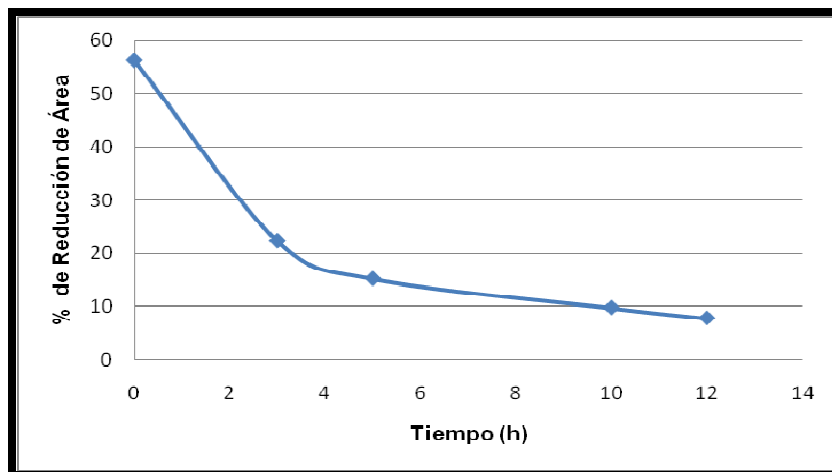
Fuente: Los Autores

Figura 31. Curva Esfuerzo último a la Tracción Vs. Tiempo



Fuente: Los Autores

Figura 32. Curva % de Reducción de Área Vs. Tiempo



Fuente: Los Autores

Tabla 5. Propiedades mecánicas determinadas por medio de las Curvas Esfuerzo - Deformación

TIEMPO (H)	ESFUERZO DE FLUENCIA σ (MPa)	RESISTENCIA ÚLTIMO A LA TRACCIÓN σ_{UTS} (MPa)	% de Reducción de Área
0	274	700	56,31
3	270	724	22,35
5	267	710	15,24
10	243	677	9,74
12	186	615	7,78

Fuente: Los Autores

Con los ensayos de tracción se determinaron las siguientes propiedades mecánicas: Esfuerzo de fluencia, Esfuerzo último a la tracción y porcentaje de reducción de área, para cada probeta expuesta a diferentes tiempos de cargamento catódico.

La concentración de hidrógeno en las muestras está influenciada por el tiempo de carga y la fugacidad del electrolito.

La figura 31 representa que el Esfuerzo Último a la Tracción aumentó levemente para tiempos de exposición de 3 y 5 horas con respecto a la muestra no hidrogenada, lo que indica cierto grado de endurecimiento en el acero por el efecto del hidrógeno en el movimiento de las dislocaciones. Mientras que para tiempos de exposición de 10 y 12 horas se evidenció disminución del grado de endurecimiento lo que conlleva a un decrecimiento del valor del esfuerzo último a la tracción.

Hay un aumento en la pérdida de ductilidad del acero con el incremento en el tiempo de exposición, lo que se puede observar en la figura 32, donde el valor del porcentaje en la reducción de área disminuye con el aumento del tiempo de exposición; demostrando que a medida que aumenta el tiempo se produce fragilización en el material.

El esfuerzo de fluencia revela un deterioro en las propiedades mecánicas del material (ver figura 30); debido a la presencia de hidrógeno, produciendo una disminución en esta propiedad cada vez que se aumenta el tiempo de exposición.

CONCLUSIONES

De la investigación realizada y de acuerdo a los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones,

- En los ensayos bajo carga constante y control catódico se puede concluir que el proceso de fractura del material estudiado en ambientes ricos en hidrógeno, ocurre a partir del interior del material en dirección a la superficie; presentando agrietamiento pero no elongación. De esta manera, se caracteriza definitivamente el mecanismo de fractura como un fenómeno de fragilización por hidrógeno.
- El acero ASTM A 283 Grado C expuesto a los ensayos de corrosión bajo tensión con cargamento catódico presento agrietamiento inducido por hidrógeno lo cual se evidencia por la presencia de grietas transversales y una fractura frágil con característica transgranular. La fractura ocurre debido al proceso de fragilización por hidrógeno.
- De la modificación realizada a la Norma NACE Standard TM 0177-2005 se puede concluir que la solución de H_2SO_4 1N con un pH de 2.0, bajo cargamento catódico, actúa de forma eficaz en la generación de hidrógeno produciendo los mecanismos de daño asociados a este y acelerando la fractura del material, comparativamente con la solución NACE (H_2S); además de facilitar la realización del ensayo haciéndolo menos peligroso y más económico.

- Las muestras expuestas a diferentes tiempos de cargamento, mostraron pérdida en sus propiedades mecánicas evidenciando el efecto que tiene el hidrógeno sobre el acero estudiado.

BIBLIOGRAFIA

1. ASTM INTERNATIONAL. A 283/ A 283M – 03 (Reapproved 2007). Standard Specification for Low and Intermediate Tensile Strength Carbon Steel Plates.
2. ASTM INTERNATIONAL. Designation: G 148 – 97 (Reapproved 2003). Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique.
3. BASTIEN, P., “Special Steels to Stress Corrosion by Hydrogen Sulfide”, *Revue de Metallurgie*, Vol. 55, pp: 310 – 312. 1958
4. BHATT, H. H. and PHELPS, E. H., “The effect of Electrochemical Polarization on the Stress Corrosion Behavior of Steels with High Yield Strength”, *Proceedings of Third International Congress on Metallic Corrosion*, Vol. 2, pp: 285 – 291, 1966.
5. BOES N, ZÜCHER H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. *Journal of less common metals*. Vol. 49, pp 223 – 240. 1976.
6. COLDREN, A. P. and TITHER, G., “Metallographic Study of Hydrogen Induced Cracking in Line Pipe Steels”, *Journal of Metals*, Vol. 28, N° 5, pp: 5 – 10, 1976.
7. DEVANATHAN, M.A; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proc. Roy. Soc. A*, Vol. 270. pp 90 – 102. 1962.

8. DONALD R. Askeland. La Ciencia e Ingeniería de los materiales. Grupo Editorial Iberoamericana, S.A. de C.V. México. 1985.
9. DOS SANTOS, V. C. Comportamento mecânico do aço API 5L X – 60 com e sem hidrogênio. Tese Mestre em ciências em engenharia Metalúrgica e de Materiais. Río de Janeiro, RJ - Brasil. Junho de 2005.
10. GOLOVANENKO, S.A., ZIKKEEV, V. N. and POPOVA, L. V., “Effect of Alloying Elements and Structure on the Resistance of Structural Steels to Hydrogen Embrittlement”, Metal Science and Heat Treatment, Vol 20, pp: 3 – 14, 1978.
11. HUGHES, P. C., LAMBORN; I: R.; and LEIBERT, B. B., “Delayed Fracture of Low Alloy High – Strength Steel at Controlled Corrosion Rates”, Journal of Iron and Steel Institute, pp: 728 – 731, 1965.
12. IKEDA, A. and KOWAKA, M., Stress Corrosion Cracking of Low and High – Strength Steels in Wet Hydrogen Sulfide Environment”, Chemical Economy and Engineering Review, Vol 10, Nº 5, pp: 12 – 22, 1978
13. IKEDA, A. NAKAMURA, A. and KUSHIDA, J. Evaluation Method of HIC Susceptibilities of Steels for Pipelines and Pressure Vessel. Osaka, Japan. 1990. PRAGER, Martin. Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel Service. Ed. The Materials Properties Council Inc. USA. 1993.
14. IINO, M., “The Extension of Hydrogen Blister Crack Array in Line Pipe Steels”, Metallurgical Transactions, Vol 9^a, Nº 11, pp: 1581, 1978.

15. IINO, M., NOMURA, N. and TAKEDA, T., "Engineering Solutions to the H₂S Problem in Line Pipes", Proceedings of Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels of the First International Conference, Ed. C.G. Interrante G. M. Pressouyre – ASM, 1982.
16. IKEDA, A., MORITA, Y. and TERASAKI, F., "On the Hydrogen Induced Cracking of Line Pipe Steel Under wet Hydrogen Sulfide Environment". Paper N° 487, Second Int. Cong. on Hydrogen in Metals. 1977.
17. JOIA, C. J. B de; MOACYR, J., Monitoração da integridade de equipamentos em serviço com H₂S. Cenpes/Petrobras. 1997.
18. KANE, R.D., "Roles of H₂S Behaviour of Engineering Alloys", International Metals Reviews, vol 30, N° 6, pp. 291 – 301, (1985).
19. NACE INTERNATIONAL. TM 0177 – 2005. Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environmets. Appendix A.
20. NAGUMO, M., "Line Pipe for Sour Service", Copper in Steel Proceedings, ATB – METALLURGIE, Vol. 23, N° 3, pp: 11.1 – 11.22, 1983.
23. PETCH, N. J., "The Lowering of Fracture Stress due to Surface Adsorption". Phil. Mag., Vol. 1 N° 8, pp: 331. 1956.
24. PETCH, N. J., "The Delayed Failure of Metals under Static Load", Nature, Vol. 169, pp; 842, 1952. (Citado por GOLOVANENKO, S.A., ref. 25.

25. POTAK, Ya. M., Brittle Fracture of Steel and Steel Parts, Oborongiz, pp; 389, 1985. (Citado por GOLOVANENKO, S.A., ref. 25.
26. SCHARFSTEIN, L. R. and EISENBROWN, h., "Potential Time Curves Obtained During the Stress Cracking of Metals", Nature, Vol. 188, PP: 572. 1960.
27. SERGEEVA, T. K. and GOLOVANENKO, S. A., "Microstructural Aspects of Failure Caused by Hydrogen Embrittlement of Gas Pipeline Steels", Proceedings of an INt. Seminar on Fracture in Gas Pipeline, pp: 219 – 243, 1984.
28. TRAUMAN, J. E., PERRY, R. and CHAPMAN, G. N., "Stress Corrosion Cracking of Martensitic Stainless Steels", J.I:S:I: pp; 745 – 756, 1964.
29. TROIANO, A., Transactions ASM, Vol. 52 N° 54, 1960. (Citado por GOLOVANENKO, S. A., ref. 25.
30. UHLIG, H. H., "Action of Corrosion and Stress on 13%CR Stainless Steel", Metal Progress, Vol. 57, pp: 486 -487. 1950.
31. VARGAS, Fabio, Estudio del Comportamiento de Recubrimientos Termorociados Expuestos a Ambientes Hidrogenados. Tesis de Maestría Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2003.
32. VILA, CASADO, Gustavo, Corrosión Electroquímica – Mecanismos y Métodos de Control. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia.
33. VIYAVIT, Ekkarut, Numerical Simulation of Hydrogen Assisted cracking in supermartensitic stainless steel weelds. M.Eng, Hamburg, 2005.

34. VOLMER, L. M., "The Behaviour of Steels in Hydrogen Sulfide Environments", Corrosion, pp: 324 – 328, (1958).

35. WEIBUL, I., "Stress Corrosion Cracking in High Strength Steel of Hydrogen Embrittlement", Advances in Aeronautical Sciences- Pergamon Press, Vol. 3, pp: 335 – 356, 1962.

36. ZAOFEM C, and SIMS, S. "Hydrogen Embrittlement, Internal Stress, and Defects in Steel", Transactions AIME, Vol. 145, pp 225. 1941.

