

**ESTUDIO DEL EFECTO CONJUNTO DEL ENVEJECIMIENTO Y DEL
HIDRÓGENO SOBRE LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL ACERO
2¼Cr1Mo PRESENTES EN EQUIPOS DE PLANTAS DE PROCESO
DE ECOPETROL S.A.**

**ERMINSSON TIRADO DELGADO
MARÍA ANGÉLICA CASTELLANOS BOTHÍA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2012**

**ESTUDIO DEL EFECTO CONJUNTO DEL ENVEJECIMIENTO Y DEL
HIDRÓGENO SOBRE LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL ACERO
2¼Cr1Mo PRESENTES EN EQUIPOS DE PLANTAS DE PROCESO
DE ECOPEPETROL S.A.**

**ERMINSSON TIRADO DELGADO
MARÍA ANGÉLICA CASTELLANOS BOTHÍA**

**Trabajo de Grado para optar al título de
INGENIERO METALÚRGICO**

DIRECTOR:

CARLOS EDUARDO BLANCO PINZÓN

Ingeniero Metalúrgico, Dr.

CO DIRECTORA:

ANA EMILSE COY ECHEVERRIA

Ingeniera Metalúrgica, Dra.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2012

Este trabajo está dedicado en principio a nuestro Señor Dios todopoderoso, quien por medio de su luz diaria me llenó de fuerza espiritual, la salud y la Fe para cada día continuar con la batalla.

A mi familia, quienes desde el núcleo del hogar significaron la energía que alimentaba cada día mi deseo de materializar este gran sueño. A mi mamita querida MARIA AZUCENA DELGADO FORERO y a mi padre ERMINSSON TIRADO AMADO, por traerme a este mundo, por hacer de mí una persona útil a la sociedad, por reprenderme si la situación lo hacía meritorio, por estar a mi lado de forma incondicional, y por supuesto, por exigirme y creer siempre en mí, en mis capacidades, mis habilidades y mi ser. A mi hermana, ANGIE KATTERINE TIRADO DELGADO, por ser esa mano amiga que siempre me acompañó y me escuchó cuando más lo necesitaba, por representar esa voz de aliento diario y por hacerme sentir más que su hermano su mejor amigo.

A mi novia NANCY LILIANA RIBERO RUGELES, pues su compañía fue de gran importancia en momentos en los cuales creí sucumbir; por estar en los momentos más difíciles y triviales de esta aventura emprendida, para llenarme de serenidad y de calma, en pro de ser más asertivo dejando atrás todos los errores cometidos.

A esos seres de luz que a diario mi acompañan e iluminan mi camino, por ayudarme a tomar la mejor decisión y por permitirme tomar un alto en el camino para recapitular e iniciar de cero y finalmente entregar lo mejor de mí.

A la familia CASTELLANOS BOTHIA, por abrirme las puertas de su casa, por darme una mano amiga que siempre me acompañó, por acogerme en su hogar y por hacerme sentir un miembro más de ese bello núcleo familiar que con los años han conformado y que gracias a la vida tuve la oportunidad de conocer.

A mi compañera de proyecto por haberme permitido entrar en su vida en aras de crear este grupo proactivo y sinérgico que venció cada uno de los muros que se levantaron en el camino.

ERMINSSON

“Solo Dios basta”. A Él todo el mérito de nuestro trabajo, todo lo que pusimos en Sus manos lo devuelve en bendición dándonos la alegría de haber soñado y la paz de lograrlo.

A mis papás que a pesar de muchos sacrificios, hoy ven con orgullo el alcance de su apoyo, cariño y paciencia en mi proceso. Gracias por decirle sí! a mi vida y ayudarme a construirla todos los días.

A mis hermanas Diana, Patty, Laura y Liliana, que en su particularidad me han enseñado a valorar la familia como prioridad en todas mis acciones.

A mi Juancho hermoso que desde que sé que existe ha sido (después de Diosito) mi motivación y quien no me deja perder de vista el valor de la vida y la alegría de vivirla.

A Don Erminsson, Doña Azucena y Angie quienes más allá del trajín, las carreras y los trasnochos que pasamos en su casa, siempre me hicieron sentir bien acogida, además de permitirme compartir su vida con mi familia.

A mis amigos que nunca entendieron qué estudiaba o a qué me iba a dedicar, pero que su incondicionalidad y fortaleza me dieron la certeza de estar construyendo mi vida con su compañía. Gracias Lau, Liz, Jeri, Nany, Ángela, Miguel D, Melissa, Marcos, Hernando, Sohad.

A los que, por voluntad de Dios, me permitieron entrar en su “parche” de estudio que se convirtió en un construir vida juntos: Johncito, Alex, Julicita, David. Gracias por disfrutar de mis torpezas, apoyarse en mi como yo en ustedes y confiar en que siempre pude (y puedo) ser mejor.

A todos los que por un “Hola Tu” sonreían sabiendo de quién venían esas palabras.

A Erminsson que con su lema “estamos hechos para cosas grandes” me contagió de sus ganas de conseguir cuanto se propone y comenzar a soñar y sobreponernos ante toda dificultad, siempre con la seguridad de hacer las cosas bien y dando lo mejor que tenemos. Gracias por involucrarme en tus sueños.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darnos la vida, la salud y el enriquecimiento espiritual, sin esos tres pilares hubiese sido imposible contemplar una meta tan bien cumplida como esta.

Al señor Julio Forero, porque sin su acompañamiento y perseverancia nada de esto se hubiese llegado a feliz término, o al menos dentro del tiempo trazado. Gracias por brindarnos su amistad, sus conocimientos y sus valiosos aportes que la experiencia le han permitido adquirir. Gracias por su paciencia.

A la profesora Ana Emilse Coy por creer en nosotros, entregarse a nuestro proyecto; por su paciencia, generosidad e incondicionalidad sin importar el momento ni las circunstancias, y porque más que quien acompañó la dirección del proyecto, fue una amiga que nos apoyó y defendió en todo y con todo.

A la profesora Sandra García y El Dr. Carlos Pinzón, por brindarnos la oportunidad de trabajar a su lado, por orientarnos y corregirnos en su momento y por dar ese voto de confianza en nosotros, en nuestras capacidades y en nuestro trabajo.

Al Ing. Edwin Morantes por su guía, acompañamiento y gestión.

Al Instituto Colombiano del Petróleo por el apoyo financiero y humano.

Al personal del Laboratorio de Ingeniería de Materiales del ICP que desde siempre estuvieron atentos y dispuestos a ayudar, enseñar y orientar en cada detalle de nuestro proyecto.

A los profesores Custodio Vásquez, Darío Peña, por la disposición del laboratorio del GIC y el acompañamiento académico durante las pruebas.

A los profesores Jaime González y Afranio Cardona por recibir nuestras inquietudes y guiarnos con su sabiduría y criterio en el desarrollo del proyecto.

A todos los profesores que con su ejemplo, conocimientos y amor a su profesión, nos guiaron en nuestra vida universitaria.

A los técnicos Mario, Ambrosio, Domingo, Javier, que por su calidad de seres humanos vimos nuestra profesión más cercana y con muchas cosas por descubrir.

Al señor Miguel Acuña que en medio de su trabajo, tuvo la paciencia y la disposición de colaborarnos con el material y nos enseñó a disfrutar del trabajo diario con la jovialidad que lo caracteriza.

A Doña Alcirita, que tanta paciencia nos tuvo en cada trámite que nos exigió el proyecto.

A quienes con tantas experiencias distintas compartimos sueños, frustraciones, trasnochos, peleas, logros. Personas como John, Alex, July, David, nos hacen sentir orgullosos de conseguir un sueño común.

A nuestras familias y amigos por apoyarnos, acompañarnos y compartir con nosotros la alegría de terminar esta etapa de nuestras vidas.

“Sólo un exceso es recomendable en el mundo: el exceso de gratitud” JB...

GRACIAS!!!!

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	20
1. OBJETIVOS.....	22
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	22
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
2. MARCO TEÓRICO	23
2.1. HIDROTRATAMIENTO.....	23
2.2. ACEROS AL CROMO MOLIBDENO (Cr –Mo)	25
2.2.1. Acero 2¼Cr-1Mo.....	28
2.3. MECANISMOS DE DAÑO EN ACEROS Cr Mo.....	29
2.3.1. Fragilidad por revenido	29
2.3.2. Daño por hidrógeno	30
2.4. FUNDAMENTOS DEL HIDRÓGENO EN ACEROS	32
2.4.1. Ingreso del hidrógeno en aceros	33
2.4.2. Solubilidad y atrapamiento del hidrógeno	35
2.5. TENACIDAD A LA FRACTURA	38
2.5.1. Mecánica de la Fractura Lineal –Elástica (MFLE).....	43
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	46
3.1. MATERIAL DE ESTUDIO.....	47
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE ESTUDIO	48
3.2.1. Análisis de composición química.....	48
3.2.2. Dureza	49
3.2.3. Ensayo de tracción	49
3.2.4. Análisis metalográfico	50
3.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	51
3.3.1. Ensayo de polarización potenciodinámica	51
3.3.2. Ensayo de Permeación de hidrógeno	51

a)	Preparación de las muestras	52
b)	Composición del electrolito	53
c)	Montaje experimental de permeación	53
3.3.3	Hidrogenación	54
3.4.	ENSAYOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA	56
3.4.1.	Ensayo de impacto Charpy-V.....	56
3.5.	ESTUDIO COMPARATIVO	57
3.6.	DISEÑO DE LA CELDA DE PERMEACIÓN	57
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	58
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	58
4.1.1.	Composición Química	58
4.1.2.	Dureza	59
4.2.	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	66
4.2.1.	Polarización potenciodinámica.....	66
4.2.2.	Recubrimiento de paladio	68
4.2.3.	Permeación de hidrógeno	68
4.2.4.	Hidrogenación	70
4.3.	DETERMINACION DE TENACIDAD A LA FRACTURA.....	73
4.3.1.	Ensayo Charpy	73
4.3.2.	Determinación de tenacidad a fractura K_{Ic} a partir de energía de impacto Charpy-V.....	77
4.3.2.1.	Porcentaje de fractura dúctil	81
4.4.	ESTUDIO COMPARATIVO	86
4.5	DISEÑO CELDA DE PERMEACIÓN	88
	CONCLUSIONES	94
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
	BIBLIOGRAFÍA.....	105
	ANEXO A	112

LISTA DE FIGURAS

		pág.
Figura 1.	Esquema de una unidad de hidrotratamiento.....	24
Figura 2.	Esquema de un Reactor HDT.....	25
Figura 3.	Efecto del Cromo en la resistencia a la fluencia (creep) de aceros con diferentes cantidades de Molibdeno.....	28
Figura 4.	Átomos de hidrógeno disueltos.....	32
Figura 5.	Interacción hidrógeno-metal.....	34
Figura 6.	Esquema de los diferentes destinos del hidrógeno en la red cristalina.....	37
Figura 7.	Ejemplo de fractura frágil y dúctil representado en gráfico Esfuerzo Vs. Deformación.....	39
Figura 8.	Esquema de red cristalina con la presencia de un defecto interno.....	40
Figura 9.	Modelo de Griffith de fractura frágil.....	41
Figura 10.	Categorías de fractura de acuerdo a la extensión de la zona plástica.....	42
Figura 11.	Modos de desplazamiento de las superficies de fractura.....	43
Figura 12.	Diagrama de flujo de ensayos realizados.....	46
Figura 13.	Esquema del reactor HDT. Ventana extraída del reactor HDT.....	47
Figura 14.	Muestras extraídas del reactor, a) sección transversal y b) muestras seleccionadas para diferentes ensayos.....	48
Figura 15.	Zonas para toma de dureza Brinell en probeta rectangular.....	49
Figura 16.	Plano de probeta rectangular para el ensayo de tracción.....	50

Figura 17.	Probeta seccionada para estudio metalográfico.....	50
Figura 18.	Montaje de permeación electroquímica.....	54
Figura 19.	Montaje experimental de hidrogenación, a) celda y b)distribución de las probetas en la celda.....	55
Figura 20.	Orientación de las muestras en una placa.....	56
Figura 21.	Plano de probeta Charpy.....	57
Figura 22.	Micrografías obtenidas por microscopía óptica de las muestras M1 a M5, sección longitudinal, tomadas a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 200 y 500X.....	61
Figura 23.	Micrografía detallada en la zona de Interfase.....	63
Figura 24.	Perfil de concentración de hidrógeno a través del reactor.....	64
Figura 25.	Inclusiones presentes en el material en estado de entrega.....	65
Figura 26.	Cuerva de polarización obtenida.....	66
Figura 27.	Curva de polarización corregida (disminución de interferencia en los datos registrados).....	67
Figura 28.	Grafica experimental de potencial y densidad de corriente Vs tiempo.....	69
Figura 29.	Curva de permeación resultante.....	69
Figura 30.	Perfil de concentración de Hidrógeno Vs Tiempo.....	71
Figura31.	Montajes de las pruebas preliminares de hidrogenación.....	72
Figura 32.	Distribución de Nitrógeno con filtra porosa y efecto de la agitación.....	74
Figura 33.	Energía de impacto CVN en relación a concentración de hidrógeno.....	76
Figura 34.	Probetas ensayadas en condición envejecido en servicio e hidrogenadas en concentraciones 7, 8 y 8.63 ppm.....	77
Figura 35.	Tenacidad a la fractura según la concentración de hidrógeno (región de transición).....	78

Figura 36.	Relación tenacidad de fractura según CVN (upper shelf) y concentración de hidrógeno.....	80
Figura 37.	Vista macroscópica de la superficie de fractura condición recibido (envejecida en servicio).....	82
Figura 38.	Fractografía a nivel macroscópico probeta en concentración de 7 ppm.....	83
Figura 39.	Vista macroscópica de la superficie de fractura probeta hidrogenada 8 ppm.....	84
Figura 40.	Vista macroscópica de la superficie de fractura probeta hidrogenada 8,6331 ppm.....	85
Figura 41.	Variación en los parámetros de permeación de hidrógeno.....	87
Figura 42.	Celda de permeación de hidrógeno.....	88
Figura 43.	Montaje experimental de la prueba de permeación en GIC.....	89
Figura 44.	Estado de la muestra después de la prueba de permeación...	89
Figura 45.	Celda de permeación con celdas planas.....	90
Figura 46.	Celdas planas. Vista interior de celda y posición frente a la muestra.....	90
Figura 47.	Pieza de acople de la doble celda. Disposición de la muestra (electrodo de trabajo ET) dentro de la pieza.....	91
Figura 48.	Detalle de orificio para salida de cable de contacto de la muestra a ensayar.....	91
Figura 49.	Elementos y accesorios de la celda de permeación el Laboratorio de Ingeniería de Materiales del Instituto Colombiano de petróleo ICP.....	92
Figura 50.	Montaje de prueba de permeación.....	93
Figura 51.	Estado de la muestra después de la prueba de permeación...	93

LISTA DE TABLAS

		pág.
Tabla 1.	Composición nominal de aleaciones usadas a altas temperaturas	27
Tabla 2.	Temperatura máxima de operación de algunos aceros al Cr-Mo..	27
Tabla 3.	Características de solución de trabajo.....	53
Tabla 4.	Composición química del acero 2¼Cr-1Mo envejecido en servicio.....	58
Tabla 5.	Resultados ensayo de dureza.....	59
Tabla 6.	Propiedades mecánicas determinadas en ensayo de tracción.....	60
Tabla 7.	Condiciones para deposición de recubrimiento de paladio.....	68
Tabla 8.	Ecuaciones para el cálculo de los parámetros de permeación.....	70
Tabla 9.	Resultados de permeación.....	70
Tabla 10.	Energía CVN obtenida para cada condición del material.....	73
Tabla 11.	Energía CVN en las condiciones de hidrogenación definitivas.....	75
Tabla 12.	Valores de energía CVN y tenacidad a la fractura K _{Ic} según correlación Robert & Newton.....	78
Tabla 13.	Valores de energía CVN y tenacidad a la fractura K _{Ic} según correlación Iwadata-Karushi-Watanabe.....	79
Tabla 14.	Parámetros de permeación en las diferentes condiciones.....	86

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Informe de Permeación	112

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO CONJUNTO DEL ENVEJECIMIENTO Y DEL HIDRÓGENO SOBRE LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL ACERO 2¼Cr-1Mo PRESENTES EN EQUIPOS DE PLANTAS DE PROCESO DE ECOPETROL S.A.*

AUTORES: TIRADO D., Erminsson. CASTELLANOS B., María Angélica**

PALABRAS CLAVES: Tenacidad a la fractura, fragilización por hidrógeno, acero 2¼Cr-1Mo, reactor de hidrot ratamiento, celda de permeación.

CONTENIDO:

En este estudio se evaluó el efecto del envejecimiento en servicio y del hidrógeno en las propiedades mecánicas del acero 2¼ Cr-1Mo proveniente de un reactor de hidrot ratamiento que operó durante 43 años. Se realizó la caracterización de material en estado de entrega (envejecido en servicio) mediante ensayos de dureza Brinell, tensión y microscopía óptica. El comportamiento de la tenacidad a la fractura del material se determinó a partir de los valores de energía obtenidos mediante ensayo de impacto Charpy V-Notch (CVN) y los valores de K_{Ic} obtenidos de las ecuaciones Iwade-Karushi-Watanabe y Robert-Newton. El ensayo Charpy se realizó sobre las muestras envejecida en servicio e hidrogenada en laboratorio a tres concentraciones 7, 8 y 8.63 ppm.

Los resultados de caracterización del material envejecido en servicio mostraron una variación de los valores de dureza de la zona interna y externa de la pared del reactor asociados a cambio microestructurales sufridos por el acero, especialmente en la zona cercana al cladding. Con respecto a la tenacidad a la fractura, este estudio reveló que al aumentar la concentración de hidrógeno disminuyó la tenacidad del acero presentando una respuesta totalmente frágil con la mayor concentración de hidrógeno. Lo anterior se evidenció en el cambio sufrido por la morfología de fractura que fue desde un aspecto fibroso, opaco y con alta deformación para el material envejecido sin hidrogenar, hasta una morfología frágil de aspecto granular, brillante con mínima deformación en los labios de fractura para el material hidrogenado a la mayor concentración. Esto confirmó el efecto fragilizante del hidrógeno sobre el material envejecido en servicio.

Los estudios también permitieron diseñar una celda de permeación de hidrógeno que garantizó la hermeticidad del montaje y con la cual contará el Laboratorio de Ingeniería de Materiales para futuros estudios.

* Trabajo de Investigación

**Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Dr. Carlos Eduardo Blanco Pinzón. Codirectora Dra. Ana Emilse Coy Echeverría.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE AGING AND HYDROGEN COMBINED EFFECT ON THE FRACTURE TOUGHNESS OF A 2 ¼ Cr-1Mo STEEL THAT EXIST IN PROCESS EQUIPMENTS OF ECOPETROL S.A. *

AUTHORS: TIRADO D., Erminsson. CASTELLANOS B., María Angélica**

KEYWORDS: Fracture toughness, Hydrogen Embrittlement, 2¼Cr-1Mo steel, hydrotreatment reactors, permeation cell.

DESCRIPTION:

This study evaluated the combined effect of the aging in service and hydrogen on the mechanical properties of a 2¼Cr-1Mo steel. This steel was taken from a hydrotreating reactor that operated during 43 years. The as-received material (aged in service) was characterized by Brinell hardness tests, tensile test and optical microscopy. The fracture toughness behavior was determined from the K_{Ic} values obtained from Iwadate-Karushi-Watanabe and Robert-Newton based on Charpy V-Notch (CVN) impact test results. The Charpy testing was performed on aged in service samples and hydrogenated in laboratory at three concentrations 7, 8 and 8.63 ppm.

The characterization results of aged in service material showed a variation of the hardness values from the internal to the external reactor wall associated to microstructural changes suffered by the steel, especially in the area near to the cladding. Regarding to fracture toughness, this study revealed that in response to hydrogen concentration increasing the toughness of steel decreased, exhibiting an overall brittle response with the highest concentration of hydrogen. It was evident in the suffered change by the fracture's morphology that was from a fibrous, opaque and high deformation for unhydrogenated in laboratory aged material, to a granular morphology, bright surface with minimal strain on the lips of fracture for hydrogenated material at the highest concentration. It's confirmed the hydrogen embrittling effect on aged in service material.

Besides, studies allowed designing a hydrogen permeation cell that guaranteed tightness assembly and which the Materials Engineering Laboratory will have for future studies

* Research Work

** Physical Chemistry Engineering Faculty. Metallurgical Engineering School. Director Dr. Carlos Eduardo Blanco Pinzón. Codirector Dra. Ana Emilse Coy Echeverría.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la disminución en las reservas de crudos livianos y medios ha hecho que la industria petrolera centre sus esfuerzos en la extracción y tratamiento de crudos pesados. Actualmente, en Colombia éstos constituyen el 60% de la producción nacional representada en 93000 barriles diarios, con una tendencia positiva dentro de los próximos 10 años [1]. Esta tendencia le exige a la industria renovar los procesos de refinación del crudo ajustados a los requerimientos ambientales establecidos por la legislación actual. Ecopetrol S.A. está a la vanguardia de estos cambios mundiales y ha venido implementando estrategias que la han posicionado como una de las compañías más comprometidas con el medio ambiente.

En el cumplimiento de este objetivo se está realizando la modernización de la planta de hidrotreatmento en la refinería de Barrancabermeja, teniendo como base que los equipos que se venían utilizando habían operado por más de 40 años y a su vez fueron diseñados para procesar crudo menos nocivo para la integridad de los mismos. Es sabido que, durante su operación, los componentes de estas unidades de proceso están expuestos a condiciones agresivas, altas temperaturas y presencia de hidrógeno, que pueden comprometer su integridad y desempeño.

El acero 2¼Cr-1Mo es comúnmente usado en la fabricación de equipos en plantas de hidrotreatmento, los cuales trabajan a temperaturas y presiones alrededor de 565°C (1050°F) y 28Mpa (4Ksi), respectivamente [2]. A estas condiciones, los principales mecanismos que afectan este material son aquellos que involucran la fractura frágil a bajas temperaturas, cuyo efecto se ve favorecido por fenómenos asistidos ambientalmente, y de fragilización, incrementando la susceptibilidad de falla del componente con su tiempo en servicio.

Por tanto, estudiar el efecto que el hidrógeno y el envejecimiento en servicio tienen en los aceros constituyentes de estos dispositivos se ha convertido en un tema de gran importancia, especialmente para el análisis de integridad y vida residual de los mismos. Sin embargo, la mayoría de los estudios realizados hasta el momento han evaluado este material en condiciones de operación simuladas a nivel de laboratorio, donde no se tienen en cuenta variables como: la generación correspondiente de fabricación del acero, las condiciones operacionales propias de cada refinería, así como las diferentes eventualidades características de su condición en servicio.

La presente investigación planteó como objetivo evaluar el efecto conjunto del envejecimiento en servicio y del hidrógeno sobre el acero $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$, correspondiente a un reactor de hidrotreatmento de la refinería de Barrancabermeja y cuyo tiempo en servicio se estimó en 43 años. Dicha evaluación se realizó mediante pruebas de dureza, de composición química, caracterización metalográfica, y de tracción, así como mediante la determinación de la tenacidad a la fractura a través del ensayo Charpy, para dos variables de estudio: envejecidas en servicio e hidrogenadas en laboratorio.

Los resultados permitieron, además de conocer condiciones reales de daño en servicio del reactor, llevar a cabo un estudio comparativo con relación a estudios previos realizados por Ecopetrol S.A. sobre este tipo de acero en estado de entrega e hidrogenado artificialmente.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento de la tenacidad a la fractura del acero 2¼Cr 1Mo, envejecido en servicio e hidrogenado en laboratorio, a través del ensayo Charpy

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar muestras en servicio del acero 2¼Cr-1Mo, tomadas de una planta de hidrot ratamiento de Ecopetrol S.A., mediante ensayo de tracción, análisis metalográfico y de composición química.

Determinar la tenacidad a la fractura, en probetas de acero 2¼Cr-1Mo provenientes de una planta de hidrot ratamiento de Ecopetrol S.A., envejecidas en servicio e hidrogenadas en laboratorio, mediante ensayo Charpy.

Comparar los resultados de tenacidad a la fractura del material envejecido en servicio objeto de esta investigación, con relación a datos obtenidos sobre este acero en estado de entrega e hidrogenado artificialmente, en estudios previos realizados por Ecopetrol S.A.

Diseñar una celda de doble compartimento para realizar ensayos de permeación de hidrógeno a nivel de laboratorio.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. HIDROTRATAMIENTO

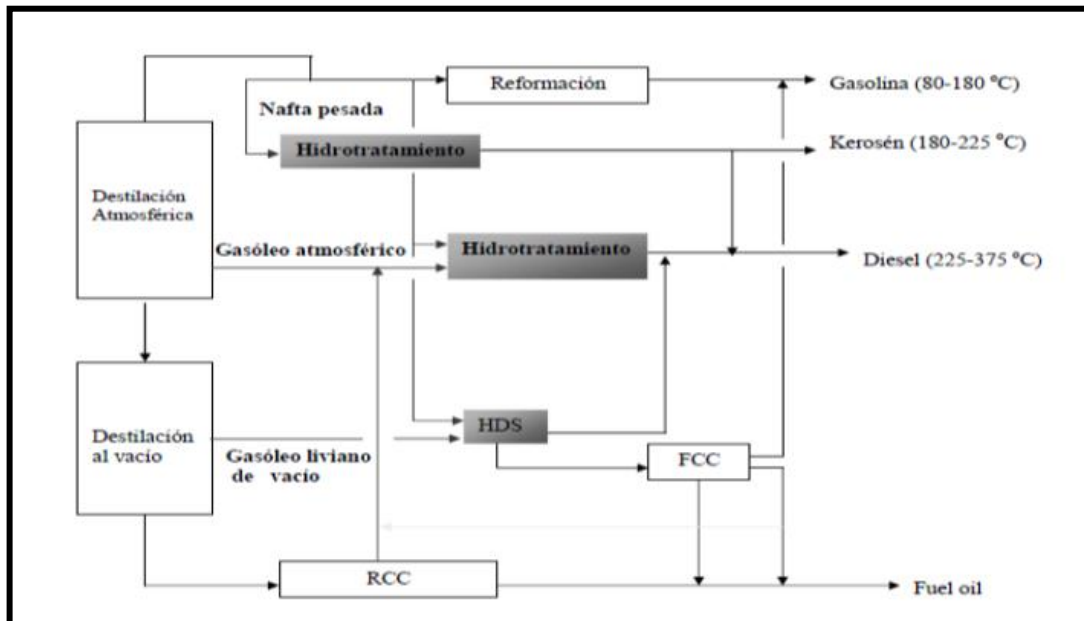
El hidrotratamiento involucra un conjunto de procesos en la refinación del petróleo que tienen como objetivo separar, transformar y purificar los destilados medios obtenidos. Es así como se obtienen productos con menor porcentaje de impurezas, de mejor calidad y mayor competitividad, ajustados a los requerimientos ambientales para la industria petrolera.

Estos procesos se realizan en una instalación específica denominada unidad de hidrotratamiento (HDT) (Figura 1), donde se encuentran distribuidos reactores acondicionados para efectuar las reacciones de hidrogenación que posibilitan la reacción de una corriente de hidrocarburo e inyección de hidrógeno que, en presencia de un catalizador, promueve la interacción entre ellos bajo condiciones de temperatura y presión específicas.

La hidrogenación se puede clasificar en 2 procesos [3]: destructivos y no destructivos. Los procesos hidrogenación destructiva (hidrocraqueo) se caracterizan por la conversión de constituyentes de materia prima de mayor a menor peso. Dicho tratamiento requiere condiciones severas de procesamiento y el uso de altas presiones de hidrógeno para reducir al mínimo las reacciones de polimerización y condensación que conducen a la formación de coque, perjudicial para los equipos, y además aumenta el consumo de energía en el proceso. Por su parte, los procesos no destructivos, llamados también de hidrorefino, se utilizan generalmente con el propósito de mejorar la calidad del producto eliminando nitrógeno, oxígeno y azufre (constituyentes principales del crudo), en forma de amoníaco, agua y sulfuro de hidrógeno, respectivamente.

Previa aplicación del proceso de hidrotratamiento, se lleva a cabo la destilación del crudo; la destilación puede ser al vacío o atmosférica, siendo ésta última generadora de productos más livianos. Los destilados al vacío son transportados a reactores de hidrocracking mientras que los atmosféricos (gas liviano de petróleo GLP, queroseno, naftas y gasóleo ligero) se envían a unidades de hidrotratamiento (Figura 1).

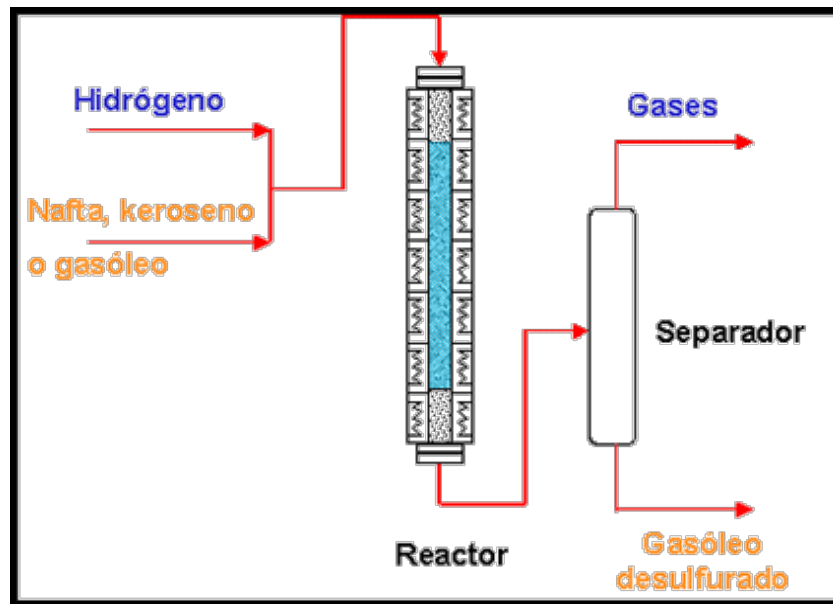
Figura 1. Esquema de una unidad de hidrotratamiento



Fuente: Ref. [4]

Entre las reacciones que se llevan a cabo en un reactor HDT (Figura 2) se encuentran la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrogenación (HDN), la desmetalización, entre otras. Éstas dependen del tipo de hidrocarburo a tratar, de las impurezas a remover y cantidad de hidrógeno presente.

Figura. 2. Esquema de un Reactor HDT



Fuente: Ref. [5]

Dadas las condiciones de presión y temperatura a las que están sometidos estos reactores, se hace necesario el uso de materiales especiales para su fabricación, dentro de los cuales se encuentran los aceros al Cromo Molibdeno.

2.2. ACEROS AL CROMO MOLIBDENO (Cr –Mo)

Los aceros ferríticos Cr-Mo son comúnmente usados en la fabricación de componentes para la industria petroquímica, nuclear y plantas generadoras de energía. Estas aplicaciones le exigen al material una excelente respuesta frente a las altas temperaturas y presiones, garantizando su integridad estructural.

La resistencia mecánica y a la degradación química, que posee este tipo de aceros, se debe a su composición química, donde los elementos aleantes juegan un papel importante. Estos aceros contienen hasta un 0,15% de carbono, con contenido de cromo que varía desde 0,5 a 9% y molibdeno desde 0,5 a 1%, en

peso [6]. El cromo se comporta como formador y estabilizador de carburos y, en altas concentraciones, le proporciona mayor resistencia a la corrosión. El molibdeno, por su parte, favorece la formación de carburos estables a alta temperatura aumentando la resistencia mecánica, lo que se traduce en una buena resistencia a la termofluencia (creep) [6]. Esta combinación de propiedades lo convierte en el preferido para la fabricación de tuberías y recipientes a presión en la industria petroquímica [2]

Por otra parte, estos aceros se pueden diferenciar por el tratamiento térmico al que fueron sometidos durante su fabricación: en condiciones de normalizado y revenido, templado y revenido o recocido [6].

El criterio de selección de un acero al Cr-Mo, para determinadas aplicaciones, se fundamenta en la capacidad que tienen éstos para desempeñarse bajo condiciones de temperatura y presión. Sin embargo, sus propiedades mecánicas se ven afectadas cuando, por efecto de la temperatura y el tiempo en servicio, el material sufre cambios microestructurales influenciados por la composición química, el historial de operación y las condiciones de trabajo.

Si bien es cierto que los aceros austeníticos son más idóneos para estas aplicaciones, los aceros ferríticos poseen menor coeficiente de expansión térmica, mayor conductividad térmica y una relación costo/beneficio más asequible para la industria.

El aumento de las características mecánicas a alta temperatura (resistencia a la termofluencia) está asociado a la presencia de elementos de aleación que, para determinadas combinaciones y porcentajes, favorecen el endurecimiento por solución sólida y/o por precipitación de partículas (carburos) dispersas y estables a alta temperatura. En la Tabla 1 se presenta la composición nominal de algunos aceros usados en aplicaciones a altas temperaturas.

Tabla 1. Composición nominal de aleaciones usadas a altas temperaturas.

Composición nominal (% en peso)	1Cr-1/2Mo	1¼Cr- ½Mo	2¼Cr-1Mo	5Cr- ½Mo	9Cr-1Mo
C	0.15*	0.20*	0.15*	0.15*	0.02*
Mn	0.3-0.61	0.50-0.8	0.30-0.60	0.30-0.60	0.35-0.65
Cr	0.50-1.25	1.00-1.50	2.00-2.25	4.0-6.0	8.0-10
Mo	0.44-0.65	0.45-0.65	0.90-1.10	0.45-0.65	0.90-1.20
Si	0.50*	0.60*	0.50*	0.50*	1.00*
P	0.045*	0.045*	0.035*	0.040*	0.04*
S	0.045*	0.045*	0.035*	0.030*	0.045*

* Valores máximos.

Fuente: Ref. [6]

Aunque, los aceros al Cr-Mo tienen una buena combinación de propiedades, éstos están limitados a una temperatura de aplicación específica, sin llegar a superar los 650°C, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Temperatura máxima de operación de algunos aceros al Cr-Mo

Acero	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

Fuente: Ref. [6]

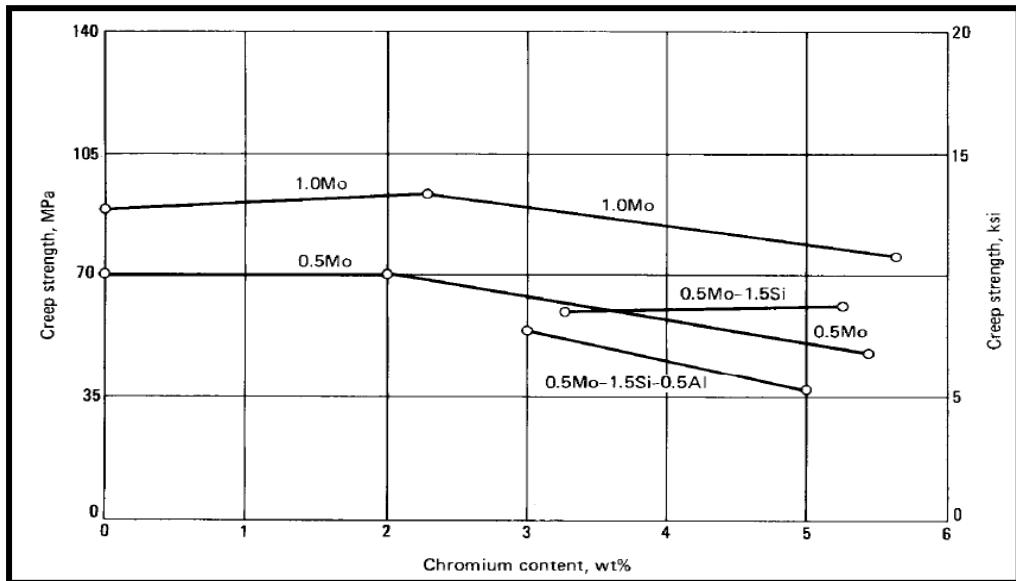
Dentro del grupo de aceros ferríticos más usados para la fabricación de componentes para reactores HDT se encuentra el acero 2¼Cr-1 Mo.

2.2.1. Acero 2¼Cr-1Mo

El acero 2¼Cr-1Mo es comúnmente usado en la fabricación de equipos en plantas de hidrotreatmento, hidrocracking e hidrosulfuración, los cuales operan a temperaturas y presiones alrededor de 565°C (1050°F) y 28 MPa (4Ksi) [2] respectivamente. Específicamente, para esta aleación, se reporta en la bibliografía un desempeño favorable hasta 650°C en ambientes libres de hidrógeno y hasta un máximo de 480°C en medios con presencia de hidrógeno [6].

Este tipo de aleación presenta una respuesta óptima a la resistencia a la corrosión combinado con la resistencia a la deformación altas temperaturas. En la Figura 3 se puede observar que el cromo es más efectivo en el fortalecimiento de los aceros Cr-Mo cuando se usa una cantidad de 2.25%p/p combinado con 1%p/p de Mo.

Figura 3. Efecto del Cr en la resistencia a la fluencia (creep) de aceros con diferentes cantidades de Mo.



Fuente: Ref. [7]

Tomando en consideración los parámetros de operación como temperatura, presión, medio corrosivo, carga de procesamiento, entre otros, se establece en la norma API 571 (American Petroleum Institute) que el acero 2¼Cr-1Mo se ve afectado por los siguientes mecanismos de daño [8]:

- Fragilización por revenido (Temper Embrittlement).
- Ataque por hidrógeno a alta temperatura (High Temperature Hydrogen Attack (HTHA)).
- Fragilización por hidrógeno (Hydrogen Embrittlement).

2.3. MECANISMOS DE DAÑO EN ACEROS Cr Mo

2.3.1. Fragilidad por revenido

La fragilidad por revenido en los aceros ferríticos se conoce como uno de los principales mecanismos por los cuales se puede ver afectada la integridad y el desempeño en servicio de componentes constituidos con este tipo de material.

Este tipo de daño se fundamenta en una disminución de la tenacidad a la fractura del acero como resultado de su exposición en el rango de temperaturas entre 340 y 590°C [8], durante un prolongado periodo de tiempo. Bajo estas condiciones se favorece la segregación de impurezas de Si, Mn, P, Sn, As y Sb [9] a lo largo de las fronteras de los granos, lo cual provoca una disminución en la resistencia cohesiva entre ellos y ocasiona, generalmente, fractura intergranular [10].

En el acero 2¼Cr-1Mo la fragilización por revenido se desarrolla más rápidamente a 482°C, sin embargo el daño es mucho más severo cuando es expuesto a 440°C durante un tiempo prolongado [8]. Además, se debe considerar la generación correspondiente de fabricación ya que aquellos que fueron fabricados antes de 1972 son aún más susceptibles [8]. Esto se debe a que las técnicas de

manufactura propias de la época favorecerían una mayor presencia de impurezas en estos aceros [8].

Conforme a lo mencionado anteriormente, el acero 2¼Cr-1Mo, que se emplea como material estructural en las unidades de hidrotratamiento, es potencialmente susceptible a que sus propiedades mecánicas se vean afectadas; esto se deriva en una disminución de la tenacidad a la fractura, propiedad que se define como la capacidad que tiene un material que contiene imperfecciones para resistir una carga aplicada sin fracturar. Esta propiedad puede ser determinada mediante el ensayo mecánico de impacto Charpy. De esta forma se puede evaluar el nivel de daño por fragilización presente en el material, ocasionado por revenido.

2.3.2. Daño por hidrógeno

El efecto que tiene el hidrógeno en los aceros usados en la industria petroquímica ha sido y sigue siendo un tema de investigación relevante, ya que éste elemento es de uso común en estos procesos químicos y su presencia puede afectar el comportamiento mecánico de las aleaciones usadas en la fabricación de componentes estructurales de las plantas petroquímicas, representando así un peligro potencial en su desempeño.

La designación de daño por hidrógeno agrupa tres mecanismos: Ataque por Hidrógeno (HTHA), Fragilización por Hidrógeno (FPH o HE) y Fisuración Inducida por Hidrógeno (FIH o Blistering). Considerando que los aceros ferríticos al Cr-Mo son de uso común en dispositivos para hidrotratamiento e hidrocracking en la refinación del crudo, el efecto del hidrógeno en este tipo de aceros está representado por dos de los tres mecanismos enunciados anteriormente, i) ataque por hidrógeno y ii) fisuración inducida por hidrógeno.

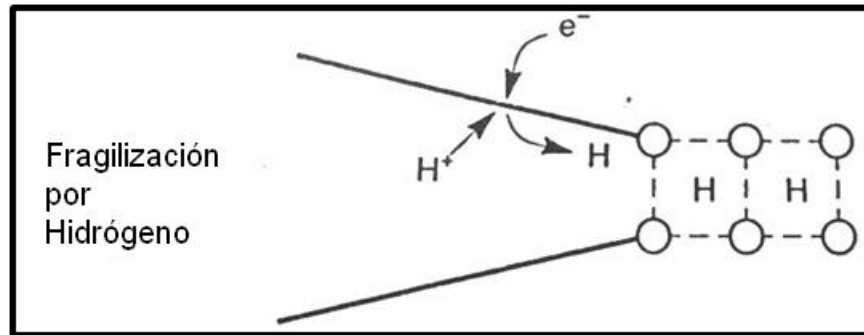
i) Ataque por hidrógeno. Se produce cuando el acero, en presencia de hidrógeno, se expone a presiones y temperaturas elevadas, 700 KPa y >200°C, respectivamente. A estas condiciones el hidrógeno reacciona con el carbono, disponible en el acero y en algunos carburos, sufriendo una descarburación importante con la formación, in situ, de metano (CH₄) que no puede difundir debido al tamaño de sus moléculas, provocando fisuración intergranular [11].

Aunque en la literatura, y más específicamente en la norma API 941 [12], se considera al acero 2¼Cr-1Mo como un material con buena resistencia a este mecanismo de daño, tomando como base las gráficas de temperatura vs presión [9], en las cuales se establece que se desempeña dentro del margen de seguridad, algunos estudios experimentales han evidenciado la posible susceptibilidad del mismo cuando se expone por largos periodos de tiempo, en rangos de temperatura entre 300 y 500 °C [13].

ii) Fragilización por hidrógeno. Es una forma de daño por hidrógeno cuando éste se encuentra en solución sólida, que se manifiesta cuando el material se lleva a temperaturas inferiores a 200°C en una posible parada operacional [13] y se evidencia básicamente con una pérdida en la ductilidad del metal o aleación. El hidrógeno se difunde a temperaturas superiores a 200°C acumulándose en las interfaces carburo-matriz, así como en otras discontinuidades de la microestructura, conduciendo a una fractura frágil catastrófica. Esto se debe a su vez, al debilitamiento de los enlaces como producto de la dilatación que sufre la red cristalina en respuesta al hidrógeno atómico disuelto como se observa en la Figura 4.

Para que se produzca fragilización por hidrógeno se necesita una cantidad mínima de H en el material (concentración crítica), una tensión mínima en el rango elástico (tensión crítica) aplicada y/o interna y una microestructura susceptible [13].

Figura 4. Átomos de hidrógeno disueltos.



Fuente: Ref. [14]

El análisis y posterior comprensión del deterioro que produce el hidrógeno al interactuar con los aceros requiere del conocimiento de los principios fisicoquímicos básicos que rigen este fenómeno, y así interpretar los efectos que esto trae consigo sobre las propiedades mecánicas del material.

2.4. FUNDAMENTOS DEL HIDRÓGENO EN ACEROS

El hidrógeno es el elemento químico con el menor radio atómico, razón por la cual, su difusión a través de la estructura cristalina de los aceros se fundamenta en la movilidad del átomo de hidrógeno a través de los sitios intersticiales de la misma; este fenómeno se ve influenciado por diferentes factores tales como: gradientes de concentración de hidrógeno, diferencial de intensidad de esfuerzos elásticos a lo largo de la red, campos eléctricos y gradientes de temperatura [13], entre otros.

El hidrógeno está presente en los procesos de fabricación del hierro y el acero, en su interacción con medios agresivos como producto de los procesos de corrosión, así como efecto secundario en métodos de prevención contra el deterioro por oxidación.

El daño producido a la integridad estructural de los aceros se debe primordialmente a la generación de hidrógeno a partir de procesos químicos y/o

electroquímicos, los cuales anteceden al proceso de ingreso del hidrógeno en el metal, fenómeno que resulta ser complejo y dependiente de una amplia serie de factores que pueden favorecer o no su progreso.

2.4.1. Ingreso del hidrógeno en aceros

La interacción entre hidrógeno y metal varía en relación a la naturaleza o estado en el que este se encuentre, pudiéndose entender que el comportamiento esté caracterizado de forma disímil entre su presencia en fase gaseosa y en fase acuosa.

i) Fase gaseosa. La interacción gas-sólido según A. Barnoush [15] se define en tres etapas en el siguiente orden de su desarrollo:

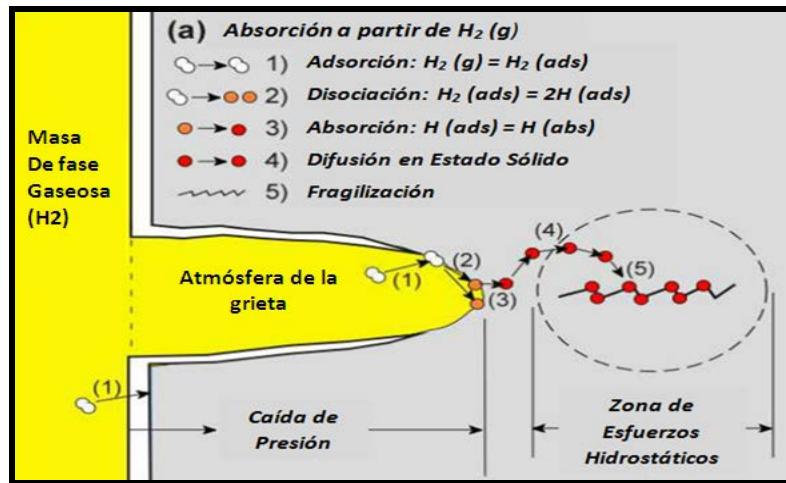
a) *Fisisorción:* es un paso que se lleva a cabo casi de forma inmediata por el contacto entre las dos fases y como resultado de las fuerzas de Van Der Waals entre una superficie y un adsorbente, en respuesta a la formación de una multicapa fluida.

b) *Quimisorción:* se limita a la formación de una monocapa como consecuencia de la reacción química entre los átomos de la superficie y las moléculas del adsorbente.

c) *Absorción:* es el punto final del proceso, en el cual, el hidrógeno se introduce en la red cristalina. La forma en la que este elemento químico ingresa es un tema de discusión para el análisis de la fragilización por hidrógeno, planteándose como opciones posibles el hidrógeno atómico, H^+ o H^- .

La Figura 5 esquematiza la fenomenología del H_2 que está en contacto con una superficie metálica.

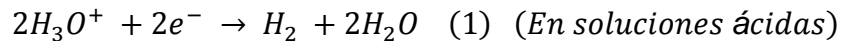
Figura 5. Interacción hidrógeno-metal.



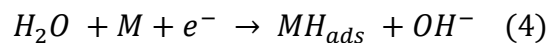
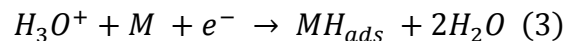
Fuente: Ref. [16]

ii) **Fase líquida.** En medios acuosos el acceso del hidrógeno hacia la estructura interna del metal es variable y dependiente del pH de la solución. Atendiendo este planteamiento, se formulan una serie de reacciones químicas y electroquímicas que caracterizan el proceso que inicia con la evolución catódica de hidrógeno como se describe a continuación:

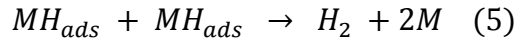
a) Según la naturaleza del electrolito la reacción de evolución de hidrógeno se tiene:



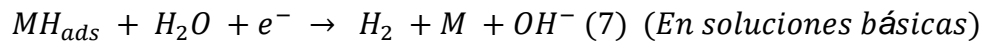
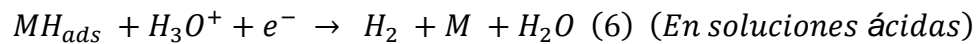
b) A esto le precede la descarga de protones hidratados para las soluciones ácidas(3), así como, la electrólisis del agua para sus pares alcalinas(4):



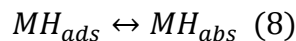
c) Posteriormente, se da paso al desprendimiento de los átomos de hidrógeno, este último puede ser por recombinación catalítica que se desarrolla de igual forma para soluciones ácidas y alcalinas(5):



d) Por desorción electroquímica:



e) Esto conduce finalmente su entrada como especie absorbida dentro de la solución sólida:



iii) Elementos que favorecen la entrada del Hidrógeno en los aceros.

Existe una serie de elementos y compuestos químicos responsables de alterar el avance de la reacción de hidrogenación. Es por esto que se conocen con el nombre de venenos para la reacción de recombinación del hidrógeno. En la literatura se pueden encontrar:

- Ciertos compuestos en donde prevalece la presencia de fósforo, arsénico, antimonio, azufre, selenio y telurio.
- Los aniones CN^- , CNS^- y I^- .
- Compuestos de carbono como CS_2 (sulfuro de carbono), CO (monóxido de carbono), CON_2H_4 (urea), CSN_2H_4 (tiourea).

2.4.2. Solubilidad y atrapamiento del hidrógeno

La solubilidad del hidrógeno en los aceros está directamente relacionada con la concentración del elemento en la red microestructural y por ende la cantidad de hidrógeno alojada en la misma. La ley de Sievert permite evaluar de forma

esencial la concentración de hidrógeno gaseoso en el metal a partir de la ecuación:

$$C_h = k(pH_2)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

En donde:

C_h = concentración de hidrógeno.

k = constante dependiente de la temperatura y la estructura cristalina.

pH_2 = presión parcial de hidrógeno molecular.

Se puede inferir, a partir de la ecuación, que la solubilidad del hidrógeno es dependiente tanto de la temperatura como de la estructura cristalina del material en presencia de H_2 , en donde, un aumento del primer factor incrementa la concentración de H, mientras que las redes cristalinas interactúan en forma diversa teniendo en cuenta su naturaleza y los diferentes aspectos característicos que pueden o no amplificar la cantidad de este elemento en las mismas. Esto último ha sido atribuido a las diferentes formaciones microestructurales de los aceros que pueden dar paso a puntos de mayor o menor energía conocidos con el nombre de trampas, las cuales representan un lugar que se comporta de manera indistinta a la red en general, como se observa en la Figura 6.

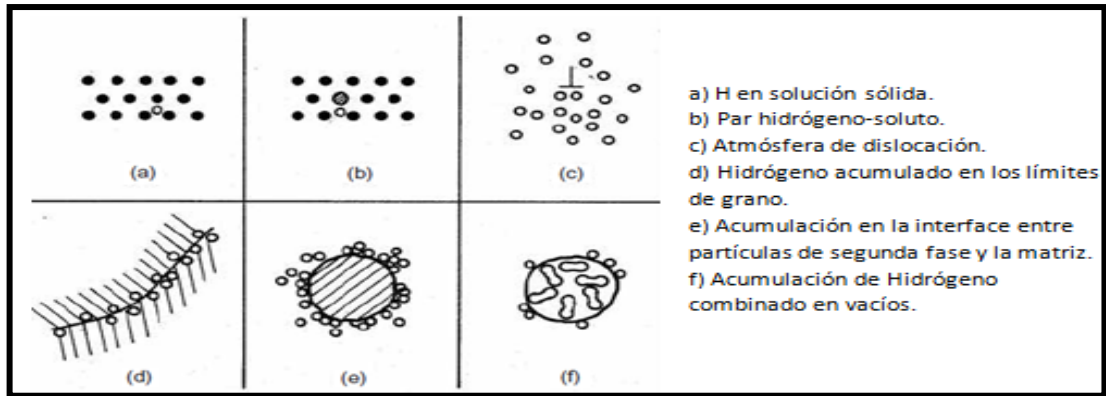
Las zonas de atrapamiento se definen y clasifican a partir de la energía de interacción de las mismas con el H de la siguiente manera:

a) *Trampa reversible*: recibe este nombre debido a su baja energía de interacción con el hidrógeno, lo cual, se deriva en un corto tiempo de permanencia del elemento en la misma.

b) *Trampa física o irreversible*: su comportamiento se atribuye a que actúa como una zona energéticamente más favorable para la permanencia del hidrógeno, debido a que representa un punto de heterogeneidad en la red

cristalina ideal. Se pueden clasificar dentro de este criterio los límites de grano de ángulo grande, vacancias, poros, entre otros.

Figura 6. Esquema de los diferentes destinos del hidrógeno en la red cristalina.



Fuente: Ref. [17]

La relación que existe entre la microestructura y la proporción de hidrógeno que puede permanecer, su influencia y finalmente efecto en las propiedades mecánicas del material, ha sido objeto de estudio por muchos investigadores quienes han evaluado mediante ensayos de dureza, resistencia al impacto y tenacidad a la fractura, la influencia del hidrógeno en las propiedades mecánicas y la deformación elástico-plástica del hierro y el acero en diferentes condiciones microestructurales.

En su estudio, Albístur y colaboradores [18] observaron que el efecto más destacable de la carga con hidrógeno sobre aceros y fundiciones es la pérdida de ductilidad evidenciada en un cambio en el modo de falla dúctil a dúctil-frágil, asumiendo que existe un mecanismo de transporte de hidrógeno mediante dislocaciones durante la deformación plástica. Una de las contrariedades en el estudio del efecto del hidrógeno en los aceros es si éste endurece o no el material expuesto y para esto, Oriani y colaboradores [19] centraron su estudio en aceros de bajo contenido de carbono con microestructuras ferrítico-perlíticas con la perlita laminar o esferoidal, con la finalidad de estudiar la influencia del hidrógeno en la deformación plástica de estos materiales. Los autores afirman que es posible

encontrar, para el mismo material y los mismos ensayos, manifestaciones tanto de endurecimiento como de ablandamiento. El endurecimiento se atribuye a una creciente dificultad de las dislocaciones para deslizarse. El ablandamiento supone o bien un incremento del número de microhuecos nucleados o bien un aumento del tamaño final de los mismos. Estos efectos mencionados son producto de la reducción de la fuerza cohesiva entre los átomos del metal debido al hidrógeno que, presente en la red, puede reducir el esfuerzo necesario para iniciar o propagar una grieta.

Hirth y colaboradores [20] por su parte, además de apoyar la teoría de descohesión de Oriani, propusieron que sea cual fuese el fenómeno que se presentase, éste depende de variables tales como la velocidad de deformación, la fugacidad del hidrógeno, el estado previo de deformación del material, la geometría de las muestras a ensayar, la intensidad de corriente y la duración de la descarga catódica de hidrógeno.

2.5. TENACIDAD A LA FRACTURA

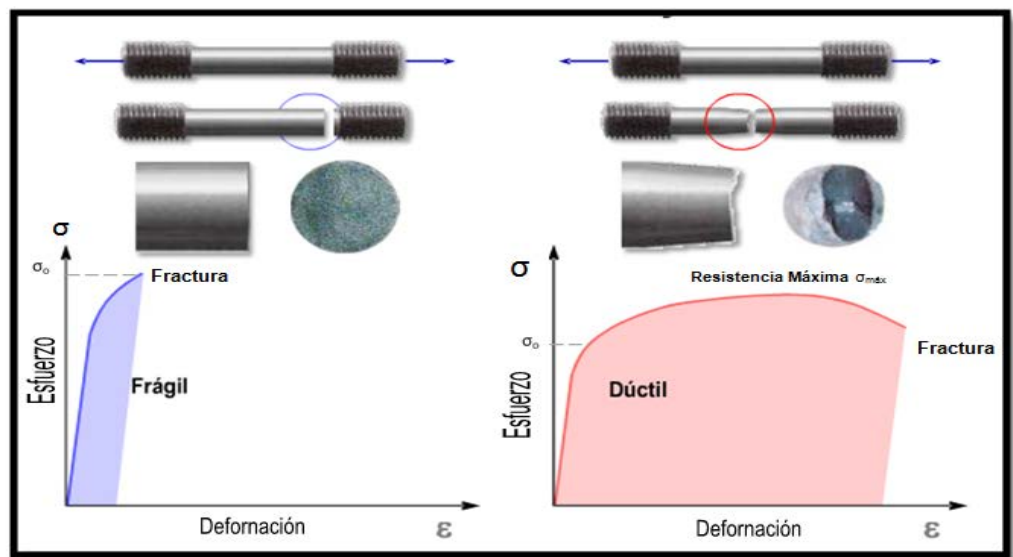
Es sabido que la tenacidad es una medida cuantitativa de la energía necesaria para causar la ruptura de un material. Se habla de tenacidad a la fractura a la capacidad del material para resistir una carga aplicada cuando éste contiene imperfecciones (poros, inclusiones, microgrietas). Una medida de la tenacidad es el área bajo la curva esfuerzo–deformación obtenida al aplicar una carga uniaxial, otra es la energía medida durante el ensayo de impacto.

En un material sometido a tensión uniaxial ocurre primero una deformación elástica cuya magnitud es proporcional al esfuerzo, seguida de una deformación plástica, después de sobrepasar el esfuerzo de cedencia (σ_0). Durante la deformación plástica el esfuerzo, para continuar la deformación, se incrementa debido al endurecimiento por deformación, hasta alcanzar un valor máximo llamado resistencia máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$). Luego, el esfuerzo decrece, porque se forma

una constricción en la sección transversal de la pieza, conocida como cuello, hasta llegar al punto de fractura. Dieter [21] clasificó la fractura en frágil y dúctil.

La fractura frágil ocurre cuando la deformación, en la mayoría del material, es elástica (Figura 7. Zona azul) y al llegar al punto de cedencia falla, de manera que se observan dos superficies planas en la zona de fractura sin conducir a formación de cuello o labios de fractura tal y como se presenta en la fractura dúctil donde el material alcanza una considerable deformación plástica antes de fallar (Figura 7. Zona roja).

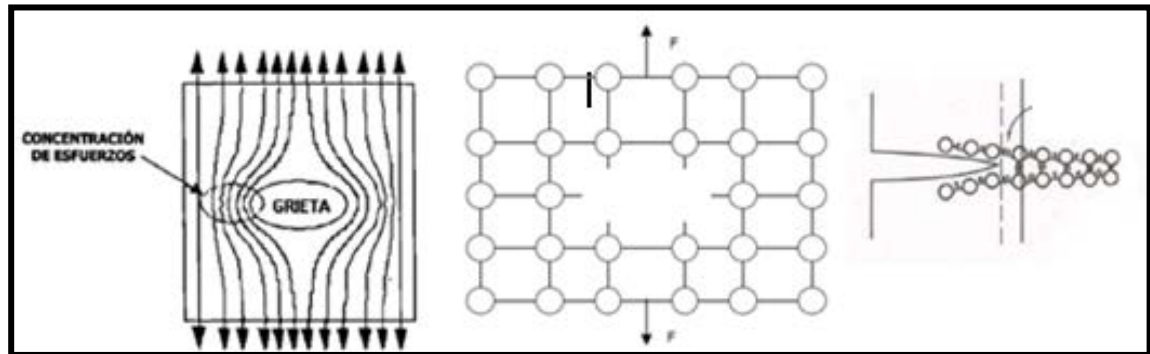
Figura 7. Ejemplo de fractura frágil y dúctil representado en gráfico Esfuerzo Vs. Deformación.



Fuente: Ref. [22].Adaptado

Para determinar el comportamiento del material sometido a cargas externas se debe considerar que él trae consigo imperfecciones microestructurales, en los cuales se genera un estado de tensiones alrededor de los defectos. En la Figura 8 se ilustra, de manera generalizada, una estructura con presencia de un defecto interno, simulando esta situación en un cuerpo real. En él, los átomos más cercanos al defecto tienen más energía que el resto de los átomos de la red, generando una zona concentradora de esfuerzos.

Figura 8. Esquema de red cristalina con la presencia de un defecto interno



Fuente: Ref. [23,24]

Al aplicar una fuerza (F) sobre el material, éste se deforma y los enlaces entre los átomos se estiran guardando energía elástica. El material se fractura cuando el defecto crece propagándose dentro del material. Para que crezca el defecto, los enlaces químicos deben romperse y además, se forma una superficie nueva, creándose así una superficie de fractura. Durante este proceso, interactúan dos tipos de energía: la energía elástica almacenada en los enlaces que se libera y es almacenada en las superficies de fractura generadas.

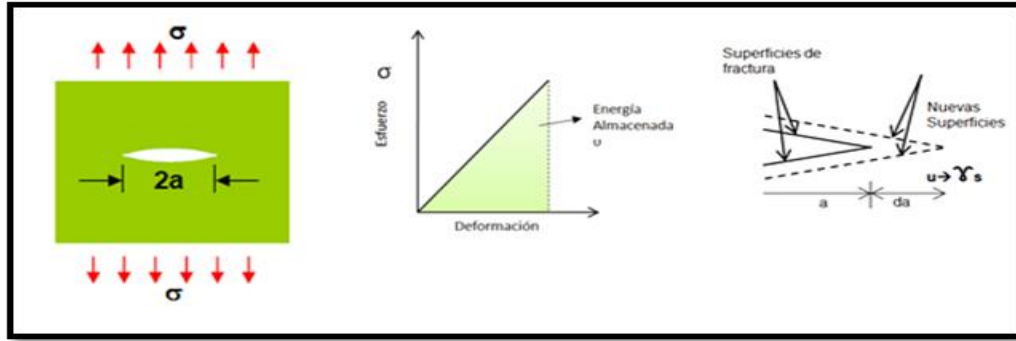
Ante esto, se abren dos posibilidades [25]:

1. La energía elástica liberada es mayor que la requerida para formar la superficie de fractura. En este caso la grieta se extiende causando la fractura del material.
2. La energía elástica liberada es menor que la energía requerida para formar las superficies de fractura, lo que implica que la grieta no pudo extenderse. De esto se infiere que el material, a pesar de tener defectos, es capaz de resistir la fuerza aplicada sin romperse.

Griffith en 1920, realizó estudios matemáticos de la mecánica de fractura en los materiales, y propuso que la energía elástica se convierte en energía de superficie de fractura, haciendo crecer la grieta [26]. Su modelo se explica para un material

con una grieta central que es deformado elásticamente como se muestra en la Figura 9.

Figura 9. Modelo de Griffith de fractura frágil.



Fuente: Ref. [24,26]

La energía almacenada U la definió en función del esfuerzo σ , el módulo de elasticidad E y el tamaño de la grieta a , según la ecuación 10 [24]:

$$U = \frac{\pi\sigma^2 a}{E} \quad (10)$$

En su modelo, Griffith asume la energía de fractura frágil como la energía necesaria para crear dos superficies de fractura, de manera que la energía almacenada se convierte en energía de superficies γ_s , dando una relación de esfuerzo como se plantea en la ecuación 11.

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}} \quad (11)$$

Orowan e Irwin [27] modificaron el criterio de Griffith añadiendo un componente de energía de deformación plástica que representa la energía necesaria para deformar el material, obteniendo la siguiente expresión:

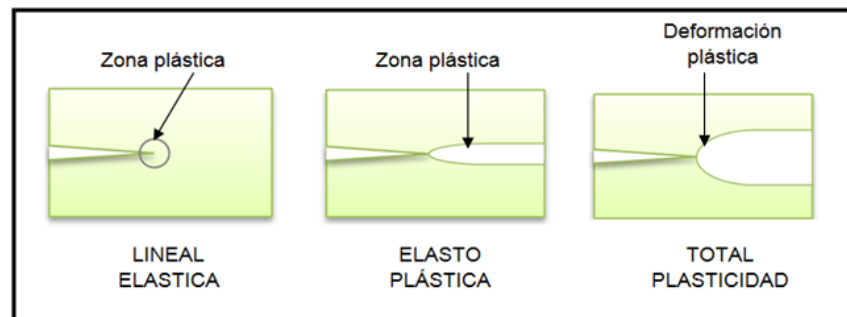
$$\sigma = \sqrt{\frac{2E(\gamma_s + \epsilon_p)}{\pi a}} \quad (12)$$

Bajo estos criterios, la mecánica de fractura estudia el efecto que tiene la aplicación de cargas a cuerpos con defectos. Dependiendo de la extensión de la deformación plástica que presente el material, la fractura se puede clasificar en 3 categorías [24]:

- 1) *Fractura Lineal elástica*: la extensión de la zona plástica se encuentra en una región pequeña frente a la punta de la grieta y la deformación del cuerpo es elástica.
- 2) *Fractura elasto plástica*: la zona plástica se extiende en el ancho de la pieza en una región relativamente estrecha alrededor del plano de la grieta.
- 3) *Colapso plástica*: la fractura es precedida de deformación plástica generalizada.

En la Figura 10 se observan estas categorías según la deformación plástica que presentan:

Figura 10. Categorías de fractura de acuerdo a la extensión de la zona plástica.



Fuente: Ref. [24]

La mayoría de estructuras están diseñadas para operar bajo cargas que no excedan el límite de fluencia, es decir que las condiciones de servicio deben favorecer un comportamiento elástico del material y se estudia bajo los criterios de Mecánica de fractura Lineal Elástica (MFLE), disciplina que permite establecer (de manera cuantitativa) la resistencia del material contra la propagación de las grietas.

2.5.1. Mecánica de la Fractura Lineal –Elástica (MFLE)

La MFLE se usa cuando se presenta una pequeña deformación plástica alrededor de la punta de la grieta, en la que se genera un campo de esfuerzos complejo cuya intensidad se cuantifica por el *factor de intensidad de esfuerzos* (K), que se expresa de manera general como

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (12)$$

Donde, Y es un factor que involucra la geometría de la grieta y del componente, a es la longitud de la grieta, y σ la magnitud del esfuerzo en el componente.

Si este factor alcanza un valor crítico en dicha deformación, ocurre la fractura. El valor crítico alcanzado se denomina *tenacidad a la fractura* (K_c) que depende de variables metalúrgicas, geométricas, temperatura y condiciones de aplicación de la carga [28].

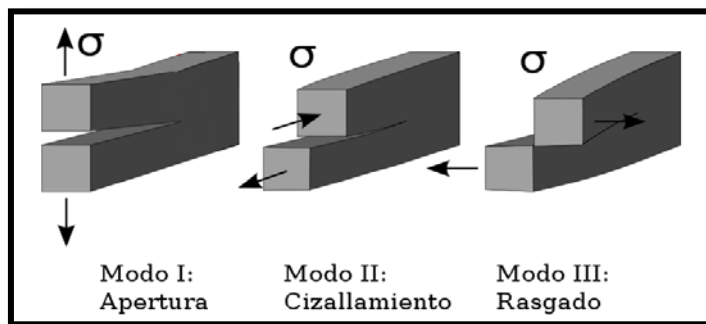
Existen 3 modos de desplazamiento de las superficies de fractura que pueden ocurrir en un cuerpo agrietado tras aplicación de carga (Figura 11):

Modo I. Abertura de grietas.

Modo II. Cizallamiento en el plano

Modo III. Rasgado

Figura 11. Modos de desplazamiento de las superficies de fractura



Fuente: Ref. [29]

En el modo I la aplicación de la carga es a tensión y el desplazamiento de la abertura de la grieta se da de manera perpendicular al plano de fractura. En el modo II el desplazamiento de las superficies se realiza en sentidos opuestos, pero en la dirección de avance de la grieta. Y el modo III, las superficies se desplazan fuera del plano en dirección perpendicular a la dirección de avance [24].

En la práctica, el modo I es el que generalmente se presenta y se estudia. Para este tipo de aplicación de la carga, el material presenta un factor de intensidad de esfuerzos (K_I). La falla se presenta cuando

$$K_I \geq K_{IC} \quad (25)$$

Siendo K_{IC} el factor de intensidad de tensiones crítico en la punta de la grieta. Este factor es determinante en la evaluación de integridad de equipos y su vida residual y está influenciado por variables como composición química (impurezas), temperatura y presiones de trabajo, esfuerzos residuales, generación de fabricación entre otros.

Dado su importancia en el desempeño de estructuras, la tenacidad es un parámetro que ha sido estudiado extensivamente [2] y se han desarrollado métodos para determinarla en términos directos de J, CTOD y K_{Ic} [30]. Sin embargo, cuando por efectos de costo, disponibilidad de equipos, tiempo, comparación, etc., también se han establecido métodos indirectos para que, a partir de ensayos estándar, se obtengan valores de tenacidad.

2.5.2. Determinación de K_{Ic} a partir de CVN

La energía de impacto Charpy – V se puede convertir directamente en valores de tenacidad a la fractura usando correlaciones K_{Ic} -CVN [31] que han sido desarrolladas por investigadores impulsados a proponer relaciones para convertir la data obtenida de CVN a una caracterización de mecánica de la fractura (K_{Ic}) [32]. Para efectos de este estudio, K_{Ic} se determinará mediante las siguientes correlaciones con relación a la curva de transición dúctil frágil del material. En la

región de temperatura de transición donde se encuentra 50%Fractura dúctil y 50%fractura frágil; y en la región Upper Shelf donde se considera el rango en el que el material tiene un comportamiento 100% dúctil.

i) Correlación CVN región de transición [31].

$$K_{Ic} = 8,47(CVN)^{0,63} \quad [MPa\sqrt{m}], CVN [J] \quad (26)$$

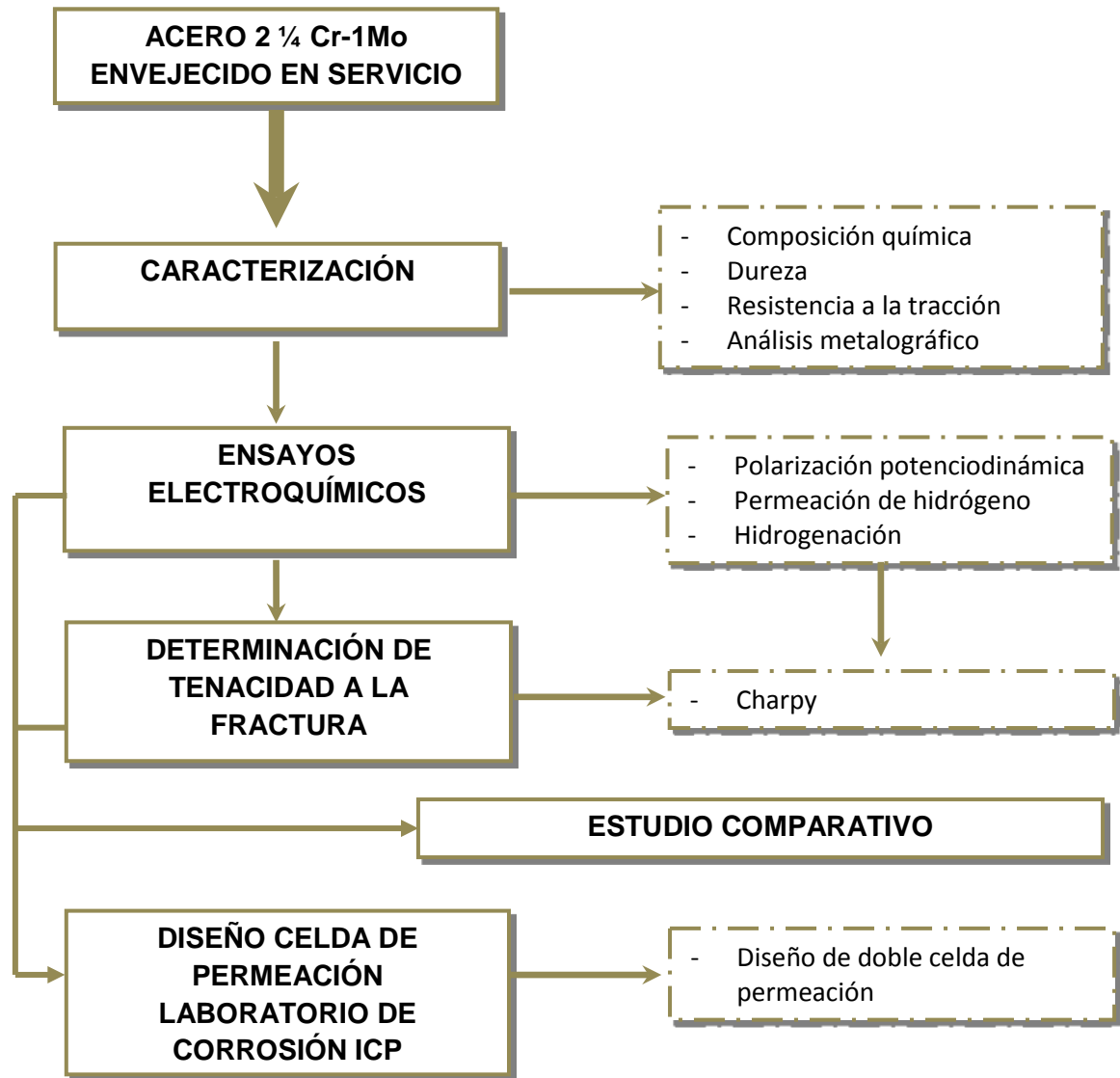
ii) Correlación CVN en Upper Shelf [2].

$$\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_s}\right)^2 = 0,6478\left(\frac{CVN}{\sigma_s} - 0,0098\right) \quad [MPa\sqrt{m}], CVN [J] \quad (27)$$

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La presente investigación se desarrolló siguiendo el esquema mostrado en la Figura 12.

Figura 12. Diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido.

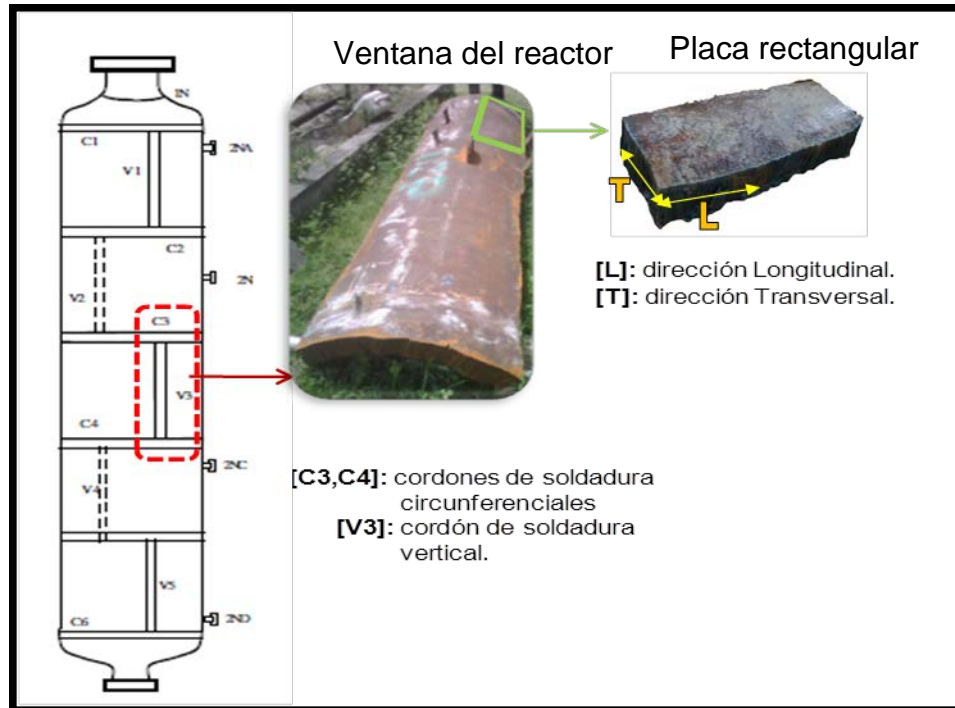


Fuente. Autores

3.1. MATERIAL DE ESTUDIO

El material de estudio de la presente investigación fue proporcionado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y correspondió a un acero 2¼Cr-1Mo proveniente de un reactor de hidrotreatmento (HDT) de la refinería de Ecopetrol S.A. en Barrancabermeja, el cual, hasta el año 2011, operó durante 43 años. Las probetas evaluadas fueron extraídas de una ventana del reactor con un espesor de pared de 88mm, de la cual se obtuvo, por oxicorte, una placa rectangular (Figura 13).

Figura 13. Esquema del reactor HDT. Ventana extraída del reactor HDT

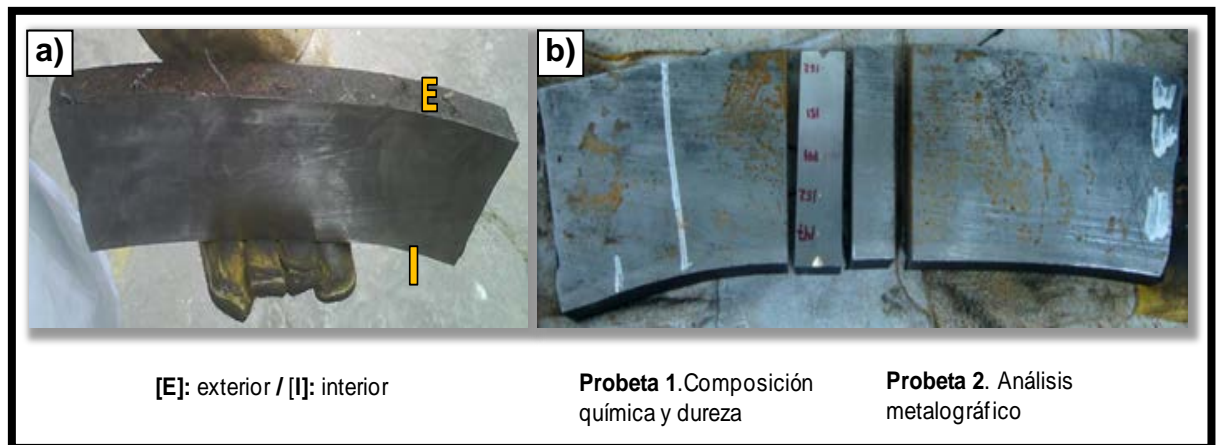


Fuente: Laboratorio de Ingeniería de Materiales ICP. Adaptado.

De la placa rectangular se extrajeron, mediante corte con segueta mecánica, secciones transversales como la mostrada en la Figura 14a, en la que se señalan la zona interior y exterior de la ventana del reactor. De esta sección, se extrajeron

dos muestras ubicadas en la zona central (Figura 14b), las cuales fueron utilizadas para realizar las pruebas de composición química, dureza y análisis metalográfico.

Figura 14. . Muestras extraídas del reactor, a) sección transversal y b) muestras seleccionadas para diferentes ensayos.



Fuente: Autores

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE ESTUDIO

La caracterización del material objeto de estudio, en estado de recepción (envejecido en servicio), se realizó en el laboratorio de materiales del ICP mediante ensayos de composición química, dureza, ensayo de tracción y análisis metalográfico.

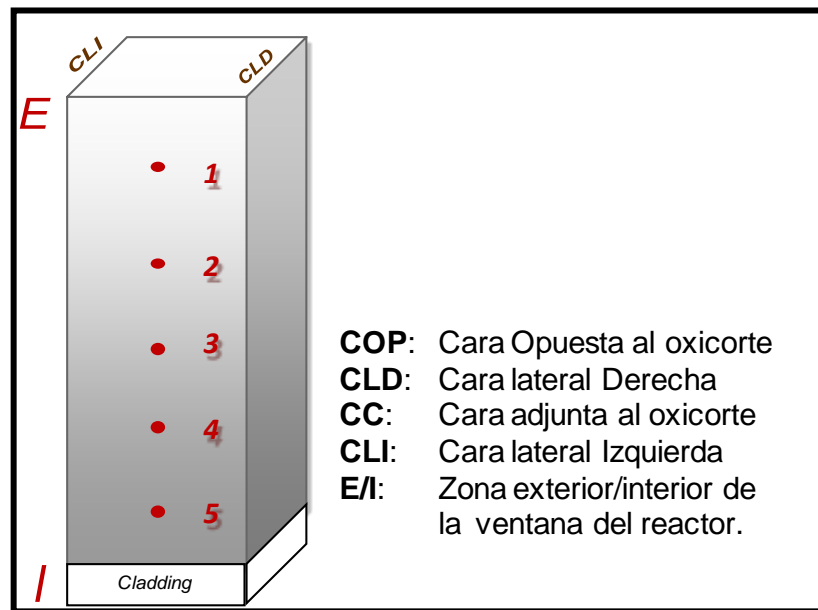
3.2.1 Análisis de composición química

La composición química del acero se determinó con un espectrómetro de emisión óptica marca SHIMADZU modelo PDA-7000, siguiendo las especificaciones de la norma ASTM E 415-08 [33]; se realizaron 3 quemas para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

3.2.2. Dureza

Se realizó el ensayo de dureza Brinell a la probeta 1 (Figura 14b) con un durómetro marca GNEHM HORGEN Brickers 220. Las medidas de dureza fueron tomadas sobre puntos equidistantes en cada una de las cuatro caras de la probeta como se señalan en la Figura 15.

Figura 15. Zonas para toma de dureza Brinell en probeta rectangular

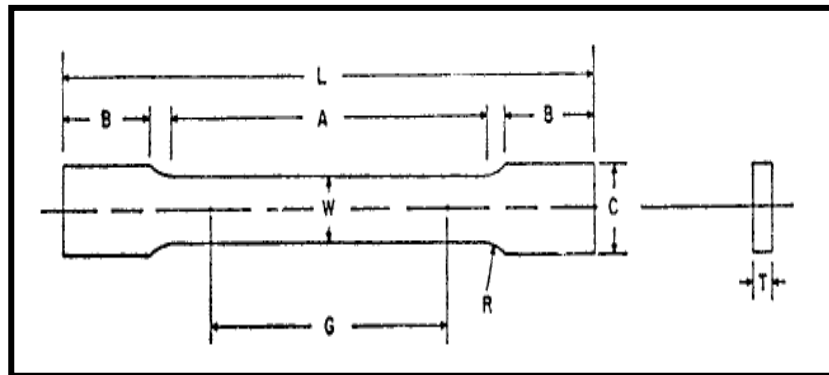


Fuente: Autores

3.2.3. Ensayo de tracción

La caracterización mecánica se llevó a cabo por medio del ensayo de tracción en la máquina universal de ensayos MTS (Material Test System) modelo 810. El ensayo se realizó a temperatura ambiente sobre 3 probetas, tomadas en la dirección longitudinal y mecanizada con sección rectangular, siguiendo la norma ASTM E8 [34]. En la Figura 17 se observa el diseño geométrico de las probetas ensayadas.

Figura 16. Plano de probeta rectangular para el ensayo de tracción.



Dimensiones (mm)
 $L = 200 \pm 0.5$
 $A = 60 \pm 1$
 $B = 70 \pm 1$
 $W = 12,5 \pm 0.1$
 $C = 20 \pm 0.5$
 $T = 6$
 $R = 10 \pm 0.5$

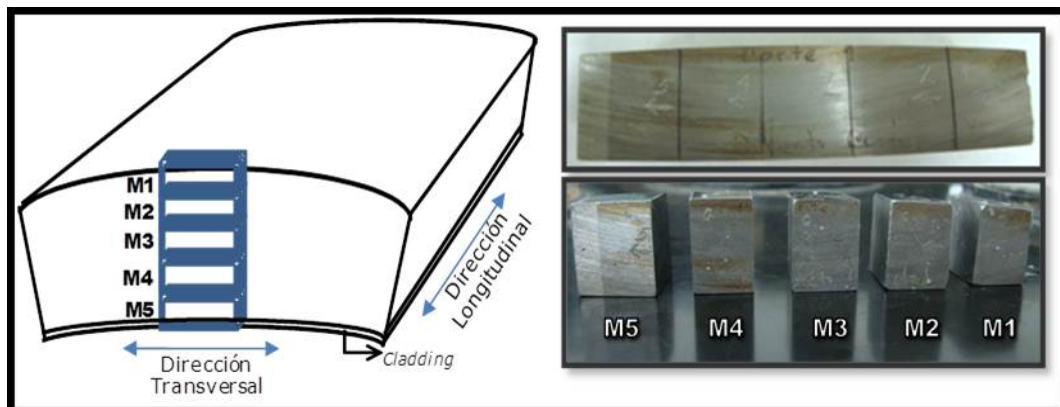
L: Longitud total/ T: espesor / A: Longitud de la sección reducida / B: longitud de agarre/ W: ancho sección reducida / C: ancho de cabeza de agarre/ G: longitud de calibre

Fuente: Ref. [34]

3.2.4. Análisis metalográfico

Para el análisis metalográfico, la probeta 2 (Figura 14b) fue seccionada en 5 partes, como se observan en la Figura 16. Las superficies estudiadas corresponden a las caras transversal y longitudinal, las cuales se prepararon con base en la norma ASTM E3 [35], desbastándose con papel de carburo de silicio hasta granulometría 600, seguido de un pulido en paño con suspensión de alúmina alfa de $0.3\mu\text{m}$ y posteriormente con pasta de diamante de $0.1\mu\text{m}$.

Figura 17. Probeta seccionada para estudio metalográfico.



Fuente: Autores

3.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

El desarrollo de esta etapa comprendió la realización de las siguientes pruebas: ensayo de polarización potenciodinámica y permeación de hidrógeno que se realizaron en las instalaciones del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), e hidrogenación por cargamento catódico llevada a cabo en los laboratorios de corrosión de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica en la UIS.

3.3.1. Ensayo de polarización potenciodinámica

Con el fin de determinar el potencial y la densidad de corriente de generación de hidrógeno, se llevó a cabo el ensayo de polarización potenciodinámica conforme a lo establecido por la norma ASTM G5 [36]. El ensayo se realizó con un Bipotenciostato ACL Instruments facilitado por el GIC.

Se utilizó una celda electroquímica constituida por tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl (ER), un electrodo auxiliar de grafito (EA) y como electrodo de trabajo (ET) se utilizó una muestra circular de acero 2¼Cr-1Mo de 20mm de diámetro y 0,3mm de espesor. La solución utilizada en esta prueba constó de:

- Solución ácida: H_2SO_4 0,1N pH = 1.24
- Solución de veneno: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0,5M pH = 5.657
- Solución de prueba: $H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (0.5% $\frac{V}{V}$) pH = 1.1

Antes de realizar el ensayo de polarización, la muestra previamente desbastada hasta granulometría 600 y con un área de exposición de 3.40 cm² se puso en contacto con la solución por 15 minutos con objeto de permitir la estabilización del sistema.

3.3.2 Ensayo de Permeación de hidrógeno

Este ensayo se llevó a cabo con el fin de caracterizar el comportamiento que presenta el acero 2¼ Cr-1Mo frente a un medio rico en hidrógeno, y evaluar cómo

este último interactúa dentro de la matriz metálica, determinando su difusividad, permeabilidad y solubilidad en el material.

El procedimiento se realizó siguiendo la norma ASTM G 148 [37], además de tener en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas preliminares y los parámetros del ensayo establecidos en investigaciones previas y demás información obtenida en la revisión de las diferentes fuentes bibliográficas consultadas [15,38-42].

a) Preparación de las muestras

Previo al desarrollo de las pruebas de permeación se aplicó un recubrimiento de paladio sobre una de las dos caras de la probeta circular de acero de 20 mm de diámetro y 0,3 mm de espesor. Para la aplicación del recubrimiento la probeta fue desbastada con papel de carburo de silicio hasta granulometría 600 hasta obtener el espesor antes indicado. Posteriormente, se desengrasó con etanol en baño ultrasónico durante 10 minutos y se cubrió una de sus caras con esmalte dejando la otra expuesta para la deposición del paladio. Con el fin de activar la superficie, la muestra fue sumergida en una solución ácida de HCl al 37% de pureza por 18 segundos.

Luego de la preparación superficial, se realizó la aplicación electrolítica del recubrimiento utilizando una fuente eléctrica modelo EC570-90 Thermo Electron Corporation en conjunto con una plancha de agitación magnética con control de temperatura, bajo las siguientes condiciones experimentales:

- ✓ 150 ml de solución de NH_4OH al 28% p/p.
- ✓ Concentración de $PdCl_2$ de 5g/L.
- ✓ T: 38°C.
- ✓ Tiempo: 18 min.
- ✓ Densidad de corriente: 6 mA/cm².
- ✓ Agitación: 100 rpm.
- ✓ Relación ánodo cátodo 1:1

b) Composición del electrolito

La celda de permeación consta de dos compartimientos: el primero comprende la zona de generación de hidrógeno y el segundo la zona de detección. Para cada una de esas zonas se empleó diferente solución química cuyas características se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Características de solución de trabajo

Zona	Solución	pH	Volumen [mL]
1. Generación	H_2SO_4 (0,1N) + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.5% $\frac{\text{V}}{\text{V}}$)	1.1	480
2. Detección	NaOH 0,1 M	12.7	480

Fuente: Autores

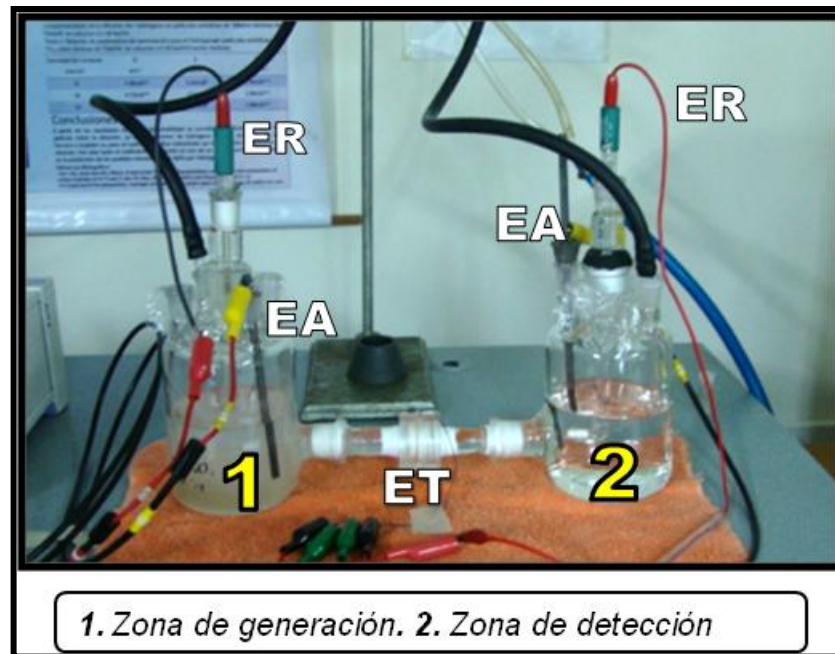
c) Montaje experimental de permeación

El montaje de permeación utilizado para el ensayo se muestra en la Figura 18. Se empleó la celda de permeación Devanathan-Stachursky [38] en la que el electrodo de trabajo (ET), que corresponde a la muestra objeto de estudio (acero 2¼Cr-1Mo envejecido en servicio), se instala en medio de dos regiones, una dispuesta para generación por reducción y otra para detección por oxidación del hidrógeno. De esta manera el material actúa como una película de separación entre las mismas.

En la zona de generación, el hidrógeno fue generado sobre la superficie metálica por reducción del mismo en solución ácida, mientras que en la zona de detección el hidrógeno que atraviesa la probeta de acero o electrodo de trabajo (ET) es oxidado en la interface Pd/NaOH bajo potencial constante.

En ambos compartimientos, se empleó un electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl, así como un electrodo auxiliar de grafito (EA). Se trabajó en medio desaireado mediante inyección de nitrógeno gaseoso. El sistema estuvo controlado por un Bipotenciostato ACM Instruments Gill AC Bi-Stat.

Figura 18. Montaje de permeación electroquímica.



Fuente: Autores

3.3.3 Hidrogenación

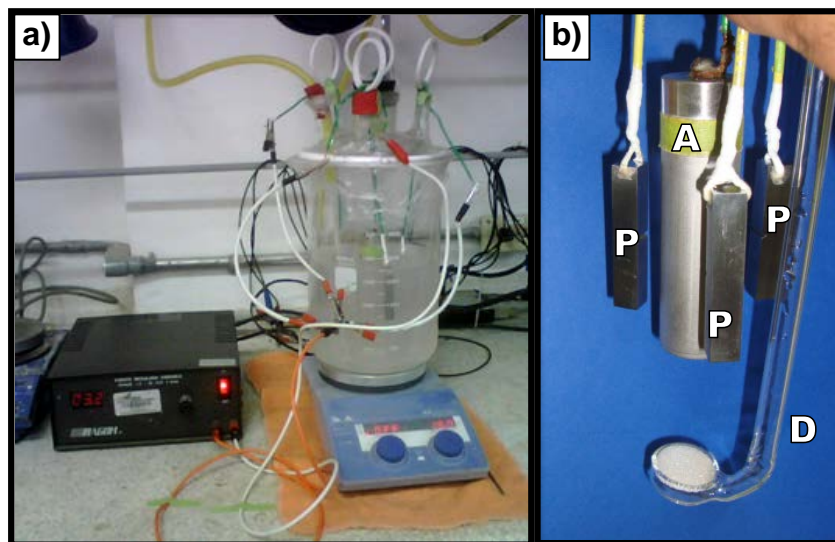
El método de absorción de hidrógeno por cargamento catódico consistió en exponer las probetas mecanizadas, para el ensayo Charpy, a un medio rico en hidrógeno hasta alcanzar la saturación crítica establecida por perfiles de concentración vs. Espesor. Estos perfiles fueron elaborados previamente con base en los parámetros de permeabilidad, difusividad y solubilidad calculados en la etapa de permeación.

Se utilizó una celda circular de vidrio (Figura 19a) en la cual se vertió una solución con las mismas características que la utilizada en la zona de generación para la prueba de permeación y la utilizada en el ensayo de polarización. Por medio de este último, se estableció el valor de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ como la densidad de corriente para la cual se favorece la reacción de reducción de hidrógeno bajo control por difusión.

Se trabajó a temperatura ambiente, con agitación de 100 rpm para favorecer una mejor distribución del fluido en contacto con las tres probetas sometidas a ensayo, las cuales se encuentran equidistantes del ánodo (acero inoxidable AISI 316) y conectadas en paralelo (Figura 19b).

Además, desde la parte inferior del recipiente se inyectó N_2 como medida de acción para evitar la posible acumulación de burbujas de hidrógeno sobre la superficie de las muestras a cargar catódicamente, ya que éstas generan una barrera al paso de la corriente.

Figura 19. Montaje experimental. a) Celda y b) Distribución de probetas



a. **b.**
A: ánodo (AISI 316). **P:** probetas a hidrogenar. **D:** distribuidor de N_2

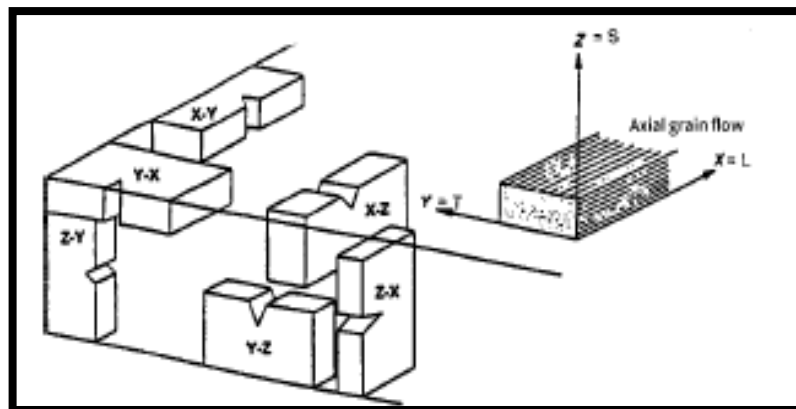
Fuente: Autores

El tiempo durante el cual se llevó a cabo la prueba dependió de las condiciones geométricas y de las concentraciones que son determinadas en el ensayo de permeación. Después de hidrogenar, los especímenes fueron ensayados mecánicamente a la mayor brevedad con el fin de evitar la pérdida de esta condición en el material, fenómeno que está directamente ligado a la presencia de hidrógeno reversible.

3.4. ENSAYOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA

Las probetas envejecidas en servicio e hidrogenadas en laboratorio, se sometieron a la prueba mecánica de impacto (Charpy-V) con la finalidad de estudiar el efecto que tiene el envejecido en servicio y la hidrogenación sobre la tenacidad a la fractura de este material. Para este ensayo, las muestras fueron extraídas de la placa del reactor en la orientación XZ (ver Figura 20) favoreciendo, además, que la entalla fuese lo suficientemente cercana a la zona del cladding y la propagación de la grieta sea a través del espesor.

FIGURA 20. Orientación de las muestras en una placa



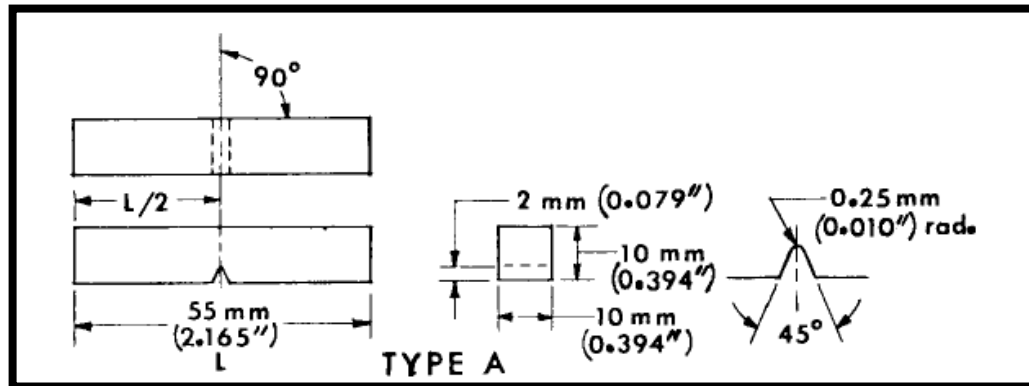
Fuente: Ref. [43].

3.4.1. Ensayo de impacto Charpy-V

Las pruebas de impacto Charpy-V convencional fueron llevadas a cabo en las instalaciones del laboratorio de resistencia de materiales adscrito a la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad Industrial de Santander UIS, tomando como fundamentación la norma ASTM E 23 [43] que rige este procedimiento.

El ensayo se efectuó en las probetas envejecidas en servicio e hidrogenadas en laboratorio (3 concentraciones distintas) tomando 3 para cada condición de ensayo. Las probetas se mecanizaron atendiendo la geometría que se observa en la Figura 21.

Figura 21. Plano de probeta Charpy.



Fuente: Ref. [43]

3.5. ESTUDIO COMPARATIVO

El estudio comparativo de los resultados obtenidos tuvo bajo consideración los resultados de investigaciones previas, más recientes, realizadas en el Instituto Colombiano del Petróleo, en trabajo conjunto con estudiantes de pregrado y posgrado de la Universidad Industrial de Santander.

3.6. DISEÑO DE LA CELDA DE PERMEACIÓN

Dado que en el Laboratorio de Ingeniería de Materiales del ICP no contaba con una celda de permeación, se diseñó y fabricó una doble celda plana con las características establecidas por Devanathan y teniendo en cuenta los problemas identificados durante el desarrollo de las pruebas en el presente trabajo y así, garantizar una mayor practicidad en el montaje y la hermeticidad propia de este método.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Después de la realización de los ensayos, pruebas y procedimientos planteados en la metodología, se obtuvieron los resultados que se presentan a continuación:

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

4.1.1. Composición Química

En la Tabla 4 se muestran los resultados del análisis de composición química del acero, obtenidos por espectrometría de emisión óptica, junto con los valores estándar establecidos por la norma ASTM para este material. De esta manera se pudo confirmar que la composición del material objeto de estudio se encuentra dentro del rango correspondiente a un acero ASTM A387 Grado 22 clase 2 [44] (2¼Cr-1Mo).

Tabla 4. Composición química del acero 2 ¼ Cr-1Mo envejecido en servicio.

Elemento Químico	Resultados Experimentales*	Valores Estándar. ASTM A387 G22 [44]
C	0.1264	0.05-0.15
Si	0.2239	0.50 máx.
Mn	0.5537	0.3-0.6
P	0.0184	0.025
S	0.0126	0.025
Ni	0.1361	---
Cr	2.3212	2.0 - 2.5
Mo	1.1810	0.9 - 1.10
Cu	0.0658	---
V	0.0238	---
Fe%	95.25	---

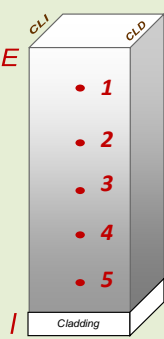
*Los valores experimentales que están tabulados son el resultado promedio de tres quemas realizadas a la muestra en estudio.

Fuente: Laboratorio de Ingeniería de Materiales.

4.1.2. Dureza

Los resultados obtenidos del ensayo de dureza Brinell, tomados desde la zona exterior hasta la interior en cada una de las 4 caras, se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados ensayo de dureza.

Puntos	Caras				Promedio	Desviación	
	COP	CLD	CC	CLI			
	1	163	164	162	160	162.25	1.71
	2	153	156	151	151	152.75	2.36
	3	149	150	147	148	148.5	1.29
	4	149	152	152	149	150.5	1.73
	5	150	147	147	149	148.25	1.50

Fuente: Laboratorio de Ingeniería de Materiales ICP

Tomando en consideración los datos obtenidos, el acero presenta una distribución de dureza relativamente homogénea a través de su espesor, desde la zona interior hasta el punto 2 de la zona exterior.

Los valores del punto 1, perteneciente a la zona más externa de la ventana, muestran un cambio ligeramente significativo, alrededor de 10 puntos, con respecto a la zona adyacente (punto 2). Este cambio podría estar asociado a posibles cambios microestructurales en el acero como consecuencia de los gradientes de temperatura a través del espesor de la ventana.

En lo relacionado con los valores obtenidos para los mismos puntos, en las diferentes caras, no se aprecian cambios significativos, presentando valores mínimos de desviación. Por tanto, podría decirse que existe una mayor conservación de sus propiedades para una misma zona independiente de la orientación.

4.1.3. Ensayo de tracción

Las propiedades mecánicas obtenidas en el ensayo de tracción se resumen en la tabla 6. Los valores registrados referentes al acero 2 ¼ Cr- 1Mo según la literatura, se adicionan en la tabla para efectos de comparación.

Tabla 6. Propiedades mecánicas determinadas en ensayo de tracción

Muestras ensayadas	PROPIEDADES MECÀNICAS				Porcentaje de elongación %e
	σ_{UT}		σ_{YS}		
	MPa	Ksi	MPa	Ksi	
1	506.38	73.43	288.83	41.88	30.82
2	507.81	73.63	290.90	42.18	34.48
3	506.75	73.48	287.71	41.72	33.36
Promedio	506.98	73.48	289.15	41.92	32.88
Desviación	0.742	0.104	1.62	0.233	1.87
ASTM A387G22 [44]	415-585	60-85	205	30	18
ASME SEC II, DIV 2. PARTE D [45]	517.107	75	310.264	45	

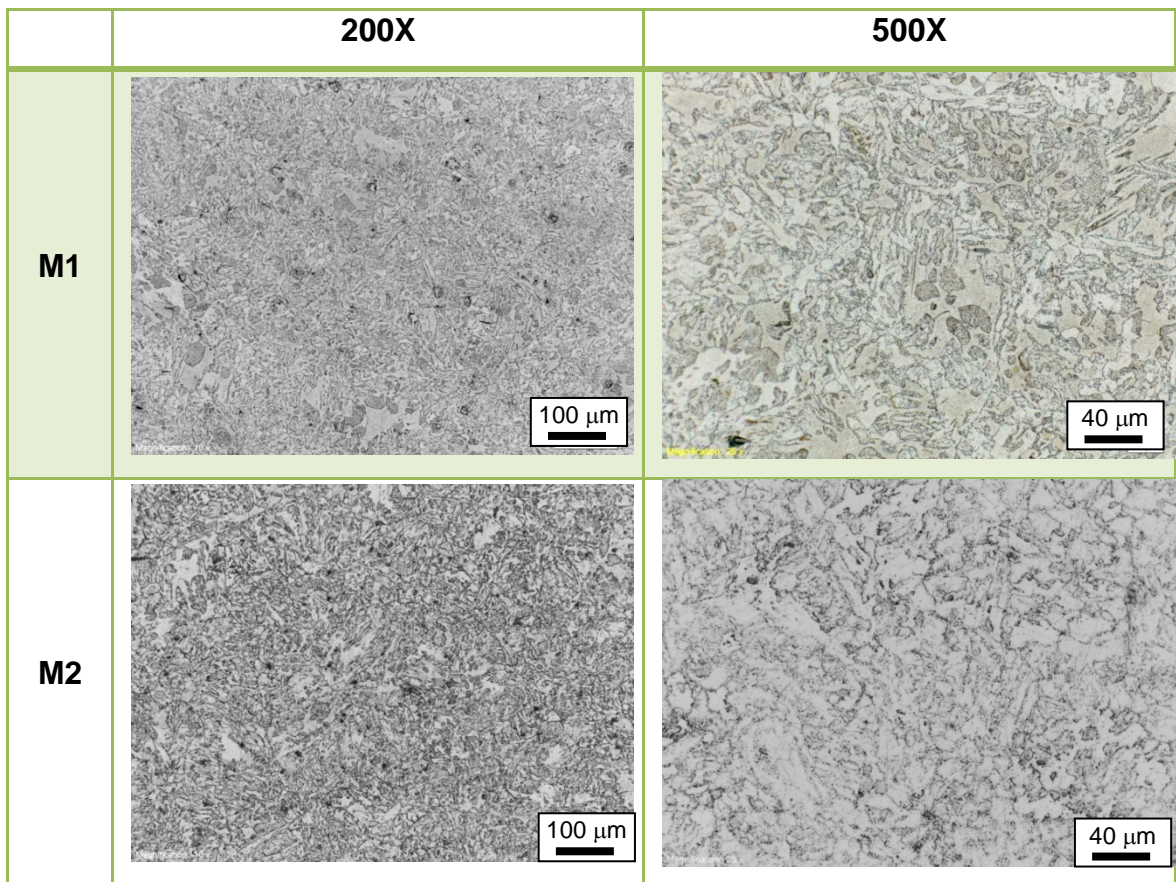
Fuente: Laboratorio de Ingeniería de Materiales ICP.

Con base en los datos de referencia de este tipo de acero, el material ensayado presenta un límite de fluencia y tracción menor al especificado por el código ASME para efectos de fabricación de recipientes a presión, lo que indica que este material ya no está en conformidad con dichos requerimientos. Sin embargo, las propiedades mecánicas obtenidas cumplen con las especificaciones requeridas por la norma ASTM A387G22.

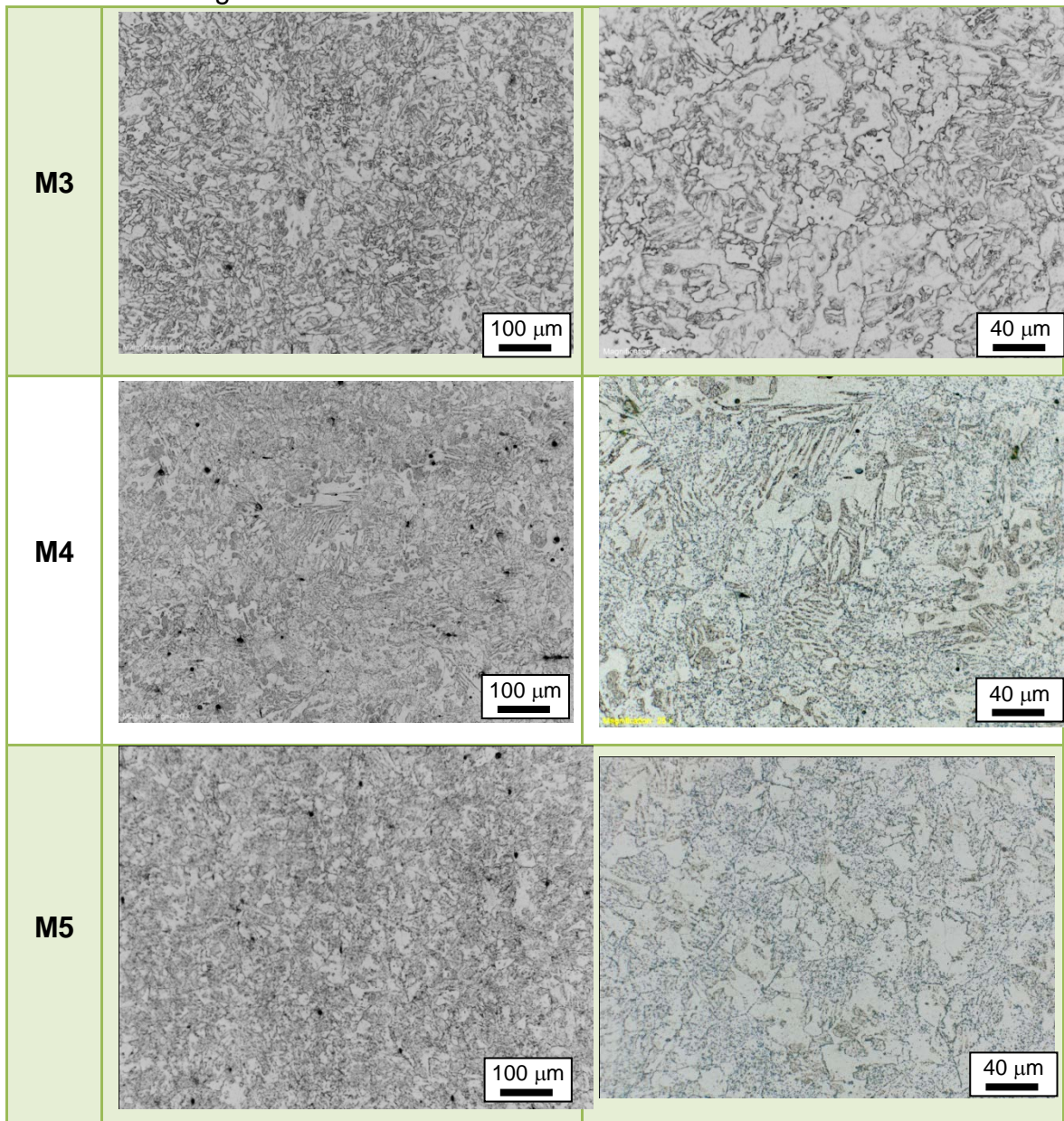
4.1.4. Análisis metalográfico

A continuación se presentan las imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras que fueron atacadas químicamente con nital al 2% durante 40 segundos, bajo el cumplimiento de los estándares establecidos en la norma ASTM E407-07 [46]. Dado que no se apreciaron variaciones significativas entre las secciones longitudinales y transversales, se consideró mostrar solo una de ellas (Figura 22).

Figura 22. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de las muestras M1 a M5, sección longitudinal, tomadas a lo largo del espesor de pared de la ventana, a 200 y 500X.



Continuación Figura 22



Fuente. Autores

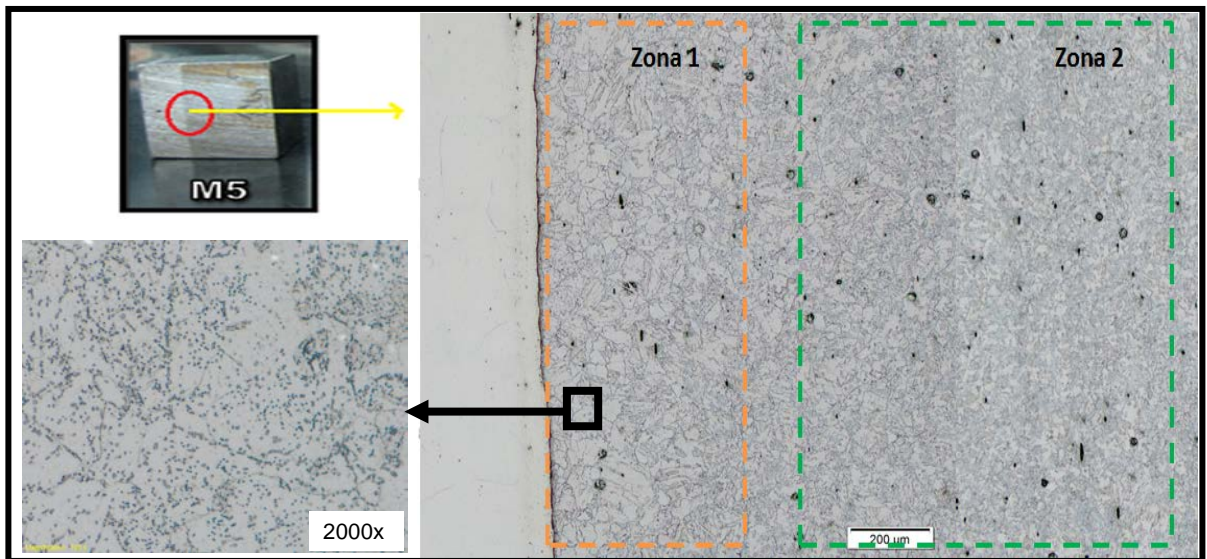
En general, la morfología observada en las micrografías señala que el material pudo presentar inicialmente una microestructura de tipo metaestable. En este sentido, la literatura establece que los aceros ferríticos o aceros al cromo-molibdeno empleados en equipos para operación a alta temperatura son fabricados comercialmente en estado normalizado, con una estructura ferrítico-

perlítica, o en estado posterior a temple con una microestructura ferrítico-bainítica [6,2].

Se observa, además, que prevalece una estructura ferrítico perlítica con una claro deterioro o desdoblamiento de la perlita, producto del proceso de envejecido a través de su tiempo prolongado en servicio y cuya morfología granular refleja el deterioro de la microestructura metaestable inicial. Cabe resaltar que, aunque se aprecian muy pocas diferencias entre las muestras estudiadas, es importante notar el cambio microestructural entre la muestra M1, que corresponde a aquélla que se encuentra en la zona exterior de la pared, y las demás muestras en donde se aprecia un mayor desdoblamiento de la microestructura. Esto justificaría las diferencias en los valores de dureza encontrados.

Por otro lado, la Figura 23 muestra un estudio detallado de la muestra M5, en la zona de la interfase del material de estudio y el cladding.

Figura 23. Micrografía detallada en la zona de interfase.

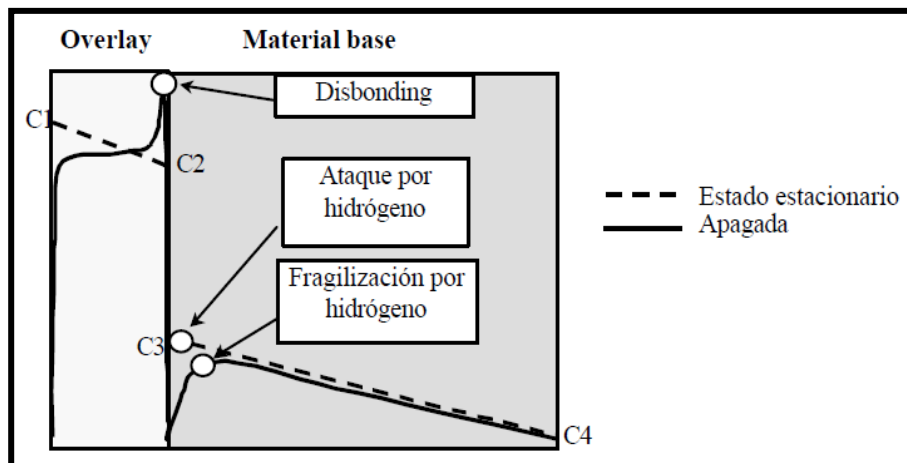


Fuente:Autores.

Analizando con detenimiento la zona 1 en comparación con la zona 2, se pudo identificar que la región adyacente al cladding presenta una microestructura más granular y de mayor tamaño respecto a la zona más alejada, lo que evidencia el efecto indeseable en la zona afectada térmicamente sobre el crecimiento y el desdoblamiento de la perlita y que se presenta a mayor detalle, observándose una matriz ferrítica con presencia de carburos.

Con el objetivo de analizar las posibles zonas que favorecen el almacenamiento o conservación del hidrógeno en el material, se realizó un análisis de las inclusiones presentes en el material, evaluando tanto la dirección longitudinal como transversal. Sin embargo, fue en la sección transversal donde se pudo realizar el análisis comparativo con la norma ASTM E45 [47]. Para el estudio se seleccionó la muestra M5 y se llevó a cabo tomando como base la información establecida por Viswanathan [2], quien establece que la mayor concentración de hidrógeno en un metal con cladding, empleado en reactores de hidrot ratamiento, se presenta en la zona más cercana al recubrimiento de acero inoxidable, como se muestra en la Figura 24.

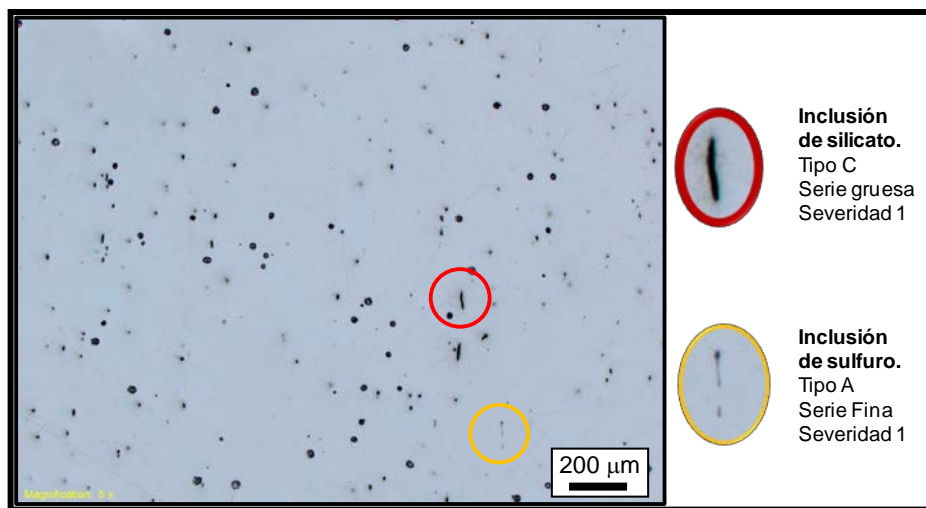
Figura 24. Perfil de concentración de hidrógeno a través del reactor.



Fuente: Ref. [48]

En la Figura 25 se ilustran las imágenes obtenidas para el análisis y evaluación de las inclusiones presentes en el metal, en las zonas demarcadas como M4 y M5. Teniendo en cuenta los lineamientos establecidos por la norma ASTM E45 [48], en los registros micrográficos de las inclusiones se observa una gran cantidad de óxidos dispersos por toda la matriz tipo D de la serie gruesa, con un grado de severidad de 3. También se observa inclusiones de sulfuro tipo A de la serie fina con un grado de severidad de 1. Se encontraron silicatos tipo C en muy baja proporción de la serie gruesa, con un grado de severidad de 1.

Figura 25. Inclusiones presentes en el material en estado de entrega.



Fuente: Autores

Es necesario mencionar que, en estudios de integridad realizados previamente a este material [47], cuando se encontraba en condiciones de operación en planta, se obtuvieron indicaciones como grietas o fisuras en la zona aledaña al cladding, lo cual se le atribuyó no solo a la mayor presencia de hidrógeno sino a la gran concentración de esfuerzos residuales producto de la interacción entre dos superficies con propiedades mecánicas disimiles.

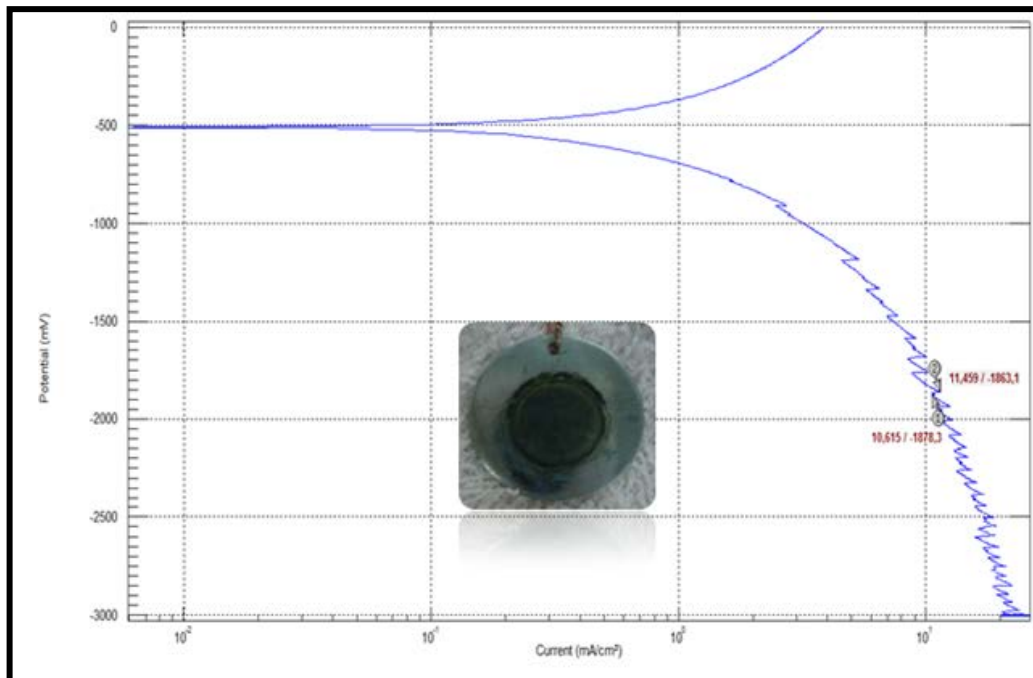
4.2. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

4.2.1. Polarización potenciodinámica

Esta prueba tuvo por objetivo caracterizar el comportamiento o la respuesta electroquímica del material objeto de estudio en presencia de la solución empleada como medio de cargamento de hidrógeno en la celda de permeación, en aras de conocer el potencial de generación que debe ser aplicado para favorecer el ingreso del hidrógeno en condiciones de polarización por concentración u difusión.

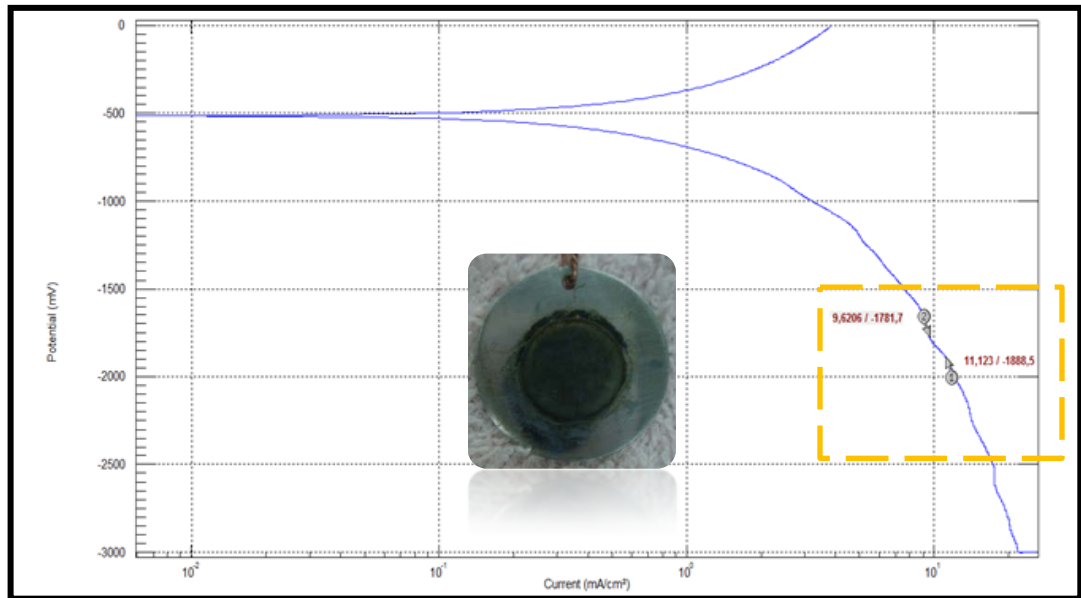
A continuación, las Figuras 26 y 27 muestran las curvas obtenida y corregida, y el estado en el cual queda la probeta después de su exposición al medio hidrogenante.

Figura 26. Curva de polarización obtenida.



Fuente. Autores

Figura 27. Curva de polarización corregida (disminución de interferencia en los datos registrados).



Fuente: Autores.


El recuadro resaltado con líneas punteadas representa la zona seleccionada para evaluar los potenciales de permeación, considerando el cambio de curvatura que infiere un cambio en el control del proceso de polarización y dentro del cual se asume que existe un control por difusión, condición necesaria para influenciar e inducir el paso del hidrógeno atómico a través de la matriz metálica.

Teniendo en cuenta lo anterior, se eligieron los potenciales de -1870 mV y -2000 mV para la realización de prueba de permeación preliminar, en donde el primer potencial se encuentra en el punto para el cual se inicia el cambio de curvatura evidente, mientras que el segundo potencial fue empleado para ver la respuesta del material bajo condiciones extremas de reducción de hidrógeno; para las pruebas de permeación posteriores se empleó un potencial de generación de -1800mV atendiendo a lo observado en las pruebas preliminares, procediéndose a la realización de la prueba de permeación.

4.2.2. Recubrimiento de paladio

Para obtener un resultado idóneo en la deposición de paladio sobre este tipo de acero, fue necesario llevar a cabo una serie de pruebas preliminares cuyos resultados no serán registrados en este documento. A continuación, en la Tabla 7 se describen las condiciones y resultados de la muestra cuyos resultados de permeación fueron más satisfactorios.

Tabla 7. Condiciones para deposición de recubrimiento de paladio.

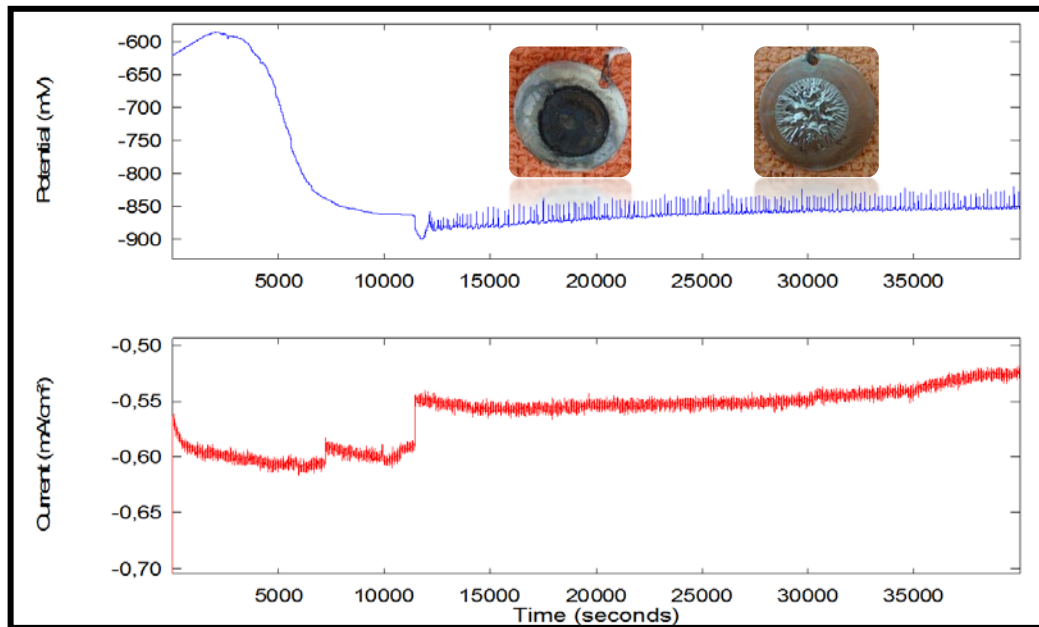
<p>Recubrimiento de Pd:</p> <ul style="list-style-type: none">✓ Desbaste hasta lija 600✓ 150 ml de solución de NH_4OH al 28% p/p.✓ Concentración de $PdCl_2$ de 5g/l.✓ Ataque con HCl (37% de pureza).✓ T= 38°C.✓ Tiempo: 18 min.✓ Densidad de corriente: 6 mA/cm²✓ Agitación: 100 rev/min.	<p>Imagen 100X:</p> 
--	--

Fuente: Autores.

4.2.3. Permeación de hidrógeno

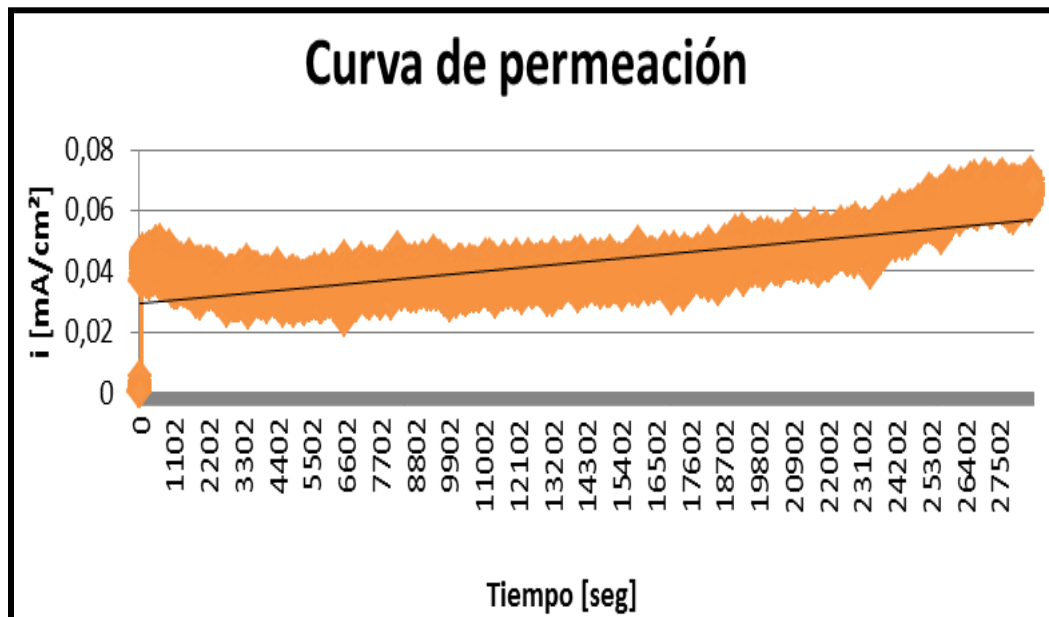
La prueba de permeación se llevó a cabo aplicando un potencial de generación de -1800 mV. Las gráficas que se muestran a continuación, figuras 28 y 29, describen la respuesta del acero 2 ¼ Cr 1 Mo a la aplicación de un potencial catódico, teniendo en cuenta que el potencial y la densidad de corriente son evaluados en la zona de detección donde el hidrógeno atómico se oxida, y a partir del cual se obtiene el registro de la corriente de permeación.

Figura 28. Gráfica experimental de potencial y densidad de corriente Vs tiempo.



Fuente: Autores.

Figura 29. Curva de permeación resultante.



Fuente: Autores.

Tomando como base los resultados de la curva de permeación se puede evaluar cuantitativamente la permeabilidad, difusividad y solubilidad del hidrógeno en la muestra ensayada a partir de las siguientes ecuaciones (Ver tabla 8).

Tabla 8. Ecuaciones para el cálculo de los parámetros de permeación.

Ecuación	Descripción del ítem
$P = \frac{Im_{\acute{a}x}s}{F} \quad (28)$	P = permeabilidad de hidrógeno (mol.H.m ² / m.s) I = densidad de corriente en estado estacionario (A/m ²) s = espesor de la muestra metálica (m) F = constante de Faraday (96500 C)
$D = \frac{s^2}{6 T_{lag}} \quad (29)$	D = difusividad aparente (m ² /s) s = espesor de la muestra metálica (m)
$I_{Tlag} = 0.63 I_{m\acute{a}x} \quad (30)$	T _{lag} = (time lag) es el tiempo necesario para alcanzar el 63% de la densidad de corriente en estado estacionario.
$S = \frac{P}{D} \quad (31)$	S= solubilidad aparente de hidrógeno (mol H/m ³) P= permeabilidad (mol H/m.s) D= difusividad (m ² /s).

Fuente: Autores.

De este modo se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 9. Resultados de permeación.

Permeabilidad (mol H.m ² / m.s)	Difusividad (m ² /s)	Solubilidad (mol H/m ³)
$2,0555 \times 10^{-9}$	$2,3809 \times 10^{-10}$	8,6331

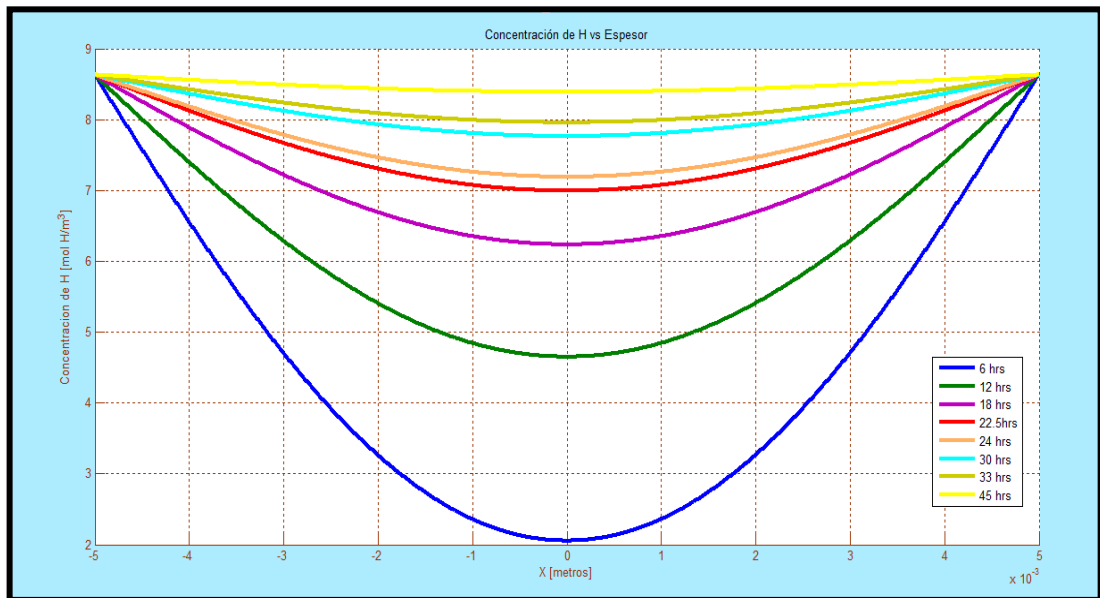
Fuente: Autores.

4.2.4. Hidrogenación

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por medio de la curva de permeación se definieron las condiciones requeridas para la prueba de hidrogenación que comprendían definir la concentración a evaluar y el tiempo necesario para

obtenerla. Para esto fue necesario construir un perfil de concentración empleando un sistema de programación MATLAB 7.11.0 versión 2010. De esta manera se obtuvo el perfil que se muestra en la figura 30, donde la máxima concentración permisible es la obtenida mediante ensayo de permeación de 8,63ppm.

Figura 30. Perfil de concentración de Hidrógeno Vs Tiempo.

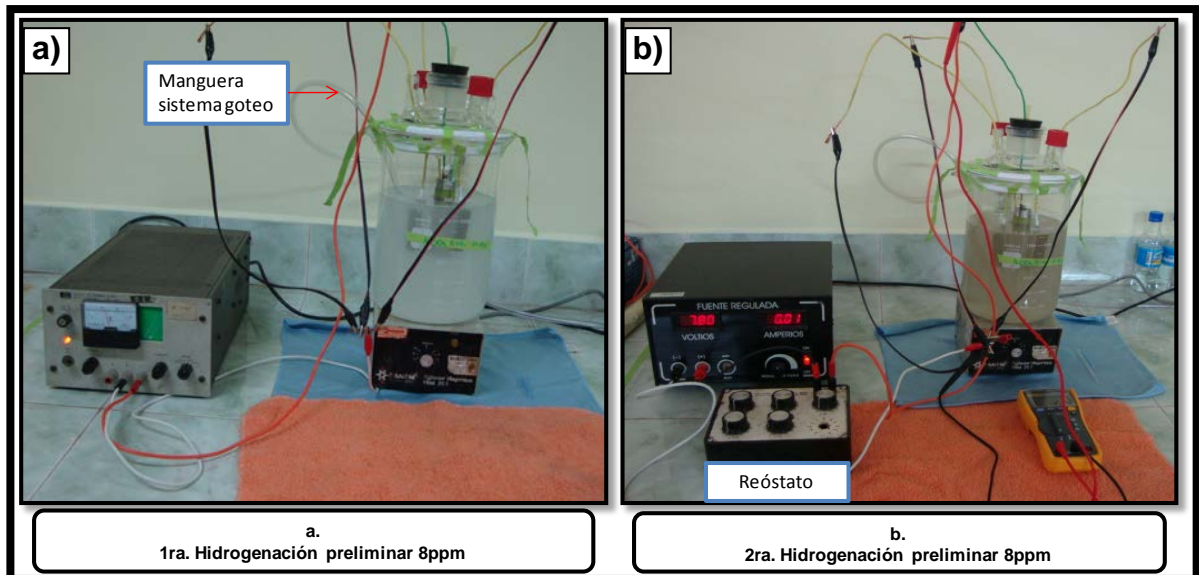


Fuente: Autores.

A partir de esta información se seleccionaron las concentraciones de hidrógeno que fueron evaluadas en el cargamento catódico y corresponden a: 8,63; 8 y 7 ppm; tomando en consideración que la primera corresponde a la máxima concentración de hidrógeno permisible por este material envejecido en servicio y la cual fue hallada mediante prueba de permeación, en conjunto con el criterio extraído de la literatura [2], el cual establece que para un acero con una UTS alrededor de 690 MPa (100 Ksi), el nivel de seguridad de hidrógeno ha sido estimado en 8.5. ppm.

Inicialmente se realizó una prueba de hidrogenación preliminar (concentración de 8ppm), en la cual el montaje disponía de una manguera como distribuidor de nitrógeno en forma de goteo sin regulador de presión (ver Figura 31a), Como consecuencia, durante el ensayo se observaba un flujo de nitrógeno inconstante y no era evidente su efecto sobre las probetas. Paralelo a esto, la resistencia eléctrica generada por la solución era tal que el valor de intensidad de corriente requerido para promover la condición deseada era insuficiente e inestable por lo que fue necesario utilizar un reóstato y controlar, de esta manera, la corriente del sistema. (Figura 31b).

Figura 31. Montajes de las pruebas preliminares de hidrogenación.



Fuente: Autores

A esta variación se suma el cambio del distribuidor del nitrógeno por goteo a un sistema de “regadera” provisto por una filtra porosa desde la parte inferior de las probetas, y un acople en la manguera para regular el flujo lo que permitió homogenizar el gas dentro de la solución. Bajo estas mismas condiciones se realizaron las 3 pruebas definitivas en cada concentración.

4.3. DETERMINACION DE TENACIDAD A LA FRACTURA

4.3.1. Ensayo Charpy

Las probetas ensayadas corresponden a la condición de entrega (envejecida en servicio) y a las 3 concentraciones estipuladas para el estudio, además de la prueba preliminar. Los resultados se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Energía CVN obtenida para cada condición del material.

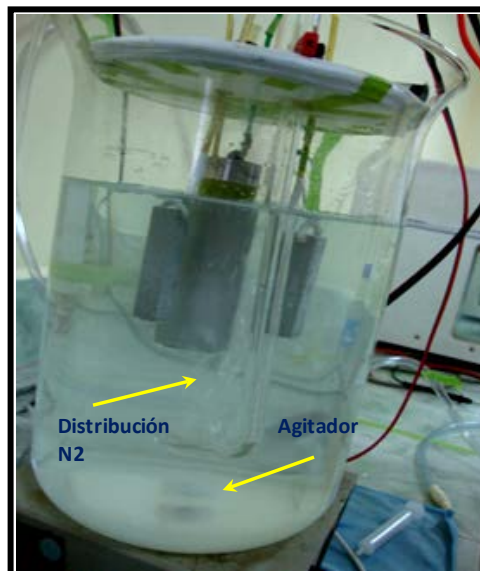
Condición	Probeta	Energía Joules	Promedio Energía	Desviación
Condición de entrega	1	115,15	125,93	10,12
	2	135,24		
	3	127,4		
PRELIMINAR				
1. [8 ppm] N ₂ = GOTEO	1	134,75	106,98	29,53
	2	110,25		
	3	75,95		
2. [8 ppm] N ₂ = GOTEO Reóstato	1	102,9	88,20	12,96
	2	83,3		
	3	78,4		
HIDROGENACION				
[7 ppm] N ₂ = Filtra porosa Reóstato	1	63,7	89,05	21,99
	2	102,998		
	3	100,45		
[8ppm] N ₂ = Filtra porosa Reóstato	1	85,75	76,277	10,69
	2	64,68		
	3	78,4		
[8.6331 ppm] N ₂ = Filtra porosa Reóstato	1	91,14	76,27	13,86
	2	73,99		
	3	63,7		

Fuente: Autores

De los resultados registrados en la tabla, se puede apreciar que las condiciones experimentales de la prueba preliminar 1 tienen un efecto considerable sobre los valores obtenidos en la prueba de impacto arrojando una desviación de 29,3 sobre los datos. Aún siendo evidente la reducción de la dispersión al controlar la corriente del sistema (2da prueba preliminar), se hizo necesario evaluar el efecto del nitrógeno en el sistema cambiando a una filtra porosa.

A pesar de los cambios en el montaje, no se logró optimizar la distribución de nitrógeno dentro de la solución. Esto es evidente en los valores individuales de energía en los que se observa un comportamiento por encima o por debajo de una de las probetas ensayadas en cada grupo. Durante la hidrogenación, se identificó que por efecto de la turbulencia generada por la agitación magnética (presente en toda la prueba), ésta dirigía el flujo de nitrógeno de manera excesiva o mínima a una de las 3 muestras (Figura 32). Si el nitrógeno se dirigía preferencialmente a una probeta, el ensayo de impacto registraba, para ella, un valor de energía significativamente menor respecto a las dos restantes.

Figura 32. Distribución de Nitrógeno con filtra porosa y efecto de la agitación.



Fuente: Autores

Con base en lo anterior, se exceptuaron los datos sombreados con rosado y se tomaron los valores más cercanos entre sí, en cada condición, disminuyendo de esta manera la dispersión. Sobre estos valores (Tabla 11) se basaron los cálculos de tenacidad a la fractura.

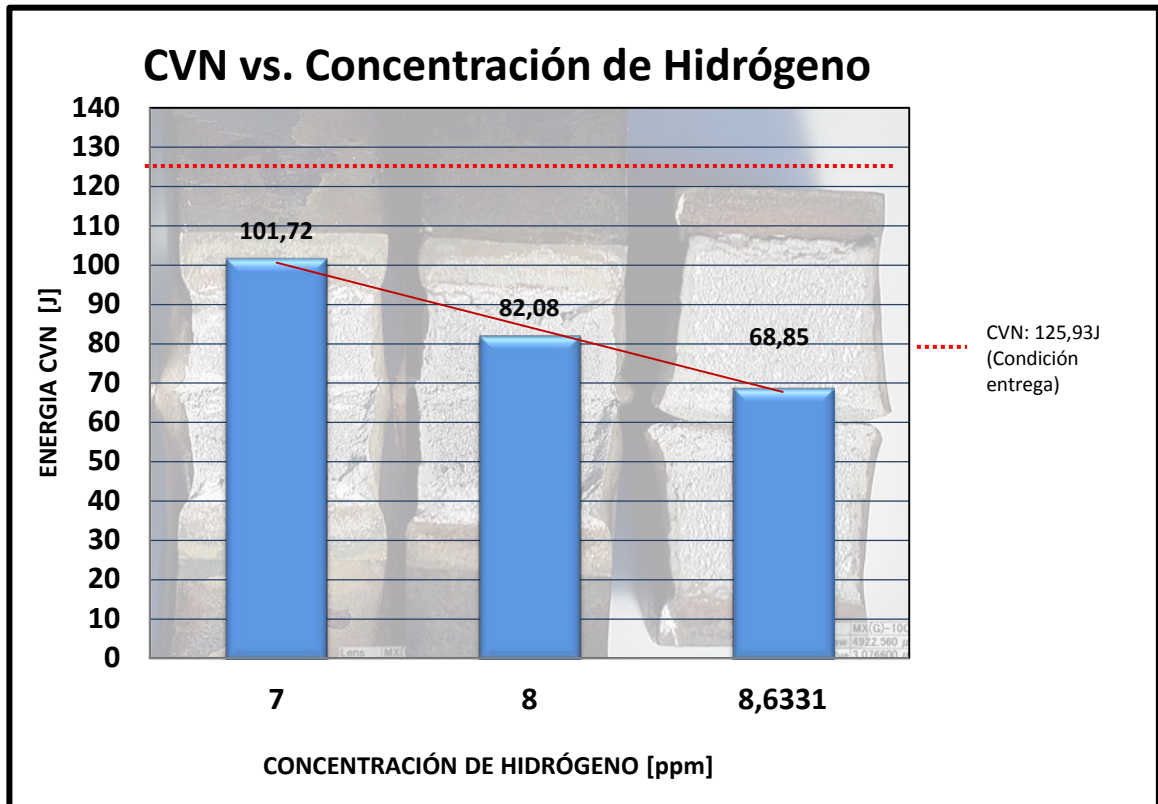
Tabla 11. Energía CVN en las condiciones de hidrogenación definitivas.

Condición	Probeta	Energía Joules	Promedio Energía	Desviación
Condición de entrega	1	115,15	125,93	10,12
	2	135,24		
	3	127,4		
HIDROGENACION				
[7 ppm] N ₂ = Filtra porosa Reóstato	2	102,998	101,72	1,80
	3	100,45		
[8ppm] N ₂ = Filtra porosa Reóstato	1	85,75	82,08	5,20
	3	78,4		
[8.6331 ppm] N ₂ = Filtra porosa Reóstato	2	73,99	68,85	12,13
	3	63,7		

Fuente: Autores

La relación de la energía absorbida respecto a la concentración de hidrógeno a la que fue expuesta cada probeta, se muestra en la Figura 33. Según los valores registrados en la Tabla 11, la energía absorbida por el material en distintas condiciones de hidrogenación presentó un comportamiento decreciente con el aumento de concentración de hidrógeno y respecto a la condición de envejecido en servicio.

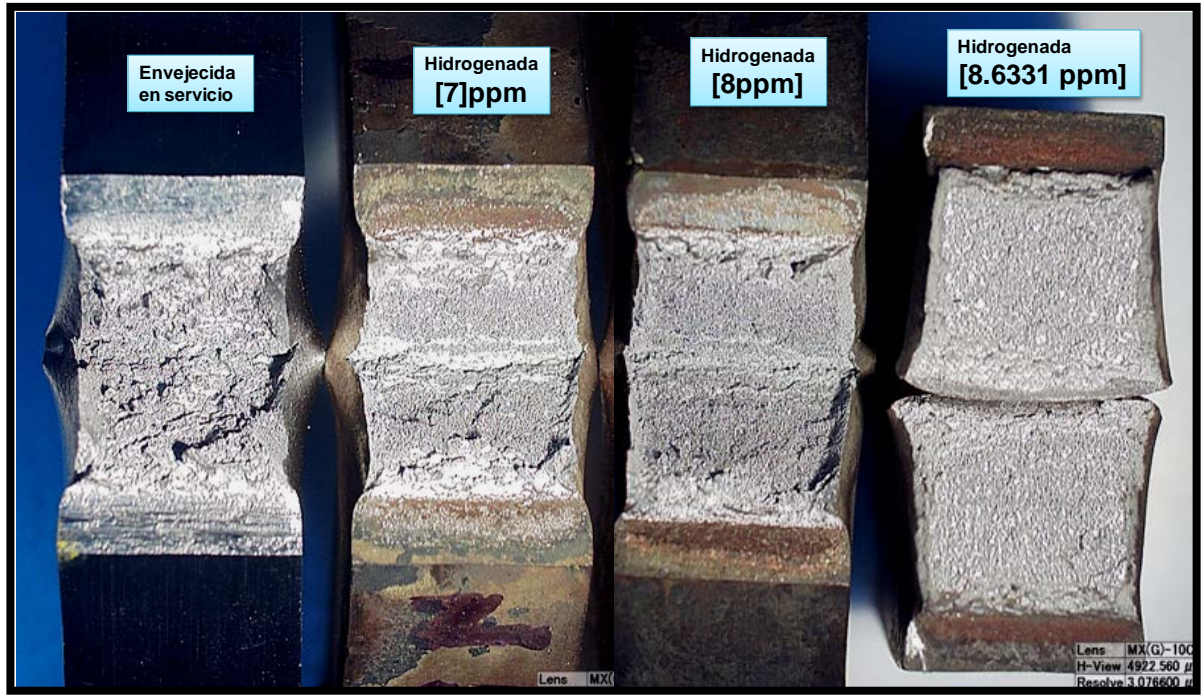
Figura 33. Energía de impacto CVN en relación a concentración de hidrógeno.



Fuente: Autores

Se puede observar que, al exponer el material a un medio hidrogenante durante 23 horas, para alcanzar una concentración de 7ppm, la energía de impacto disminuye en un 19,22% respecto a la condición sin hidrogenar. Así mismo, al obtener una concentración de 8 ppm, CVN disminuye hasta un 34,86% de la probeta inicial. Aumentando la concentración de hidrógeno hasta 8.63 ppm, la reducción de la energía de impacto llega a un 45,32% siendo la de mayor respuesta frágil en las muestras analizadas (Figura 34).

FIGURA 34. Probetas ensayadas en condición envejecido en servicio e hidrogenadas en concentraciones 7, 8 y 8.6 ppm.



Fuente. Autores

4.3.2. Determinación de tenacidad a fractura K_{Ic} a partir de energía de impacto Charpy-V.

i) Correlación Región de Transición. (Robert & Newton) [31]

$$K_{Ic} = 8,47(CVN)^{0,63} \quad [MPa\sqrt{m}], CVN [J] \quad (30)$$

La tenacidad calculada a partir de esta correlación se registra en la Tabla 12.

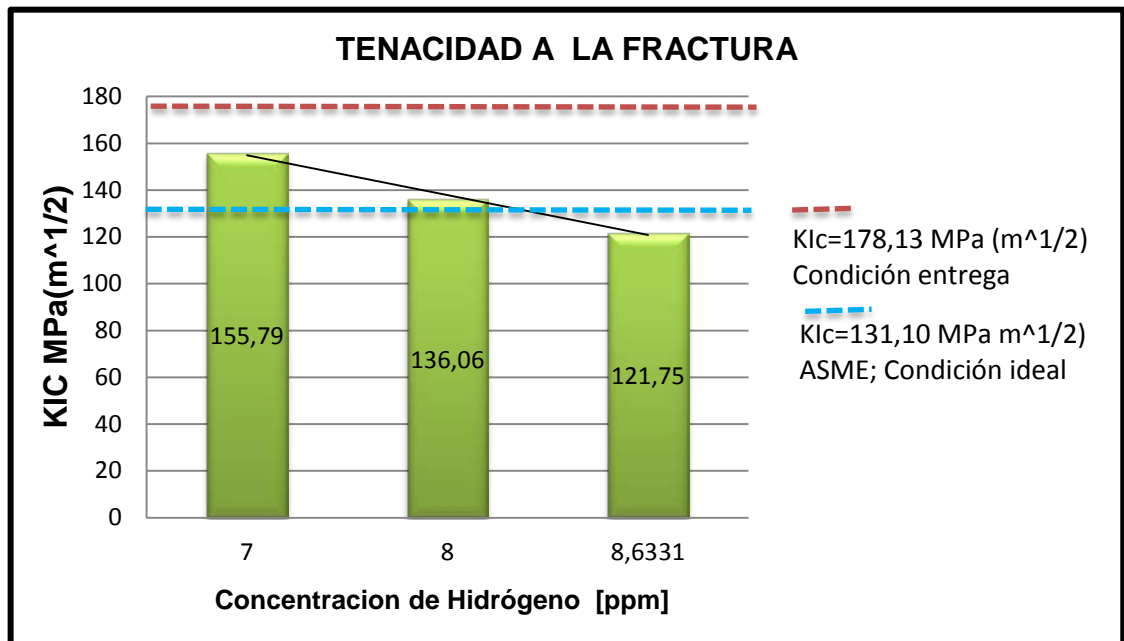
Tabla 12. Valores de energía CVN y tenacidad a la fractura K_{Ic} según correlación Robert & Newton.

CONDICIÓN	CVN* [Joules]	Desviación	K_{Ic} [MPa \sqrt{m}]	Desviación
CERO (Envejecido en servicio)	125,93	10,13	178,13	9,06
HIDROGENADO				
7 ppm (23horas)	101,72	1,8	155,79	1,738
8 ppm (33horas)	82,02	5,20	136,06	5,430
8.6331 (45 horas)	68,85	7,28	121,75	8,116

*Valores promedio de 3 muestras ensayadas en cada condición

El comportamiento de K_{Ic} respecto a la concentración de hidrógeno se muestra en la Figura 35.

Figura 35. Tenacidad a la fractura según la concentración de hidrógeno (región de transición)



Fuente. Autores.

Se puede observar que la tenacidad a la fractura determinada según la energía de impacto disminuye bajo estas condiciones de hidrogenación, como se mostró en Figura 33. Según el aumento de la concentración de 7, 8 y 8,63 ppm, el K_{Ic} disminuyó en 12,54%, 23,89% y 31,65% respecto a la condición de entrega (envejecida en servicio).

ii) Correlación Región Upper Shelf (Iwadata-Karushi-Watanabe) [33].

$$\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_s}\right)^2 = 0,6478 \left(\frac{CVN}{\sigma_s} - 0,0098\right) \quad [MPa\sqrt{m}], CVN [J] \quad (27)$$

La tenacidad calculada a partir de esta correlación se registra en la Tabla 13. Para los cálculos respectivos se tomó como valor del esfuerzo de fluencia del material $\sigma_s = 287,71 MPa$.

Tabla 13. Valores de energía CVN y tenacidad a la fractura K_{Ic} según correlación Iwadata-Karushi-Watanabe.

CONDICIÓN	CVN* [Joules]	Desviación	K_{Ic} [MPa√m]	Desviación
CERO (Envejecido en servicio)	125,93	10,13	151,47	6,26
HIDROGENADO				
7 ppm (23horas)	101,72	1,8	135,77	1,23
8 ppm (33horas)	82,02	5,20	121,51	3,98
8.63 ppm (45 horas)	68,85	12,13	110,85	6,11

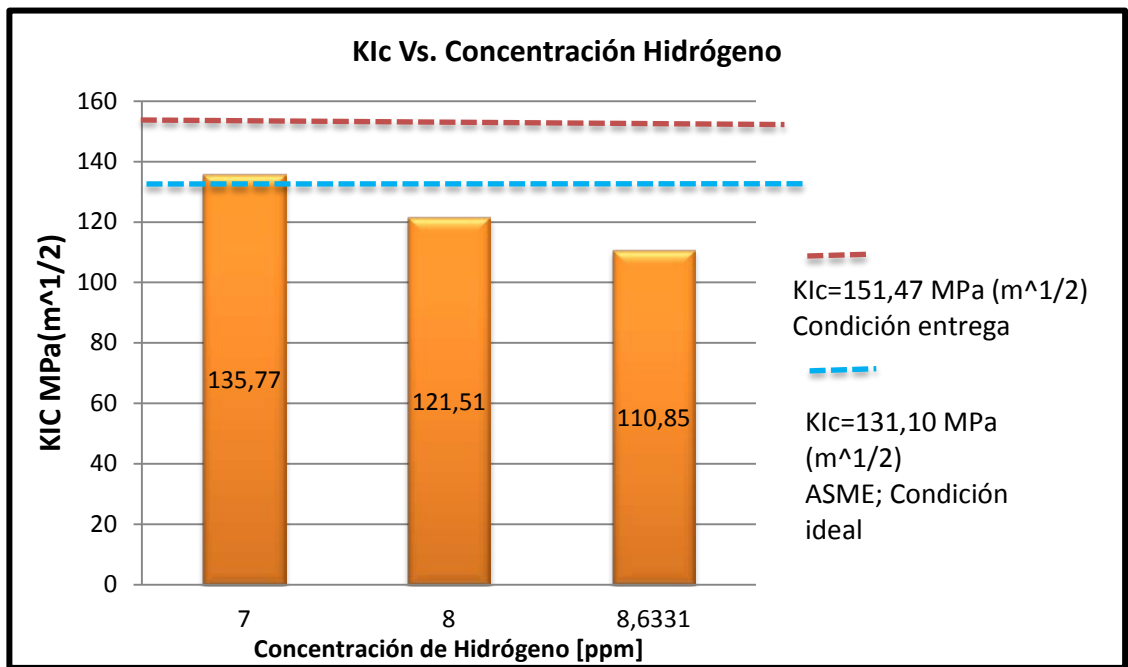
Fuente. Autores

Los valores obtenidos de K_{Ic} con respecto a la concentración de hidrógeno y las condiciones de entrega (envejecida en servicio) e ideal se representan en la

Figura 36. En esta relación, el K_{Ic} de la condición a [7ppm] disminuye en un 10,36% respecto a la condición recibida. Al exponer el material a una concentración de [8ppm] el valor se reduce hasta 19,83%, y llega al 26,80% cuando la concentración llega a ser de [8,63ppm].

Esta tendencia permite inferir que además de la condición de envejecido en la cual se encuentra el material estudiado, el efecto del hidrógeno es evidente sobre la reducción de las propiedades mecánicas del material como lo es la tenacidad.

Figura 36. Relación tenacidad de fractura según CVN (upper shelf) y concentración de hidrógeno.



Fuente: Autores

En relación a los valores de tenacidad obtenidos en las dos correlaciones, para cada concentración de hidrógeno, se evidencia una mayor diferencia de éstos respecto a la condición sin hidrogenar (envejecida en servicio) comparado con el valor ideal dado por el código ASME. El efecto fragilizante del hidrógeno es mayor sobre un material que ha sufrido variaciones microestructurales por su exposición

a altas temperaturas en períodos de tiempo prolongado, como el acero de un reactor HDT.

Los aceros con estructuras BCC como los ferríticos, exhiben a temperaturas altas un comportamiento dúctil y a temperaturas bajas un proceso de fractura frágil. En la región de transición revela un estado mixto que en los ensayos de fractura se pueden encontrar en una misma zona de fractura. [49].

En el caso de las muestras ensayadas en este estudio, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. Según referencias bibliográficas las zonas de transición en materiales $1\frac{1}{4}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ y $3\text{Cr}-\text{Mo}$, se encuentran ubicadas a -15 y 75 °C respectivamente [50]; por lo cual, se espera encontrar zonas dúctil y frágil en la superficie de fractura de las muestras evaluadas, variando su proporción según el estado hidrogenado de la probeta. Esta distribución se puede determinar siguiendo las especificaciones de la norma ASTM E23 [43].

4.3.2.1. Porcentaje de fractura dúctil

El porcentaje de fractura dúctil se determinó con base en la especificación técnica de la norma ASTM E23, siguiendo el método de comparación de la superficie de fractura con la carta de porcentajes de fractura dúctil.

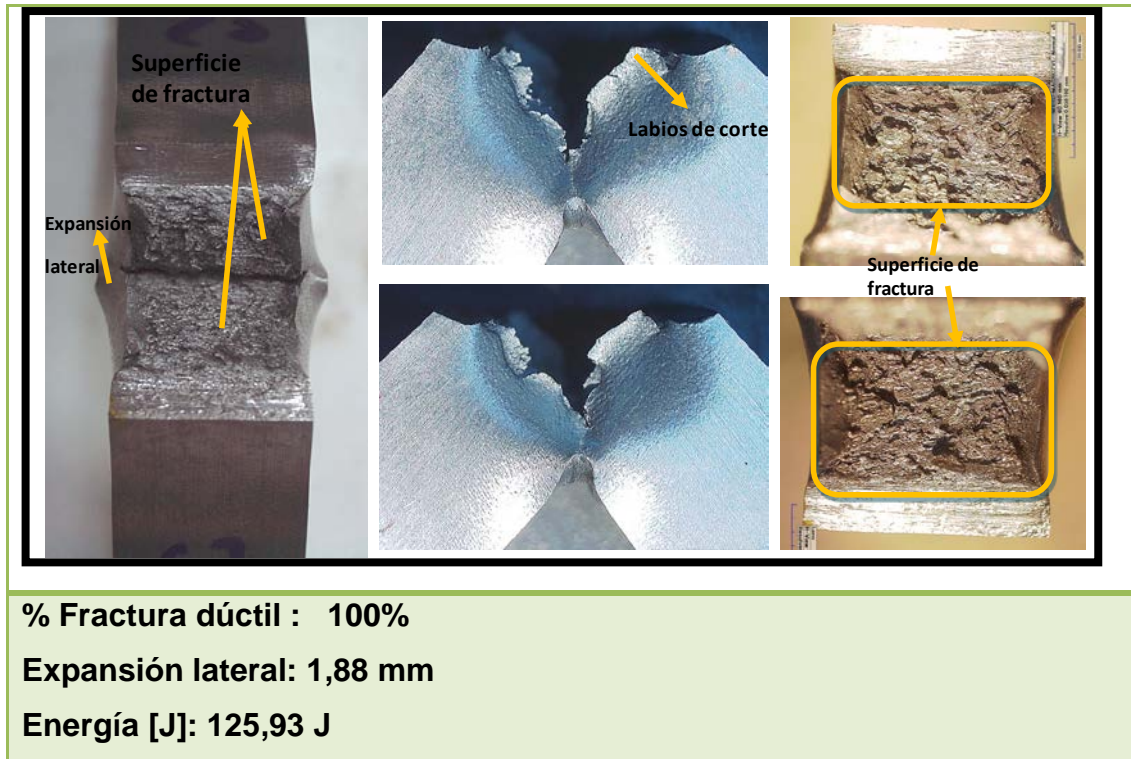
i) Condición cero (Envejecida en servicio)

En la Figura 37 se observa la superficie de fractura que se caracteriza esencialmente por un aspecto fibroso y opaco. La morfología de falla presenta una alta deformación en los labios de fractura.

Se consideró que esta muestra tenía 100% de ductilidad, dada las características morfológicas de fractura que presentó; aunque, cabe resaltar que la condición de ductilidad no es en extremo representativa del acero, debido al estado de envejecimiento y de hidrogenación que en servicio pudo adquirir y que posiblemente le confirió al material una reducción de sus propiedades mecánicas.

Esto se observa en el hecho de que éste que no presentó deformación excesiva como sí se presenta en otros aceros en condición de recibido sin ningún tratamiento [51].

Figura 37. Vista macroscópica de la superficie de fractura condición recibido (envejecida en servicio).



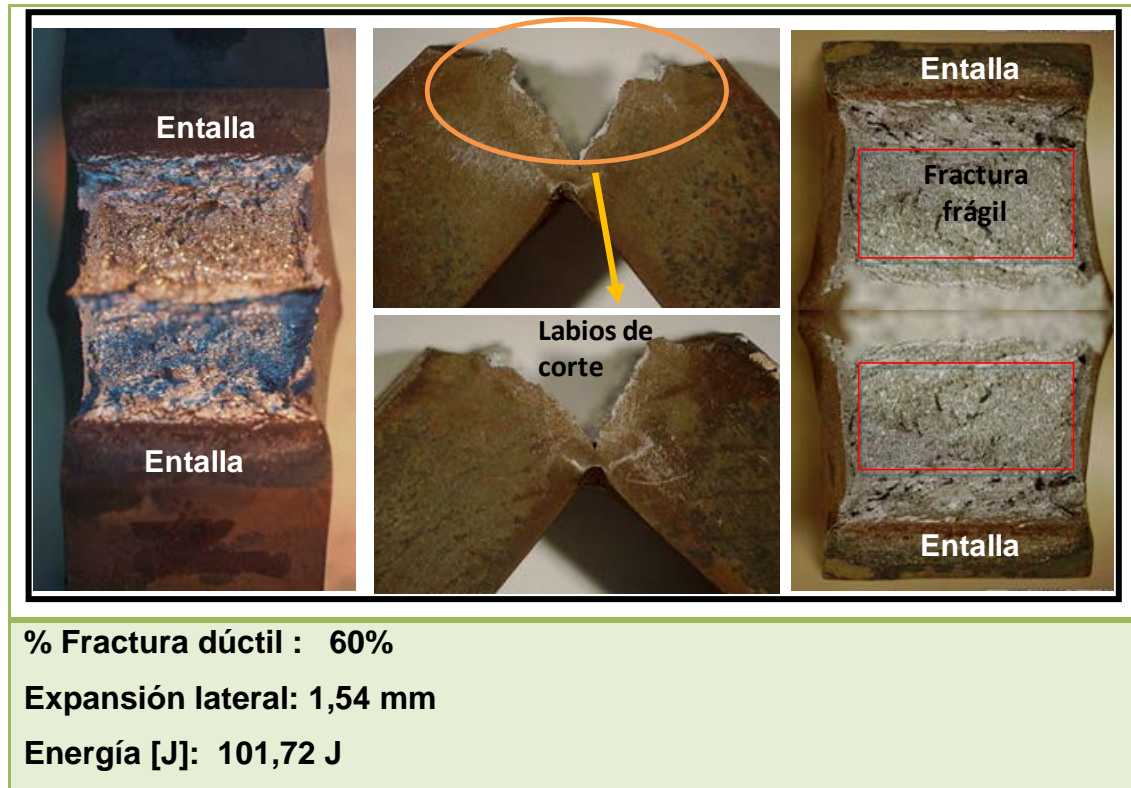
Fuente: Autores

ii) **Probeta hidrogenada 7 ppm (23 horas)**

En esta condición (Figura 38) se puede observar una apariencia de fractura frágil más notoria en la superficie, evidenciada por un aspecto granular y brillante comparada con la zona justo debajo del plano de la entalla donde es evidente un comportamiento dúctil. La forma de los labios de falla indican una deformación

menor comparada con la condición cero, y el borde de la probeta entallada es más recto en la zona donde se identifica el comportamiento frágil.

Figura 38. Fractografía a nivel macroscópico probeta en concentración de 7 ppm.

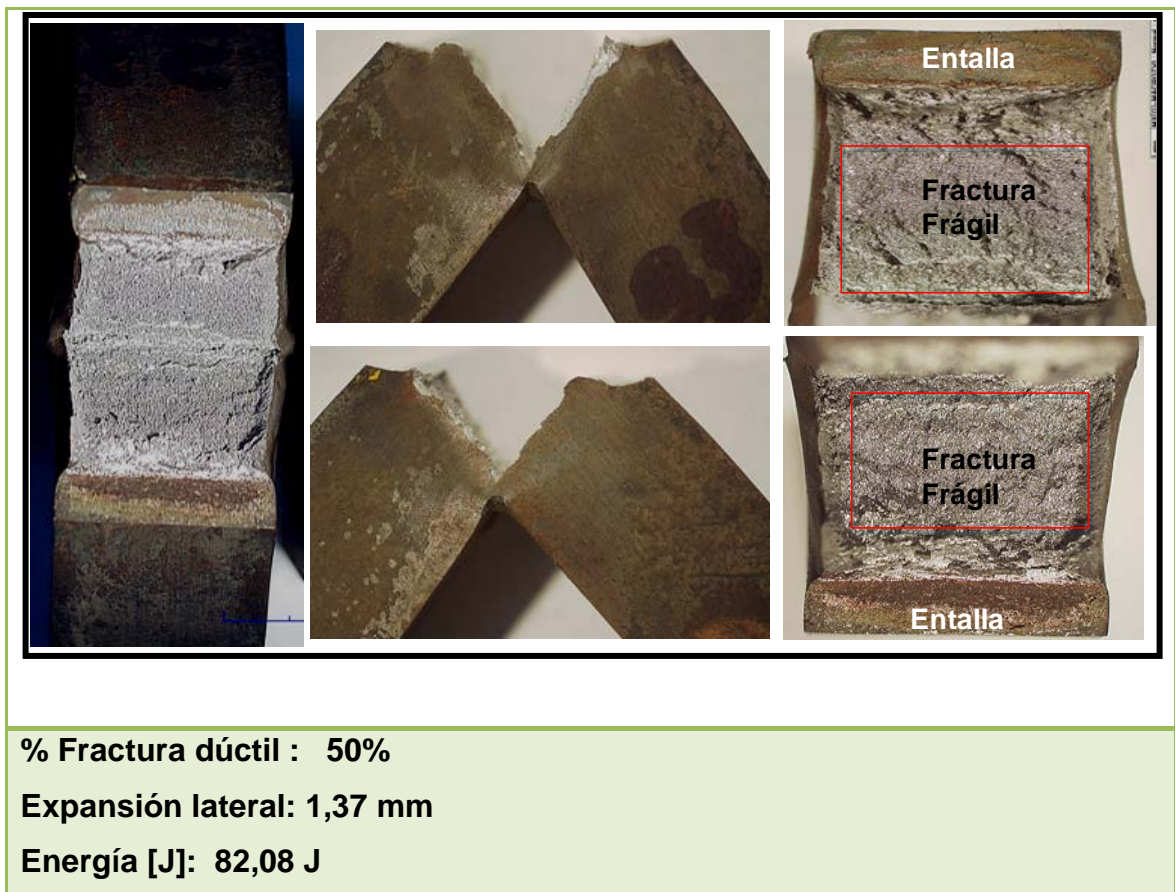


Fuente. Autores

iii) Probeta hidrogenada 8 ppm (33 horas)

La región de fractura dúctil se reduce aún más en esta condición, permitiendo ver un efecto de la hidrogenación al aumentar la proporción frágil en estas áreas (Figura 39). Los labios de falla tienen menos deformación y se observa que en la zona cercana a la entalla, cerca de 3 mm hacia el centro de la probeta, la deformación es dúctil.

Figura 39. Vista macroscópica de la superficie de fractura probeta hidrogenada 8 ppm.



Fuente: Autores

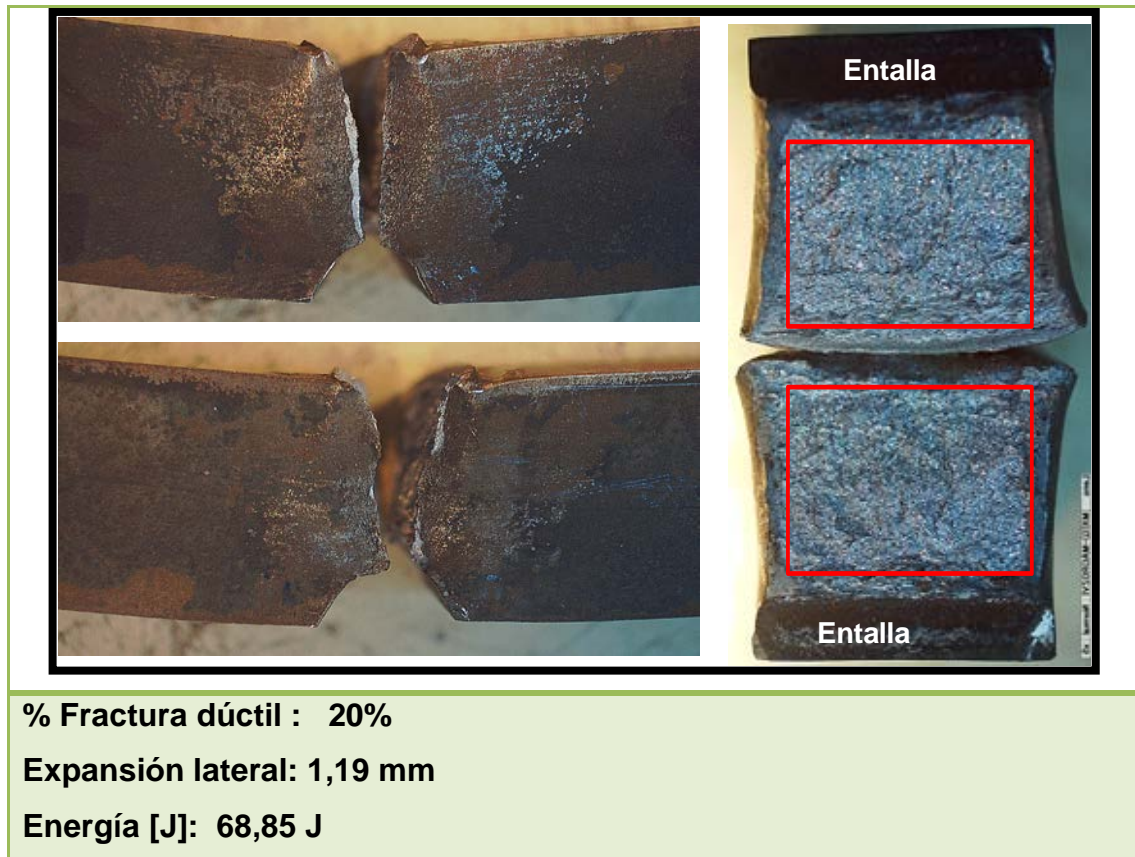
iv) Probeta hidrogenada 8,63 ppm (45 horas).

En la Figura 40 se enmarca la muestra que, al haber sido expuesto al valor de concentración estimado en las pruebas de permeación, representa la mayor respuesta frágil entre las probetas ensayadas. De hecho, fue la única que rompió durante el ensayo.

Nótese que a pesar de presentar un aspecto granular en casi la totalidad de la extensión del área de fractura, aún es evidente la región dúctil en la región

cercana a la entalla y el contorno adyacente al recuadro rojo señalado en la Figura 40. La expansión lateral característica de la ductilidad sigue presente en el material aunque reducida en un 36,7%.

Figura 40. Vista macroscópica de la superficie de fractura probeta hidrogenada 8,63 ppm.



Fuente: Autores

De esta forma se puede señalar que el porcentaje de ductilidad desde la condición cero, sin hidrogenar, hasta las condiciones hidrogenadas de 7, 8 y 8,63 ppm, se redujo desde valores de 100 hasta 60, 50 y 20 %, respectivamente; evidenciándose así el efecto significativo de la hidrogenación sobre la fractura del acero.

4.4. ESTUDIO COMPARATIVO

Con el objetivo de puntualizar los documentos sujetos a comparación, y teniendo en cuenta la relación de los mismos con el objeto y las condiciones de esta investigación, se citan a continuación las diferencias y similitudes con los trabajos titulados: “Estudio del proceso de generación y comportamiento de grietas en un acero 2 ¼ Cr-1 Mo” [52] y “Estudio de la influencia de los esfuerzos secundarios en la propagación de grietas en un reactor de hidrotratamiento envejecido en servicio” [53] llevados a cabo por el Msc. Aldrin Belisario Velosa Pacheco y la Ing. Juliana Margarita Gutiérrez Gómez, respectivamente.

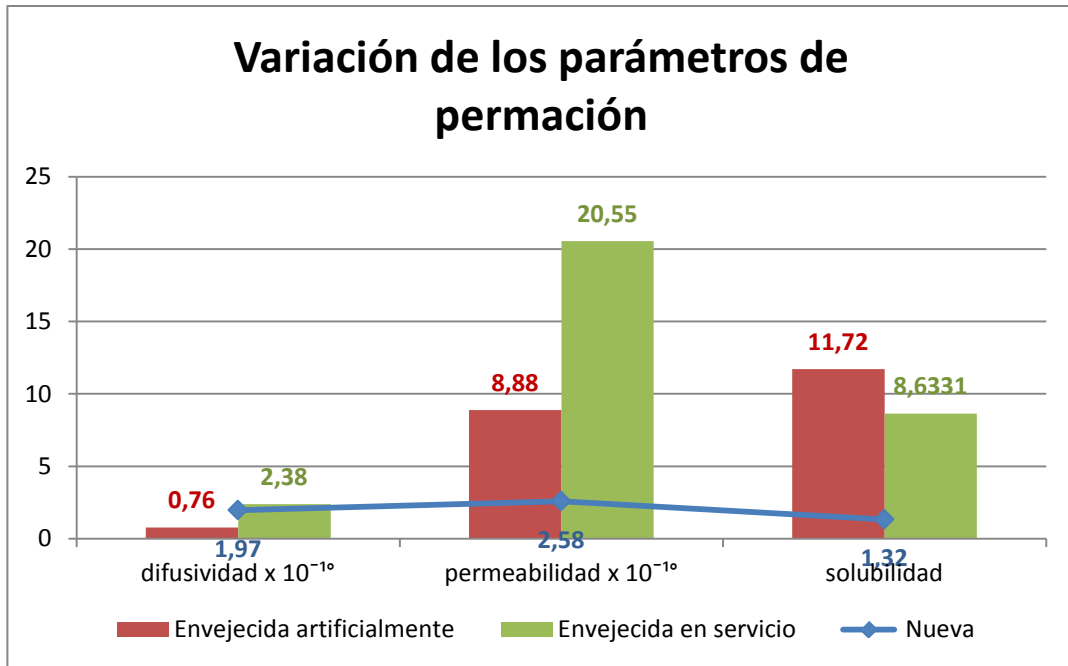
Inicialmente se pudo corroborar que existe una diferencia considerable en la fractografía de las muestras de impacto que presenta el material en condición nueva en relación a este mismo después de ser envejecido por su operación en servicio; pese a que en ambas se observa un comportamiento dúctil, este criterio es ciertamente mayor en el material en condición cero. Los parámetros de permeación de hidrógeno para este material en condición cero, envejecido artificialmente y envejecido en servicio se muestran en la Tabla 14 y se representan en la Figura 41.

Tabla 14. Parámetros de permeación en las diferentes condiciones.

Condición Parámetro	NUEVA [52]	ENVEJECIDA ARTIFICIAL [52]	ENVEJECIDA EN SERVICIO
Permeabilidad x 10 ⁻¹⁰	2,58	8,88	20,55
Solubilidad	1,32	11,72	8,63
Difusividad x 10 ⁻¹⁰	1,97	0,76	2,38

Fuente: Autores

Figura 41. Variación en los parámetros de permeación de hidrógeno.



Fuente: Autores.

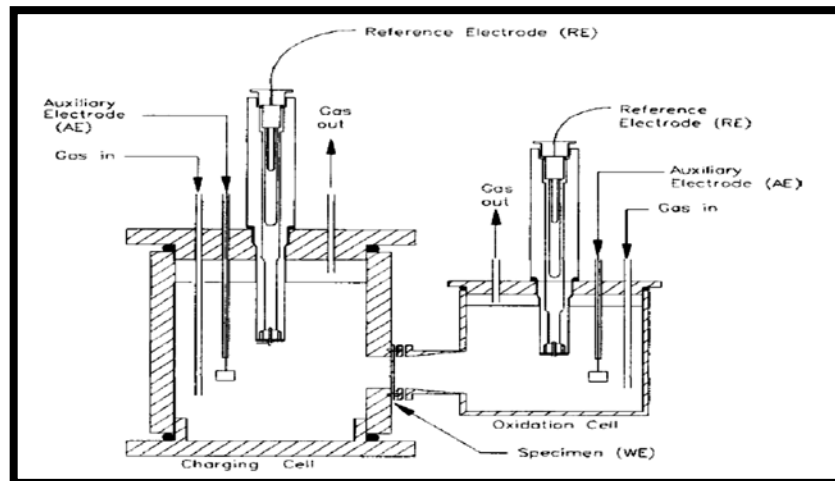
Se puede observar que, aunque no existe un comportamiento común entre las tres condiciones evaluadas, sí se evidenció una variación considerable en la permeabilidad y solubilidad del hidrógeno para una muestra nueva en relación a su par envejecida. La difusividad, por su parte, fue similar entre las condiciones nueva y envejecida en servicio, pero inferior para la envejecida artificialmente. Esto se refleja en la diferencia entre los perfiles de hidrogenación obtenidos en ambos estudios para el mismo material y radica en las condiciones microestructurales y de fabricación del espécimen envejecido en servicio en comparación con el envejecimiento en laboratorio.

Por otro lado, es importante resaltar que el análisis de la propagación de grietas en un reactor envejecido en servicio, permitió inferir que la zona cercana al recubrimiento (overlay) representa el punto álgido para la formación y posterior crecimiento de las grietas, que afectan significativamente la integridad del material durante su operación.

4.5 DISEÑO CELDA DE PERMEACIÓN

La celda electroquímica utilizada en la técnica de permeación de hidrógeno fue desarrollada por Devanathan y Stachursky [55] y consiste en una doble celda en la que el material (electrodo de trabajo ET), sobre el cual se determinarán los parámetros de permeación, está en contacto tanto con un ambiente generador de hidrógeno como con aquel sistema que detecta su paso a través el material. Estas dos condiciones son proporcionadas por una doble celda como lo muestra la Figura 41 dada por la norma ASTM G148 [48].

Figura 42. Celda de permeación de hidrógeno.



Fuente: Ref. [37]]

Cada compartimento de la celda consta de:

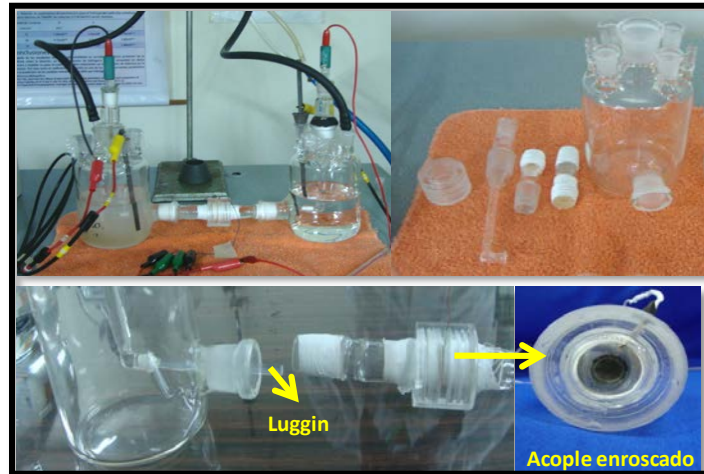
- Un electrodo de referencia (ER), un electrodo auxiliar (EA), el electrodo de trabajo (ET) y orificio de entrada y salida de gas.

Sin embargo, la región media de la celda, dispuesta para colocar el electrodo de trabajo, está sujeta a la hermeticidad, o no, del montaje.

Debido a la disponibilidad de la celda, los ensayos de permeación en el presente trabajo se llevaron a cabo en el laboratorio del GIC. Las siguientes imágenes

(Figura 43) detallan los componentes y el montaje de la doble celda Devanathan con la cual cuenta este laboratorio.

Figura 43. Montaje experimental de la prueba de permeación en GIC



Fuente autores

Este montaje requería de teflón en las uniones de todas las piezas para garantizar la hermeticidad requerida, sobre todo en las piezas enroscadas del acople central de la celda, donde se ubicaba la probeta circular a permear. A pesar de ello, los empaques que entraban en contacto con la placa (Figura 44) demostraron no ser suficientemente efectivos y el área afectada resultó ser mayor, además de no mantener centrada la muestra. El cable de contacto provocaba una ligera separación entre el empaque y la probeta lo que posibilitó el paso de fluido por esa zona.

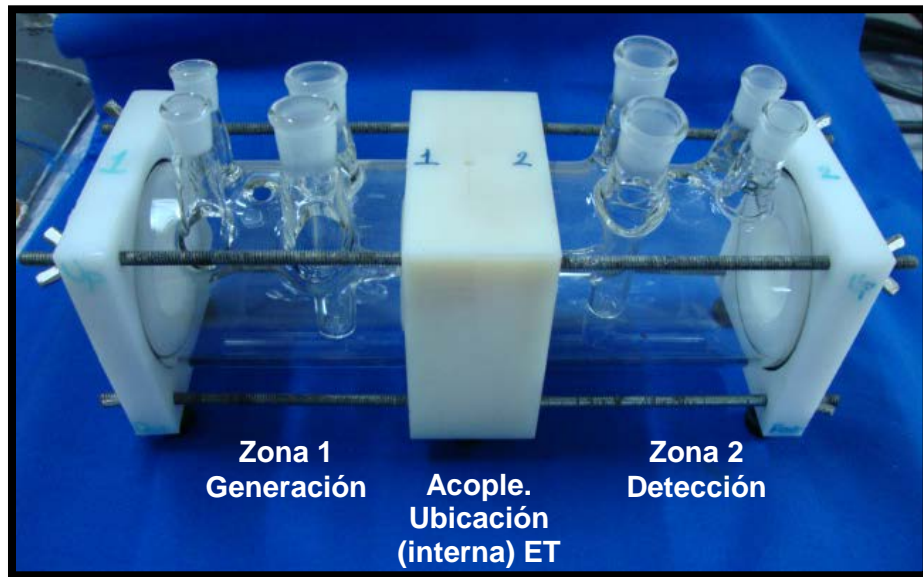
Figura 44. Estado final de la muestra después de la prueba de permeación.



Fuente: Autores.

El diseño de la celda para el Laboratorio de Ingeniería de Materiales del ICP, se basó en las características establecidas por Devanathan, teniendo en cuenta los problemas identificados durante el desarrollo de las pruebas experimentales. Para este diseño se tuvieron en cuenta las celdas de vidrio planas (por su posición horizontal) ya existentes en el laboratorio.

Figura 45. Celda de permeación con celdas planas.



Fuente: Autores

Cada celda tiene el tubo capilar en una sola pieza como se detalla en la Figura 46.

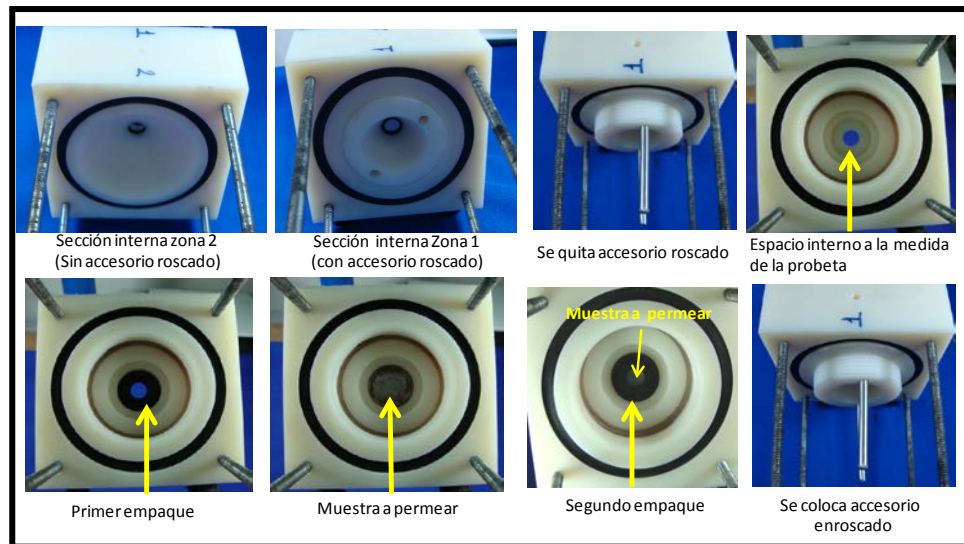
Figura 46. Celdas planas. Vista interior del tubo y posición frente a la muestra.



Fuente: Autores.

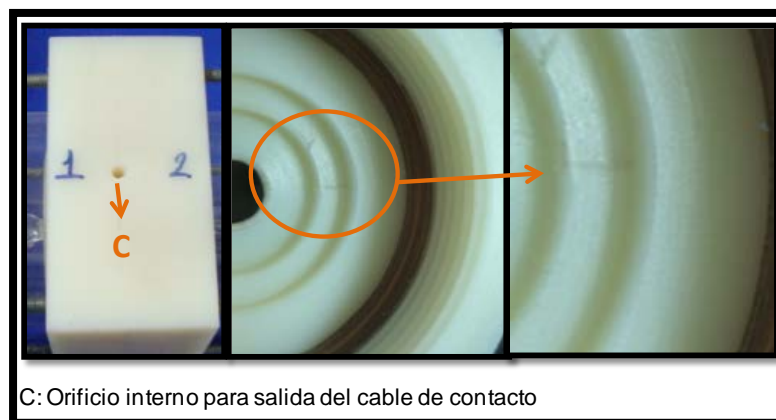
El acople de la celda tuvo mayor interés en el diseño, sobre la ubicación del electrodo de trabajo. En la Figura 47 se detalla esta pieza fabricada en duralón y la disposición de la probeta a ensayar dentro de ella. Cabe anotar que todos los empaques de la celda son planos.

Figura 47. Pieza de acople de la doble celda. Disposición de la muestra (electrodo de trabajo ET) dentro de la pieza.



Fuente: Autores.

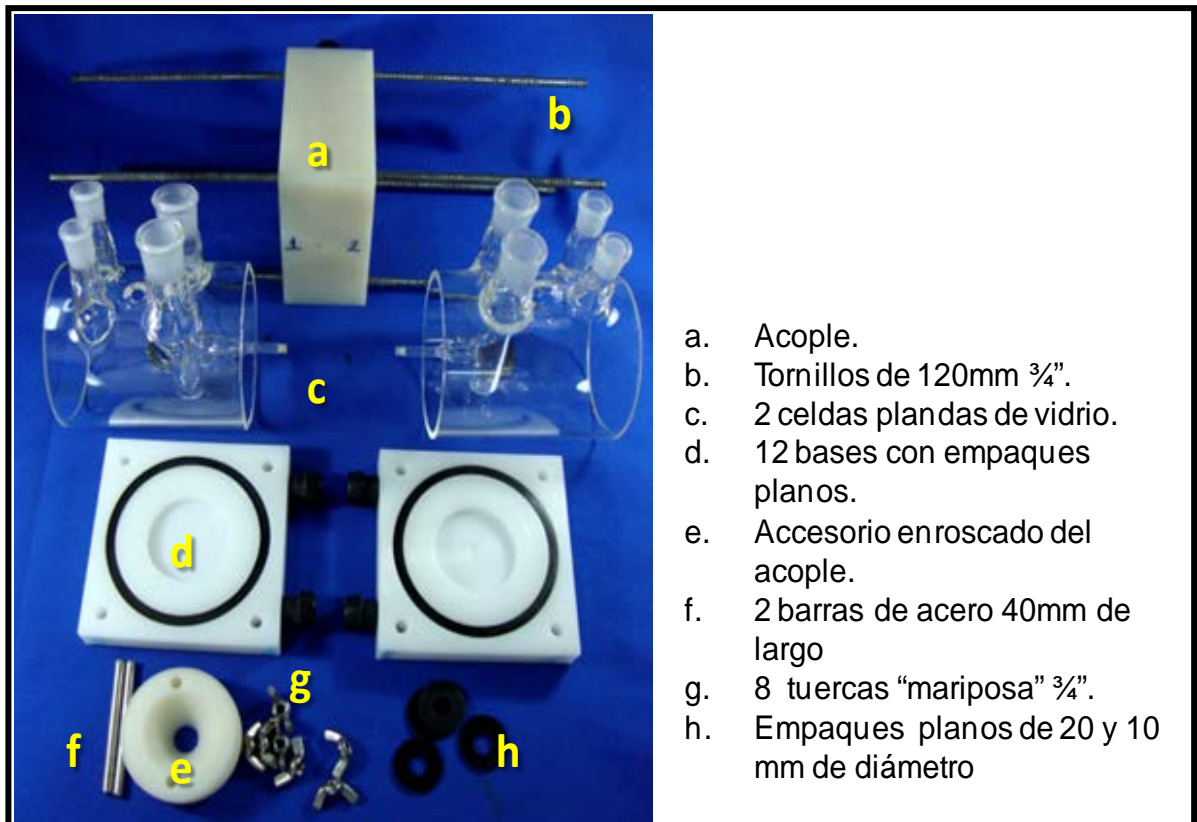
Figura 48. Detalle de orificio para salida de cable de contacto de la muestra a ensayar.



Fuente: Autores

De manera general, en la Figura 49 se presentan todos los elementos y accesorios que la celda de permeación contiene para su montaje.

Figura 49. Elementos y accesorios de la celda de permeación diseñada y fabricada para el Laboratorio de Ingeniería de Materiales del Instituto Colombiano de petróleo ICP.

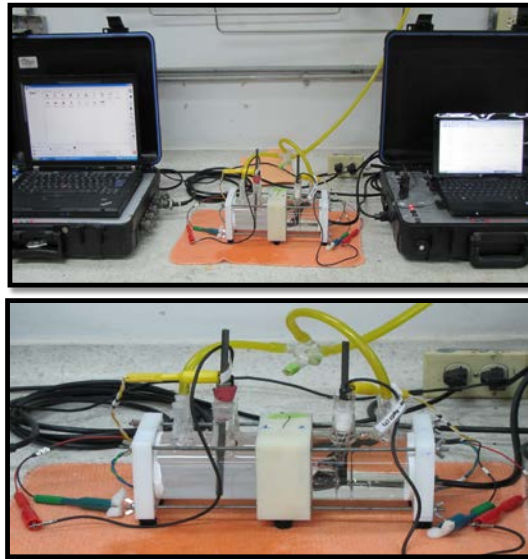


Fuente: Autores.

Una vez fabricada la celda, se realizó la prueba de permeación según norma ASMT G148 [48]. El sistema en funcionamiento se puede observar en la Figura 49. Como soporte de la efectividad del montaje, en la Figura 50 se muestra el estado final de la probeta después del ensayo en la que se observa que sólo el área requerida estuvo en contacto con la solución. El área restante está totalmente limpia, lo que indica un aislamiento propicio para la prueba. Además, el cable

permanece en sus condiciones iniciales, comprobándose que no estuvo expuesto a las soluciones. El reporte de la prueba se presenta en el Anexo A.

Figura 50. Montaje de prueba de permeación



Fuente. Autores.

Figura 51. Estado de la muestra después de la prueba de permeación



Fuente: Autores.

CONCLUSIONES

- El análisis de composición química permitió corroborar que el acero estudiado, envejecido en servicio, correspondió a un acero de composición nominal 2¼Cr-1Mo, y que pertenece a la designación ASTM A387 G22. Así mismo, éste presentó un límite de fluencia y tracción menor al especificado por el código ASME, para efectos de fabricación de recipientes a presión, lo que indica que este acero ya no está en conformidad con dichos requerimientos. Sin embargo, las propiedades mecánicas obtenidas cumplen con las especificaciones establecidas por la norma ASTM.
- El estudio metalográfico reveló que en el acero envejecido en servicio prevalece una estructura ferrítico-perlítica con desdoblamiento de la perlita y cuya morfología granular refleja el deterioro de una microestructura metaestable inicial (acicular) a una matriz ferrítica con presencia de carburos, cercana al cladding. Estos cambios microestructurales reflejan el efecto indeseable en la zona afectada térmicamente y se relacionan con la variación de los registros de dureza entre la zona interna y externa de la pared.
- Los valores de la tenacidad a la fractura del acero envejecido en servicio e hidrogenado en laboratorio, determinados mediante las correlaciones de CVN y K_{Ic}, disminuyeron al aumentar la concentración de hidrógeno. A una concentración por encima de 8 ppm, los valores de tenacidad a la fractura se encontraron por debajo del límite de seguridad recomendado por la ASME.

- El estudio comparativo con los estudios previos realizados en el mismo tipo de acero reveló que el efecto de fragilización por hidrógeno sobre probetas envejecidas en servicio es mayor comparado con una condición inicial de fabricación.
- El parámetro de permeabilidad del acero envejecido en servicio fue mayor que el obtenido en estudios previos a condiciones artificiales. Esto podría estar asociado a los mayores cambios microestructurales sufridos por el acero en la condición de servicio, además de la influencia que puede tener las diferencias generacionales de fabricación que infieren, para el acero estudiado, una menor calidad, con presencia de impurezas y de esfuerzos residuales que, junto con la temperatura y tiempo de trabajo, pudieron favorecer la precipitación de carburos y segundas fases, favoreciendo así la migración de hidrógeno sobre los defectos y la movilidad del mismo a través de la matriz.
- Se diseñó y fabricó una doble celda plana para realizar ensayos de permeación de hidrógeno a nivel de laboratorio, con las características establecidas por Devanathan [55]. Los ensayos de prueba realizados en la misma garantizaron la hermeticidad propia de este ensayo y una mayor practicidad en el montaje.

RECOMENDACIONES

- Estudiar el efecto de las variables (temperatura, decapado, preparación de la probeta) en la calidad de deposición electrolítica del recubrimiento de paladio sobre la muestra a permear, teniendo en cuenta que las condiciones superficiales y de adherencia al sustrato de la misma son un factor determinante en el éxito de las pruebas de permeación electroquímica.
- Continuar con la optimización del diseño de la celda de cargamento catódico o hidrogenación, con el objeto de favorecer la distribución homogénea del nitrógeno sobre las muestras y de esta forma garantizar la adsorción uniforme de hidrógeno, lo que permitiría disminuir la dispersión de los datos experimentales obtenidos.
- Con el objetivo de confirmar la variación microestructural del material, se recomienda caracterizar, mediante técnicas avanzadas tales como microscopía electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopía de difracción de electrones los carburos y fases secundarias, así como realizar perfiles de microdureza a través del espesor de pared del reactor.
- Realizar pruebas directas para la determinación de la tenacidad a la fractura y correlacionar sus resultados con los obtenidos en el presente trabajo.

- Realizar una curva de impacto que describa la transición dúctil frágil del material envejecido en servicio y relacionar con ella, los valores de tenacidad a la fractura determinados por las correlaciones utilizadas en este estudio.
- Evaluar el efecto de la fragilización por hidrógeno en el material envejecido en servicio por medio de pruebas resistencia a la tracción con probetas entalladas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PORTAFOLIO. Producción Mundial De Crudo 75Pesado. [En línea]. Disponible en <http://www.portafolio.co/economia/produccion-mundial-crudo-pesado-crecera-el-44-10-anos>.
- [2] VISWANATHAN R. Damage mechanisms and life assessment of high temperature components. ASM INTERNATIONAL. USA. 1993.
- [3] SPEIGHT, J. The chemistry and technology of petroleum. Fourth Edition. CRC Press/Taylor & Francis. USA, 2007.
- [4] GONZALEZ, Y.K. Caracterización de las corrientes del reactor del proceso de hidrotratamiento de gasóleo para su aplicación a un nuevo modelo cinético predictivo. Universidad Nacional Politécnica Antonio José de Sucre. Venezuela 2008.
- [5] PLANTA DE HIDROTRATAMIENTO. [EN LINEA] Disponible en http://www.repsol.com/es_es/corporacion/conocer-repsol/canal-tecnologia/aplicamos-nuevas-tecnologias/ref_planta_hidrotratamiento.aspx.
- [6] METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. ASM International, vol. 1.Ohio, 2005. p 943+
- [7] SMITH, G.V. Properties of Metals at Elevated Temperatures, McGrawHill, 1950.
- [8] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) Publication 571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. First edition. Washington, 2003

- [9] CHERUVU, N. Degradation of Mechanical Properties of Cr-Mo-V and 2.25Cr-1Mo Steel Components After Long-Term Service at Elevated Temperatures. Metallurgical Transactions, vol. 20. 1989.
- [10] ANGLADA, M.; Alcalá, J.; Llanes, L.; Mateo, A.; Salán, M. Fractura de Materiales. Ediciones UPC. Barcelona, 2002.
- [11] OVEJERO, J. Una mirada a daño por hidrógeno en materiales metálicos. Instituto de energía y desarrollo sustentable. Buenos Aires, 2009.
- [12] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Publication 941. Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants, Supplement 1. Washington.1998.
- [13] SICUARA, P., ECKSTEIN, C.; DE ALMEIDA, L. Effect of hydrogen of the mechanical properties of 2¼Cr-1Mo steel. Journal of Material Science. Vol. 42. p2261–2266.
- [14] JONES D. Principles and Prevention of Corrosion. Second Edition. Department of Chemical and Metallurgical Engineering. University of Nevada.1996.
- [15] BARNOUSH, A. Hydrogen Embrittlement, revisited by in situ Electrochemical Nanoindentation. Saarbrücken, 2007.
- [16] M.VISHNUKUMAR. Hydrogen Embrittlement of Metals. B.E. Mechanical Department. [En línea]. Disponible en: <<http://www.slideshare.net/vishnu90/Hydrogen-Embrittlement-of-steels>>. Visitado mayo 2012.
- [17] DAYAL, R.K.; PARVATHAVARTHINI, N.; Hydrogen Embrittlement in power plant steels. Sadhana. Vol. 28. Agosto de 2003. Italia.

- [28] ALBÍSTUR, A.; FERNÁNDEZ, J.; Análisis de la absorción de hidrógeno y de su influencia en el comportamiento mecánico de cinco aleaciones férreas. Revista de metalurgia 44(2). Abril de 2008.
- [19] ORIANI, R; JOSEPHIC, P. *Metall. Trans. A* 11 (1980) 1.809-1.820.
- [20] HIRTH J.; ONYEWUENYI, O. Proc. 2nd Int. Conf. Environmental Degradation of Engineering Materials, Blacksburg, Estados Unidos, 1981, Va Polytech Inst, Lab for the Study of Environmental Degradation of Engineering Materials, Blacksburg, Estados Unidos, 1981, pp. 133-146.
- [21] DIETER, G. Mechanical metallurgy, 3° Edition, McGrawHill , New York, 1986.
- [22] UNIVERSIDAD PONTIFICIA CATOLICA DE CHILE. Materiales de Ingeniería (Parte 3). Julio Vergara Aimone. [EN LÍNEA]. Disponible en <<http://www.slideshare.net/javergaraa/apmat-p3-3694943>>. Visitado mayo 12 de 2012.
- [23] Griffith, A. The phenomena of rupture and flow in solids. Philosophical Transactions of the Royal Society. A221, 1921. p163–198.
- [24] GONZÁLEZ V., J.L. MECÁNICA DE FRACTURA. Bases y Aplicaciones. Editorial Noriega. 1998.
- [25] UNIVERSIDAD CENTROAMERICANA “JOSE SIMEON CAÑAS”. Facultad de Ingeniería. Ciencia de Materiales. Tema 9. Propiedades mecánicas: dureza y tenacidad a la fractura. [EN LINEA]. Disponible en <<http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2009.pdf>>

[26] SURANARE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Chapter 7, Fracture. [EN LINEA]. Disponible en < http://www.sut.ac.th/engineering/metal/pdf/MechMet/07_Fracture.pdf>. Visitado abril 24 de 2012.

[27] IRWIN, G.R. Plastic zone near a crack and fracture toughness. Sagamore research conference proceedings. Vol.4, 1961.

[28] MARTINEZ R., J.C. Caracterización de la tenacidad de fractura bajo la Norma ASTM E 399-08 (probeta SENB), en AISI-SAE 5160 H, utilizado en fabricación de Ballestas. Tesis de Maestría. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ingenierías. Departamento de Ingeniería Mecánica. 2011.

[29] COLTTERLS, R. ANALISIS DE FRACTURA. [EN LINEA]. Disponible en <<http://www.analisisdefractura.com/fractura/>>. Mayo, 7 de 2012.

[30] ASTA, E.; CAMBIASSO, F.; BALDERRAMA, J. Evaluación de la integridad estructural en un recipiente a presión de acero C-Mn envejecido utilizando diferentes parámetros de tenacidad a la fractura. Congreso SAM/CONAMET 2007 San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007.

[31] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) Publication 579. API 579-1/ASME FFS-1 2007 Fitness-For-Service. Second edition. Washington, 2005.

[32] F. Ramos M.,F.; Duffus S., A.; Palomo N., N. Determinación de la tenacidad a la fractura de muestras de Acero 45 fundido, empleando las correlaciones entre el KIC y la energía de impacto medida en el ensayo de Charpy. Redalyc 2005

[33] ASTM E415 – 2008. Standard Test Method for Atomic Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel.

- [34]** ASTM E8/E8M – 2009. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.
- [35]** ASTM E3 – 2001. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.
- [36]** ASTM G5 – 1994 (Reapproved 2004). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [37]** ASTM G148-1997 (Reapproved 2011). Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique¹.
- [38]** DEVANATHAN, M. y STACHURSKI, Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates. Journal of electrochemical society, 1964.
- [39]** MANOLATOS, P.; JEROME, M. A thin palladium coating on iron for Hydrogen permeation studies. Pergamon, 1995.
- [40]** MANOLATOS, P.; JEROME, M; GALLAND, J. Necessity of a palladium coating to ensure Hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. Pergamon.1994.
- [41]** VALBUENA N., E. D. Comportamiento del acero sae-4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados. Tesis de grado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de Física. 2004.

[42] CANABAL C., VILLAMIZAR J. Efecto de un recubrimiento protector en la superficie de salida del hidrógeno para pruebas de permeación electroquímica en acero de bajo carbono. Tesis de grado. Bucaramanga: UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería metalúrgica, 2001.

[43] ASTM E23-2007. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.

[44] ASTM A387-2011. Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum.

[45] ASME. Boiler and pressure vessel code an international code. Section III Class 1 and Section VIII Division 2.

[46] ASTM E407-2007. ASTM E407 - 07e1 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.

[47] ASTM E45 - 11a Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.

[48] CÓRDOBA, R.; ZABALA, L.; GUZMÁN, J.; TOBACÍA, G. Evaluación Fitness For Service de integridad estructural y vida residual en reactores de hidrot ratamiento. Insituto Colombiano del Petróleo. ECOPE TROL-ICP. COTEQ,2005.

[49] PÉREZ I., JUAN E. Transición dúctil frágil de aceros ferríticos. Algunos aspectos todavía abiertos. Asociación argentina de materiales, SAM. Vol. 4. 2007.

[50] MOHAMMADI, A.; NADERIA, M; IRANMANESH M. Fracture toughness evaluation of 3Cr-1Mo steel from Vickers indentation and tensile test data. Procedia Engineering 10 (2011) 228–235.

[51] BATISTA, A.; VIECO, J. Determinación de la tenacidad a la fractura por medio del ensayo Charpy instrumentado en un acero A283 grado C envejecido en un ambiente de hidrógeno. Tesis de grado. Bucaramanga, UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica, 2010.

[52] VELOSA, A. Estudio del proceso de generación y comportamiento de grietas en un acero 2 ¼ Cr 1 Mo. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga, UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica, 2010.

[53] GUTIERREZ, J. Estudio de la influencia de los esfuerzos secundarios en la propagación de grietas en un reactor de hidrotreatmento envejecido en servicio. Tesis de grado. Bucaramanga, UIS. Facultad de Fisicomecánicas. Ingeniería Mecánica, 2010.

[55] DEVANATHAN, M.; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic Hydrogen in palladium. Proceedings of the Royal Society. London A 1969. 270, 91-102.

BIBLIOGRAFÍA

ALBÍSTUR, A.; FERNÁNDEZ, J.; Análisis de la absorción de hidrógeno y de su influencia en el comportamiento mecánico de cinco aleaciones férreas. Revista de metalurgia 44(2). Abril de 2008.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) Publication 571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. First edition. Washington, 2003

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) Publication 579. API 579-1/ASME FFS-1 2007 Fitness-For-Service. Second edition. Washington, 2005.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Publication 941. Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants, Supplement 1. Washington.1998.

ANGLADA, M.; Alcalá, J.; Llanes, L.; Mateo, A.; Salán. M. Fractura de Materiales. Ediciones UPC. Barcelona, 2002.

ASME. Boiler and pressure vessel code an international code. Section II Class 1 and Section VIII Division 2.

ASTA, E.; CAMBIASSO, F.; BALDERRAMA, J. Evaluación de la integridad estructural en un recipiente a presión de acero C-Mn envejecido utilizando diferentes parámetros de tenacidad a la fractura. Congreso SAM/CONAMET 2007 San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007.

ASTM A387-2011. Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum.

ASTM E23-2007. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.

ASTM E3 – 2001. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

ASTM E407-2007. ASTM E407 - 07e1 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.

ASTM E415–2008. Standard Test Method for Atomic Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel.

ASTM E45 - 11a Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.

ASTM E8/E8M – 2009. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.

ASTM G148-1997 (Reapproved 2011). Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique¹.

ASTM G5 – 1994 (Reapproved 2004). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.

BARNOUSH, A. Hydrogen Embrittlement, revisited by in situ Electrochemical Nanoindentation. Saarbrücken, 2007.

BATISTA, A.; VIECO, J. Determinación de la tenacidad a la fractura por medio del ensayo Charpy instrumentado en un acero A283 grado C envejecido en un

ambiente de hidrógeno. Tesis de grado. Bucaramanga, UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica, 2010.

CANABAL C., VILLAMIZAR J. Efecto de un recubrimiento protector en la superficie de salida del hidrógeno para pruebas de permeación electroquímica en acero de bajo carbono. Tesis de grado. Bucaramanga: UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería metalúrgica, 2001.

CHERUVU, N. Degradation of Mechanical Properties of Cr-Mo-V and 2.25Cr-1Mo Steel Components After Long-Term Service at Elevated Temperatures. Metallurgical Transactions, vol. 20. 1989.

COLTTERLS, R. ANALISIS DE FRACTURA. [EN LINEA]. Disponible en <<http://www.analisisdefractura.com/fractura/>>. Mayo, 7 de 2012.

CÓRDOBA, R.; ZABALA, L.; GUZMÁN, J.; TOBACÍA, G. Evaluación Fitness For Service de integridad estructural y vida residual en reactores de hidrot ratamiento. Insituto Colombiano del Petróleo. ECOPETROL-ICP. COTEQ, 2005.

DAYAL, R.K.; PARVATHAVARTHINI, N.; Hydrogen Embrittlement in power plant steels. Sadhana. Vol. 28. Italia. Agosto de 2003.

DEVANATHAN, M. y STACHURSKI, Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates. Journal of electrochemical society, 1964.

DEVANATHAN, M.; STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic Hydrogen in palladium. Proceedings of the Royal Society. London A 1969. 270, 91-102.

DIETER, G. Mechanical metallurgy, 3° Edition, McGrawHill , New York, 1986.

F. Ramos M.,F.; Duffus S., A.; Palomo N., N. Determinación de la tenacidad a la fractura de muestras de Acero 45 fundido, empleando las correlaciones entre el KIC y la energía de impacto medida en el ensayo de Charpy. Redalyc 2005.

GONZÁLEZ V., J.L. MECÁNICA DE FRACTURA. Bases y Aplicaciones. Editorial Noriega. 1998.

GONZALEZ, Y.K. Caracterización de las corrientes del reactor del proceso de hidrot ratamiento de gasóleo para su aplicación a un nuevo modelo cinético predictivo. Universidad Nacional Politécnica Antonio José de Sucre. Venezuela 2008.

Griffith, A. The phenomena of rupture and flow in solids. Philosophical Transactions of the Royal Society. A221, 1921. p163–198.

GUTIERREZ, J. Estudio de la influencia de los esfuerzos secundarios en la propagación de grietas en un reactor de hidrot ratamiento envejecido en servicio. Tesis de grado. Bucaramanga, UIS. Facultad de Fisicomecánicas. Ingeniería Mecánica, 2010.

HIRTH J.; ONYEWUENYI, O. Proc. 2nd Int. Conf. Environmental Degradation of Engineering Materials, Blacksburg, Estados Unidos, 1981, Va Polytech Inst, Lab for the Study of Environmental Degradation of Engineering Materials, Blacksburg, Estados Unidos, 1981, pp. 133-146.

IRWIN, G.R. Plastic zone near a crack and fracture toughness. Sagamore research conference proceedings. Vol.4, 1961.

JONES D. Principles and Prevention of Corrosion. Second Edition. Department of Chemical and Metallurgical Engineering. University of Nevada.1996.

M.VISHNUKUMAR. Hydrogen Embrittlement of Metals. B.E. Mechanical Department. [En línea]. Disponible en: <<http://www.slideshare.net/vishnu90/Hydrogen-Embriement-of-steels>>. Visitado mayo 2012.

MANOLATOS, P.; JEROME, M. A thin palladium coating on iron for Hydrogen permeation studies. Pergamon, 1995.

MANOLATOS, P.; JEROME, M; GALLAND, J. Necessity of a palladium coating to ensure Hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. Pergamon.1994.

MARTINEZ R., J.C. Caracterización de la tenacidad de fractura bajo la Norma ASTM E 399-08 (probeta SENB), en AISI-SAE 5160 H, utilizado en fabricación de Ballestas. Tesis de Maestría. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ingenierías. Departamento de Ingeniería Mecánica. 2011.

METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. ASM International, vol. 1.Ohio, 2005. p 943+

MOHAMMADI, A.; NADERIA, M; IRANMANESH M. Fracture toughness evaluation of 3Cr-1Mo steel from Vickers indentation and tensile test data. Procedia Engineering 10 (2011) 228–235.

ORIANI, R; JOSEPHIC, P. *Metall. Trans. A* 11 (1980) 1.809-1.820.

OVEJERO, J. Una mirada a daño por hidrógeno en materiales metálicos. Instituto de energía y desarrollo sustentable. Buenos Aires, 2009.

PÉREZ I., JUAN E. Transición dúctil frágil de aceros ferríticos. Algunos aspectos todavía abiertos. Asociación argentina de materiales, SAM. Vol. 4. 2007.

PLANTA DE HIDROTRATAMIENTO. [EN LINEA] Disponible en <http://www.repsol.com/es_es/corporacion/conocer-repsol/canal-tecnologia/aplicamos-nuevas-tecnologias/ref_planta_hidrotratamiento.aspx>.

PORTAFOLIO. Producción Mundial De Crudo 75Pesado. [En línea]. Disponible en <http://www.portafolio.co/economia/produccion-mundial-crudo-pesado-crecera-el-44-10-anos>.

SICUARA, P., ECKSTEIN, C.; DE ALMEIDA, L. Effect of hydrogen of the mechanical properties of 2¼Cr-1Mo steel. Journal of Material Science. Vol. 42. p2261–2266.

SMITH, G.V. Properties of Metals at Elevated Temperatures, McGrawHill, 1950.

SPEIGHT, J. The chemistry and technology of petroleum. Fourth Edition. CRC Press/Taylor & Francis. USA, 2007.

SURANARE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Chapter 7, Fracture. [EN LINEA]. Disponible en <http://www.sut.ac.th/engineering/metal/pdf/MechMet/07_Fracture.pdf>. Visitado abril 24 de 2012.

UNIVERSIDAD CENTROAMERICANA “JOSE SIMEON CAÑAS”. Facultad de Ingeniería. Ciencia de Materiales. Tema 9. Propiedades mecánicas: dureza y tenacidad a la fractura. [EN LINEA]. Disponible en <<http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2009.pdf>>

UNIVERSIDAD PONTIFICIA CATOLICA DE CHILE. Materiales de Ingeniería (Parte 3). Julio Vergara Aimone. [EN LÍNEA]. Disponible en <<http://www.slideshare.net/javergaraa/apmat-p3-3694943>>. Visitado mayo 12 de 2012.

VALBUENA N., E. D. Comportamiento del acero sae-4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados. Tesis de grado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de Física. 2004.

VELOSA, A. Estudio del proceso de generación y comportamiento de grietas en un acero 2 ¼ Cr 1 Mo. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. Bucaramanga, UIS. Facultad de fisicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica, 2010.

VISWANATHAN R. Damage mechanisms and life assessment of high temperature components. ASM INTERNATIONAL. USA. 1993.

ANEXO A

INFORME DE PERMEACIÓN

Bucaramanga, 30 de Mayo de 2012.

1. Celda empleada:

A continuación se ilustra la celda empleada en las pruebas de permeación, y que representa el nuevo dispositivo para el desarrollo de las mismas en un futuro por parte del ICP.

1.1. Piezas de la celda:

En la imagen se registra cada una de las partes que conforman la celda de permeación, aunque no se incluyen los empaques planos que se fabricaron posteriormente como solución para restringir el área expuesta al electrolito en cada zona, tanto de generación como de detección.

Figura 1. Accesorios de la celda de permeación.



Fuente: Autores

1.2. Montaje de la celda.

Figura 2. Montaje de celda de permeación

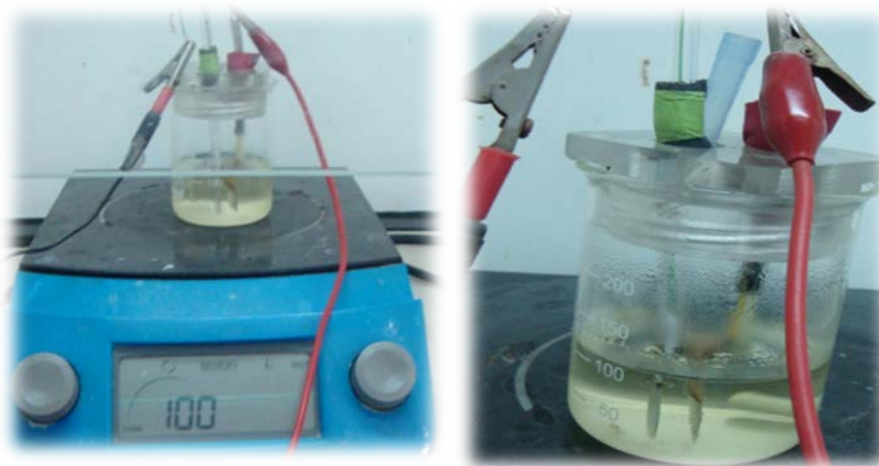


Fuente: Autores

2. Recubrimiento de paladio:

Se llevaron a cabo dos recubrimientos para el desarrollo de las pruebas de permeación en el Laboratorio de Ingeniería de Materiales del Instituto Colombiano del Petróleo, y así, poder realizar una comparación y posterior verificación de los resultados.

Figura 3. Montaje experimental del recubrimiento



Fuente: Autores

2.1. Condiciones experimentales y Resultados.

Tabla 1. Condiciones experimentales para dos recubrimientos

<p>Recubrimiento 1.</p> <ul style="list-style-type: none">✓ Pulido a lija hasta 1000✓ 150 ml de solución de NH_4OH al 28% p/p.✓ Concentración de $PdCl_2$ de 5g/l.✓ Ataque con Cl. (37% de pureza).✓ $T= 40^{\circ}C$.✓ Tiempo: 14.5 min.✓ Densidad de corriente: 5 mA/cm²✓ Agitación: 100 rev/min.	
<p>Recubrimiento 2.</p> <ul style="list-style-type: none">✓ Pulido a lija hasta 1000✓ 150 ml de solución de NH_4OH al 28% p/p.✓ Concentración de $PdCl_2$ de 5g/l.✓ Ataque con Soda (18 seg.).✓ $T= 40^{\circ}C$.✓ Tiempo: 14.5 min.✓ Densidad de corriente: 5 mA/cm²✓ Agitación: 100 rev/min.	


Fuente: Autores

3. Permeación electroquímica:

Las pruebas de permeación electroquímica se llevaron a cabo en las instalaciones del laboratorio de corrosión, edificio E8 ICP.

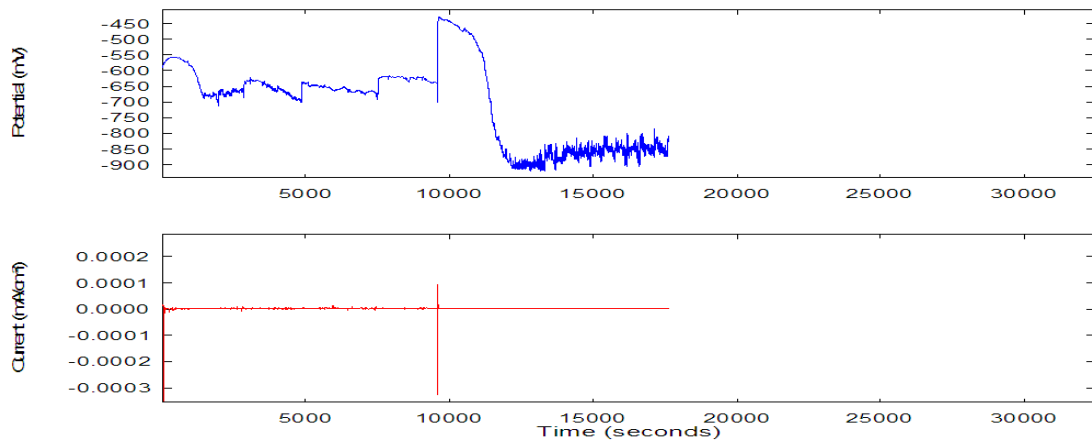
Los resultados se registran a continuación:

3.1. Permeación preliminar. 17 de mayo de 2012.

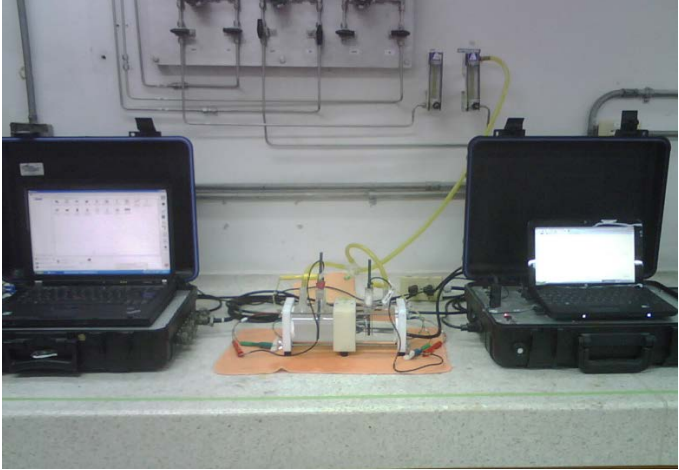
Condiciones experimentales:	Montaje experimental:
<p>✓ Celda de generación: 400 ml</p> <p>$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (0.5% $\frac{V}{V}$) pH: 1,1</p> <p>✓ Celda de detección: 400 ml</p> <p>$NaOH$ 0,2 M pH: 12,8</p> <p>✓ Muestra: Recubrimiento 1</p>	

Fuente: Autores

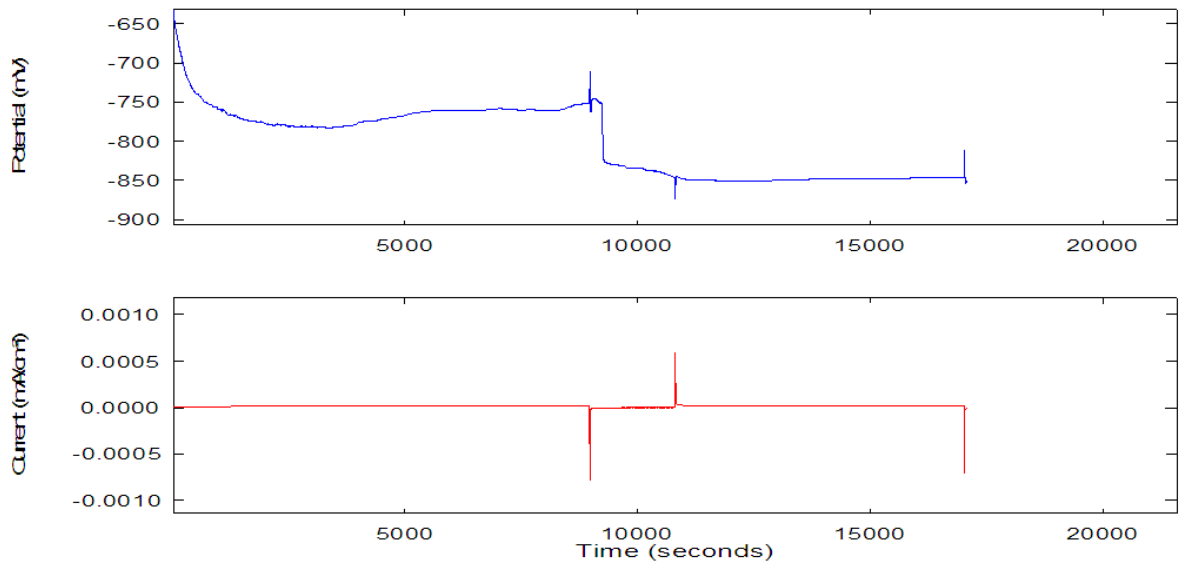
3.1.1. Gráficas 17 de mayo:



3.2. Permeación 22 de mayo de 2012.

<p>Condiciones experimentales:</p> <ul style="list-style-type: none">✓ Celda de generación: 400 ml <p>$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (0.5% $\frac{V}{V}$) pH: 1,1</p> <ul style="list-style-type: none">✓ Celda de detección: 400 ml <p>$NaOH$ 0,2 M pH: 12,8</p> <ul style="list-style-type: none">✓ Muestra: Recubrimiento 2	<p>Montaje experimental:</p> 
--	--

3.2.1. Gráficas 22 de mayo:



4. Procedimiento Experimental.

Se utilizó la celda de permeación Devanathan-Stachursky. En esta, la muestra objeto de estudio (acero 2.25 Cr 1 Mo envejecido en servicio), se instala en medio de dos regiones, una dispuesta para generación por reducción y otra para detección por oxidación del hidrógeno, para que de esta manera, el material actúe como una película de separación entre las mismas.

4.1. La solución debe ser desaireada mediante inyección de nitrógeno gaseoso antes y durante el desarrollo de la prueba.

4.2. Se da inicio a la prueba manteniendo el sistema en condiciones de circuito abierto para confirmar un estado estable de la corriente y el potencial mediante la función **CURRENT & VOLTAGE** que registra los sucesos en la zona de detección.

4.3. En la zona de generación, el hidrógeno es generado sobre la superficie metálica por reducción del mismo en solución ácida al aplicar un sobre potencial negativo de -1800 mV, el cual varía dependiendo del material. Por otro lado, en la zona de detección, también desaireada con N₂, el hidrógeno que atraviesa la probeta de acero u electrodo de trabajo (ET) es oxidado en la interface Pd/NaOH bajo potencial constante.

4.4. Después de registrar la corriente resultante de la aplicación del sobre potencial negativo, se debe verificar que el comportamiento posterior sea estable de manera que no se esté registrando algo distinto a la oxidación de hidrógeno.

4.5. En ambos compartimientos, se emplea un electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl en KCl, así como un electrodo auxiliar de grafito (EA). El sistema es controlado y evaluado mediante un Bipotenciostato ACM Instruments Gill AC Bi-Stat o empleando dos potenciostatos conectados en común con la celda.

Nota: Dependiendo de la respuesta que presente el material, puede emplearse una variación al procedimiento que es recomendada por la norma ASTM G 148, que consiste en aplicar un potencial positivo ligeramente desplazado del 0.0 mV

respecto al electrodo de referencia de Hidrógeno en la zona de detección, con el objetivo de favorecer termodinámicamente el proceso de oxidación del mismo.

5. Análisis y conclusiones.

- Como puede observar en las dos graficas de permeación 17 y 22 de mayo, el rango de potencial registrado se encuentra dentro de los valores de -600 mV a -900 mV, con una menor variación en la segunda prueba, pero finalmente tendiendo a los mismos valores obtenidos en las pruebas antecesoras desarrolladas en las instalaciones del laboratorio de corrosión UIS, sede Guatiguará.

- La prueba de permeación llevada a cabo el día 17 de mayo reporto una mayor variación e inestabilidad en la gráfica debido a la geometría de los empaques originales con lo que fue fabricada la celda, razón por la cual, se procedió a emplear nuevos empaques planos y con un orificio que correspondiese al espacio libre que deja el diseño inicial celda, como se muestra a continuación en la imagen, para la cual, a) representa la probeta con empaque tipo O –ring y b) la probeta protegida con empaque plano.



- Como resultado de emplear una zona más restringida y definida de contacto entre el electrolito y el material de estudio, se obtuvieron valores de potencial con una menor variación, en un rango inferior y más cercano al obtenido en pruebas anteriores así como una menor dispersión de los mismos, esto debido a la mayor

susceptibilidad del voltaje ante cualquier interrupción o heterogeneidad del sistema.

- Se recomienda realizar la prueba en un espacio dentro del cual se pueda controlar su acceso, y a su vez, considerar la utilización de una celda de Faraday como mecanismo eficiente para evitar cualquier perturbación producida por agentes externos tales como, campos eléctricos, magnéticos, ruido o movimiento exterior, teniendo en cuenta que los valores de corriente que se pretenden registrar son del orden de los microamperios y todo tipo de elemento ajeno a la prueba puede alterar su correcto desempeño.