

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



EFEECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS
CONDICIONES DE FLUJO DE HIDROGENO A
TRAVES DE ACEROS AL CARBONO

Por:

FELIPE ARTURO REYES VALDES

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERIA DE MATERIALES

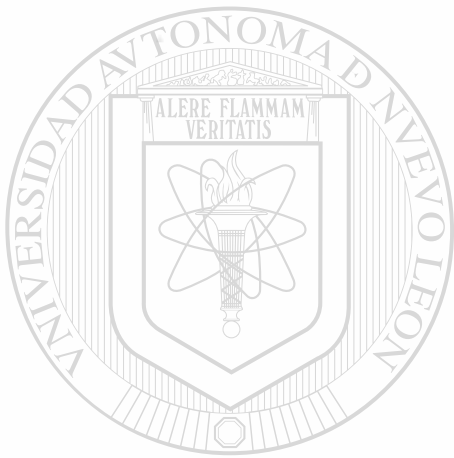
Ciudad Universitaria

Junio de 2004

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS
CONDICIONES DE FLUJO DE HIDROGENO A
TRAVES DE ACEROS AL CARBONO

F. A. R. V.

TD
Z585.3
.M2
FIME
2004
.R49



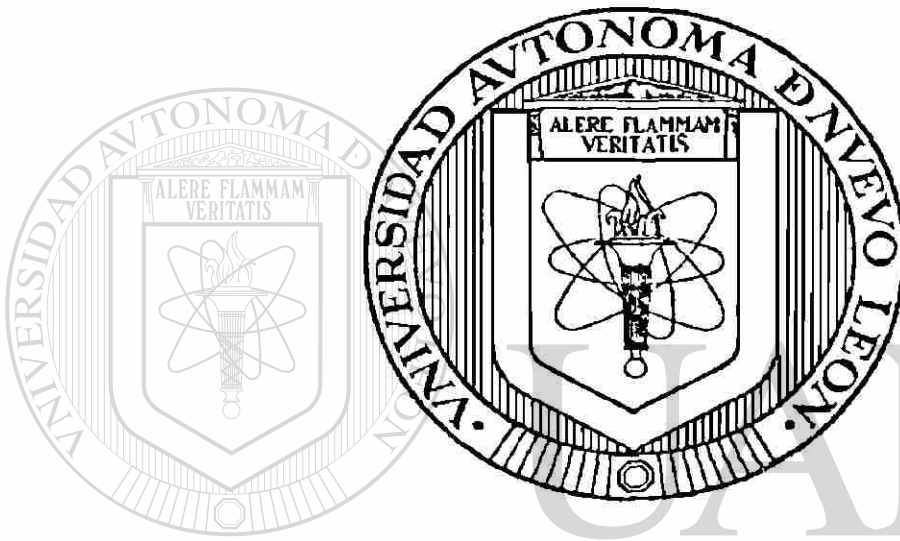
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



**EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS
CONDICIONES DE FLUJO DE HIDRÓGENO A TRAVÉS
DE ACEROS AL CARBONO**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

POR

FELIPE ARTURO REYES VALDÉS

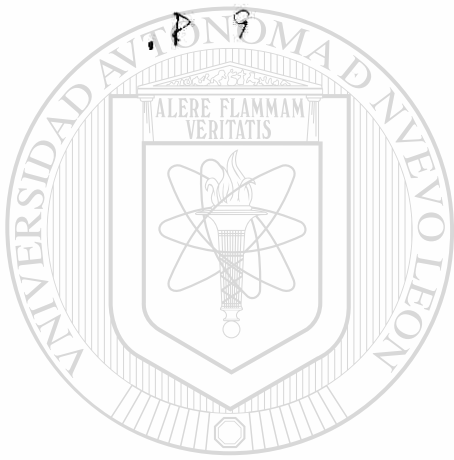
TESIS

**EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

JUNIO DE 2004

TD
2532
.M2
FH
20



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

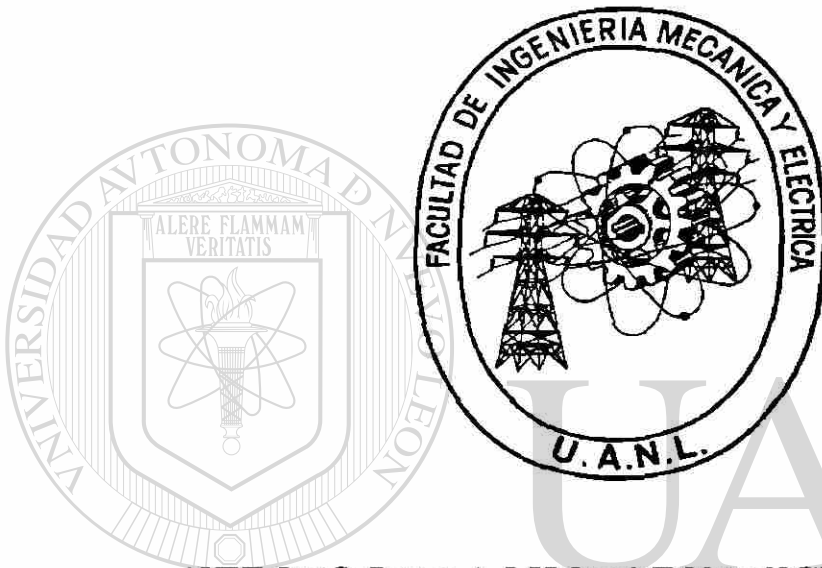


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



**EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS
CONDICIONES DE FLUJO DE HIDRÓGENO A TRAVÉS
DE ACEROS AL CARBONO**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
POR

FELIPE ARTURO REYES VALDÉS

TESIS

**EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE
MATERIALES**

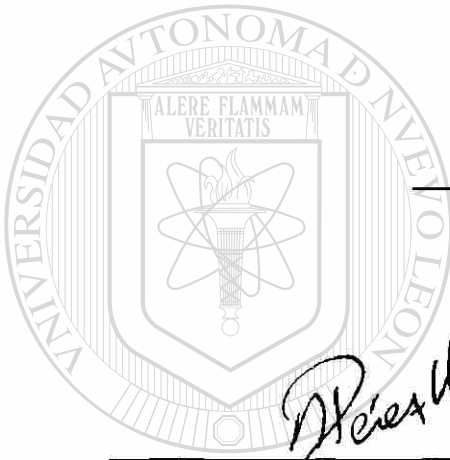
CIUDAD UNIVERSITARIA


JUNIO DE 2004

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Efecto de la Microestructura en las Condiciones de Flujo de Hidrógeno a Través de Aceros al Carbono”** realizada por el M.C. Felipe Arturo Reyes Valdés, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis




Director de Tesis
Dr. Rafael Colás Ortiz


Co-asesor

Dr. Alberto Javier Pérez Unzueta


Co-asesor

Dr. Carlos Vera Mendoza


Revisor

Dr. Alberto Martínez Villafañe


Revisor

Dr. Hugo López Ferreira


Vo. Bp.

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
División de Estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Junio del 2004.

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Silvia que ha estado conmigo en los momentos más difíciles de mi vida, principalmente por su apoyo en los momentos más difíciles de mi vida.

A mis hijos, Arturito y Carlitos quienes han llenado mi vida de alegría y son mi motor para seguir adelante

A mi hermano Héctor que se desprendió de una parte de él para que yo pudiera seguir viviendo.

A mi hermana Magdalena por haber estado dispuesta a todo con tal de que yo siguiera viviendo

A mis hermanos: Humberto, José y Alejandro y mi hermana Dalia, que nunca me han dejado solo.

A mis Madre, Magdalena y mi Padre, José Refugio a quienes les debo no solo la vida sino al haberme dado una educación que me ha permitido conducirme adecuadamente por la vida.

A mi familia política, quienes ahora son mis hermanos y hermanas, y que siempre estuvieron conmigo dándome su apoyo tanto a mí como a mi esposa e hijos.

Al Dr. Casanova, Dr. Esparza, Dr. Vicencio, Dr. Niño, Dr. Aguilar, Dr. Moye de la Clínica de Especialidades No. 25 del IMSS en Monterrey, N.L., así como a todo el equipo de enfermeros, enfermeras, residentes y trabajadores de éste excelente hospital.

Al Dr. Pérez del Centro Renal de Monterrey, así como a su excelente equipo de enfermeras y enfermeros, especialmente a Juanny, Ricardo, Francis, Maye, Patty, Claudia, Aurelio y Carlos.

A los médicos de la Clínica #2 del IMSS de Saltillo, Coah.

A todo el personal de COMIMSA que me dio su apoyo y nunca dejó de creer en mí.

A mis sinodales y asesores de tesis, Dr. Colás, Dr. Pérez, Dr. Vera, Dr. Martinez y Dr. López.

Y a todos mis amigos quienes nunca me dejaron solo.

Al Dr. Fernando Ávila por su gran ayuda en el aspecto matemático del proyecto, además de su gran amistad

PROLOGO

Este trabajo es el resultado de algunos años de trabajo en el que se conjuntaron diferentes especialistas en el área de materiales, así como en corrosión, mecánica de fractura, mecánica y química. Se muestra como un trabajo llevado a cabo con la metodología correcta y con el soporte adecuado, tanto técnico como económico tiene una alta probabilidad de terminar en forma exitosa, y dar pie para que otros o los mismos investigadores continúen con este tipo de temas, que son de gran utilidad en la industria de México y del mundo.

Una característica muy importante de este trabajo es que ayuda en el control de uno de los más comunes y dañinos mecanismos de fragilización y falla de materiales expuestos a ambientes agresivos, es decir es una investigación que se usa y no queda solo como un buen escrito.



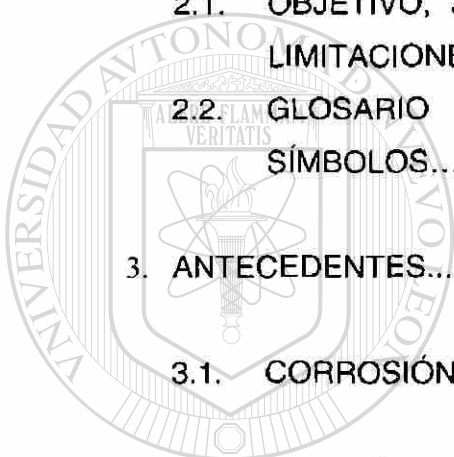
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo	Página
1. SÍNTESIS	4
2. INTRODUCCIÓN.....	6
2.1. OBJETIVO, JUSTIFICACIÓN, PLANTEAMIENTO, HIPÓTESIS Y LIMITACIONES.....	6
2.2. GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SÍMBOLOS.....	6
3. ANTECEDENTES.....	11
3.1. CORROSIÓN.....	13
3.2. TUBERÍAS Y REACTORES, IMPORTANCIA Y DAÑOS POR CORROSIÓN.....	16
3.3. AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HIC).....	20
3.4. CONSIDERACIONES ATÓMICAS.....	28
3.5. FUENTES DE HIDROGENO EN LOS ACEROS PARA CAUSAR DAÑO POR HIDRÓGENO A BAJA TEMPERATURA.....	42
3.6. CORROSION BAJO ESFUERZOS.....	43
3.7. ATAQUE DE HIDROGENO A BAJA TEMPERATURA.....	44
3.8. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LA DUCTILIDAD.....	46



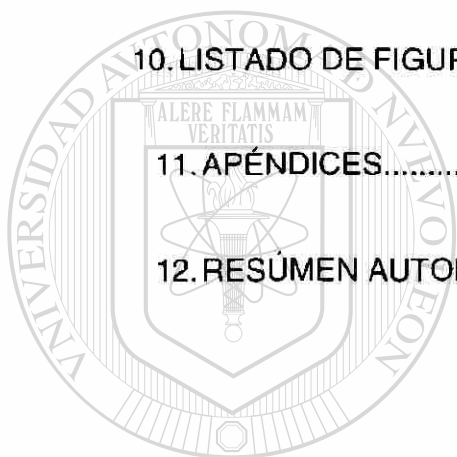
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



3.9.	AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS E HIDRÓGENO	50
3.10.	FUNDAMENTOS DE LAS SOLUCIONES AL ATAQUE POR HIDRÓGENO EN LOS ACEROS.....	51
3.11.	OBTENCIÓN DE ACEROS RESISTENTES AL HIC.....	67
3.12.	EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE LOS ACEROS AL HIC.....	69
3.13.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA MEDICIÓN DE FLUJO Y PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.....	70
3.14.	MECÁNICA DE FRACTURA.....	71
3.15.	INVESTIGACIONES REALIZADAS.....	81
4.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	90
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	90
4.2.	SUSCEPTIBILIDAD AL HIC.....	90
4.3.	PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.....	91
4.4.	MODELACIÓN ESTADÍSTICA.....	110
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	116
5.1.	CRACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	116
5.2.	SUSCEPTIBILIDAD AL HIC.....	132
5.3.	PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.....	152
5.4.	MEDELACIÓN ESTADÍSTICA.....	155
5.5.	DISCUSIÓN.....	164

6. CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES.....	176
7. TRABAJOS POSTERIORES.....	177
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	178
9. LISTADO DE TABLAS.....	188
10. LISTADO DE FIGURAS.....	190
11. APÉNDICES.....	194
12. RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....	206



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



1. SÍNTESIS

Esta tesis muestra el desarrollo y los resultados de la investigación realizada para determinar el efecto de la microestructura de los aceros al carbono, tipo API 5L X56, 60 y 70 con los parámetros de difusión de hidrógeno.

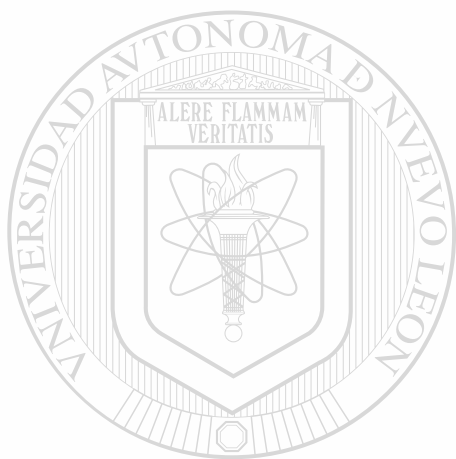
La investigación se realizó utilizando la técnica de permeación de hidrógeno con el sistema de celda electroquímica, propuesta por Devanathan y Stachursky. Con esta técnica se logra determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno a través de la red cristalina del acero, así como el flujo en estado estable, además de un perfil unidireccional de concentración de hidrógeno.

Se realizó un análisis estadístico de regresión multivariable, correlacionando los valores de difusión, con las características metalúrgicas del acero, tales como composición química, dureza, esfuerzo de tensión, esfuerzo de cedencia, inclusiones, fases, tamaño de grano, etc. para conocer el efecto de la microestructura de los aceros estudiados con los parámetros de difusión de hidrógeno,

El resultado de la regresión múltiple muestra que el factor metalúrgico que más influencia tiene en la difusión de hidrógeno es el contenido de inclusiones no metálicas, sin embargo, éste presenta un factor de correlación bajo, cuando se hace un análisis estadístico de regresión simple, ya que se encontró que la difusión de hidrógeno, depende del conjunto de situaciones de las diferentes variables metalúrgicas, esto es, que no es posible predecir el comportamiento difusivo del hidrógeno tomando en cuenta solo una o dos variables metalúrgicas, sino de todo el conjunto.

El alcance de este trabajo no contempla el definir el tipo de trampas de hidrógeno (reversibles o irreversibles), por lo que se recomienda realizar estudios posteriores, para determinar el efecto de este parámetro, así como la cinética de difusión.

Un estudio importante que se recomienda realizar es la determinación de la relación de la difusión de hidrógeno con el factor de intensidad de esfuerzos (K_{Ic}), y otros parámetros de mecánica de fractura.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2. INTRODUCCIÓN

2.1. OBJETIVO, JUSTIFICACIÓN, PLANTEAMIENTO, HIPÓTESIS Y LIMITACIONES

Objetivo.- Determinar el efecto de las características metalúrgicas de aceros al carbono sobre la difusión y permeación de hidrógeno, a través de la red cristalina.

Justificación.- En la industria química, principalmente en la petrolera, el efecto del hidrógeno es altamente dañino, ya que éste difunde a través de la red cristalina de los materiales y genera presiones internas de tal magnitud, que provoca la cedencia del material, lo que promueve ampollamiento, agrietamiento y rotura, concluyendo, en muchas ocasiones, con explosiones catastróficas que tienen como resultado pérdidas económicas, de tiempo y desgraciadamente, pérdidas humanas.

Planteamiento.- Se plantea realizar la investigación, seleccionando aceros al carbono de mayor uso en la fabricación de tuberías de conducción, y hacer pasar hidrógeno atómico a través de todo su espesor, mediante la técnica electroquímica de acuerdo a ASTM G148, posteriormente, se plantea realizar un análisis estadístico de correlación multivariable.

Hipótesis.- El comportamiento difusivo del hidrógeno se rige por los parámetros metalúrgicos del material en su conjunto y no solo de uno, sino de. No se cuenta con el conocimiento cuantitativo del efecto de estas variables.

Limitaciones.- Las principales limitantes de este estudio son que no se obtendrá información de la cinética de agrietamiento, solamente será cualitativo y por atributos (sucederá la falla o no). Además, la técnica es muy

sensible a cualquier variación en los parámetros utilizados, lo que provoca que la repetibilidad no se dé fácilmente. Otra limitante es la preparación de la muestra, la cual debe estar libre de imperfecciones superficiales.

2.2. GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SÍMBOLOS.

Definiciones:

Átomos de hidrógeno móviles.- Átomos de hidrógeno que son asociados con sitios cercanos a la red.

Captación de hidrógeno.- Concentración de hidrógeno absorbido dentro del metal (por ejemplo, g/cm^3 o mol/cm^3)

Carga.- Método de introducción de átomos de hidrógeno en un metal, por carga galvanostática (corriente de carga constante),

○ Carga potencioestática (potencial de electrodo constante), corrosión libre o exposición gaseosa.

Caída de corriente.- Caída de corriente de oxidación del átomo de hidrógeno, debido a una disminución en la carga de corriente.

Celda de carga.- Compartimiento en el cual se generan los átomos de hidrógeno en la superficie de la muestra. Esto incluye tanto carga gaseosa como acuosa.

Celda de oxidación.- Compartimiento en el cual los átomos de hidrógeno de la muestra metálica se oxidan.

Corriente de permeación.- Medida de corriente en la celda de oxidación, ésta se asocia con la oxidación de los átomos de hidrógeno.

Especie de recombinación.- Especie química presente cerca del ambiente del ensayo en la celda de carga que incrementa la absorción de hidrógeno ya que retarda la combinación de átomos de éste para formar la molécula.

Flujo de hidrógeno.- Cantidad de hidrógeno que pasa a través de la muestra metálica por unidad de área en función del tiempo. Las unidades son típicamente en concentración por unidad de área por unidad de tiempo.

Segunda Ley de Fick.- Ecuación diferencial de segundo orden, que describe la concentración de la especie que difunde como función de la posición y el tiempo. La ecuación es de la forma:

$\frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} [C(x,t)]$ para difusión en la red en una dimensión

Trampa irreversible.- Sitio microestructural en el cual un átomo de hidrógeno tiene un tiempo de residencia infinito o extremadamente largo, comparado con la escala de tiempo para el ensayo de permeación a temperatura relevante. Esto es resultado de una franja de energía relativamente larga comparada con la energía de migración para difusión.

Trampa reversible.- Sitio microestructural en el cual un átomo de hidrógeno tiene un tiempo de residencia finito, y es pequeño en relación al tiempo para alcanzar la permeación en estado estable, como resultado de la baja banda de energía.

Transitorio de permeación.- a) Incremento de la corriente de permeación con el tiempo, desde el comienzo de la carga hasta llegar al estado estable, o a la modificación de las condiciones de carga (esto es transitorio de ascenso). B) La disminución de la corriente de permeación con el tiempo resulta de una disminución en la corriente de carga (esto es transitorio de caída).

Símbolos:

A = Área expuesta de la muestra en la celda de oxidación (cm^2).

C(x,t) = Concentración de hidrógeno en la red como función de la posición y del tiempo (mol/cm^3)

C_o = Concentración sub-superficial de hidrógeno atómico, en el lado de carga de la muestra (mol/cm^3).

D_{eff} = Difusión efectiva de hidrógeno atómico, tomando en cuenta tanto las trampas reversibles como las irreversibles (cm^2/s).

D_I = Coeficiente de difusión de hidrógeno atómico en la red (cm^2/s).

F = Constante de Faraday ($9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$).

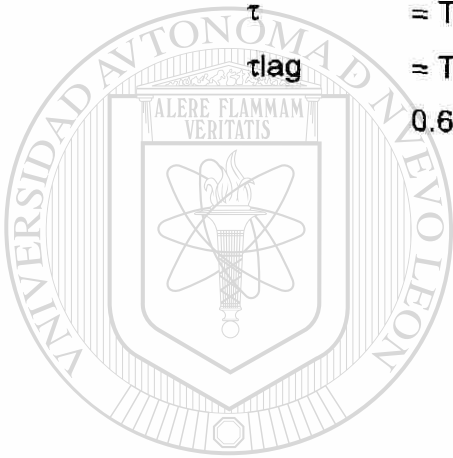
I(t) = Corriente de permeación de hidrógeno, dependiendo del tiempo (μA).

J(t) = Flujo de permeación de hidrógeno atómico, dependiente del tiempo medido en el lado de oxidación de la muestra ($\text{mol}/\text{s}/\text{cm}^2$)

J_{ss} = Flujo de permeación de hidrógeno atómico en el estado estable ($\text{mol}/\text{s}/\text{cm}^2$)

L = Espesor de la muestra (cm)

- t = Tiempo transcurrido desde el comienzo de la carga de hidrógeno (s).
- t_b = Tiempo transcurrido extrapolando la porción lineal del ascenso del transitorio de corriente de permeación hasta $J(t) = 0$ (s).
- t_{lag} = Tiempo requerido para llegar a $J(t)/J_{ss} = 0.63$ (s).
- x = Distancia en la muestra desde la superficie de carga, medida en la dirección del espesor (cm).
- τ = Tiempo normalizado ($D_1 t/L^2$)
- τ_{lag} = Tiempo normalizado para llegar a un valor de $j(t)/J_{ss} = 0.63$ (s).



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



3. ANTECEDENTES.

La corrosión siempre ha sido un punto de importancia para la industria petrolera, tanto en las operaciones de transportación como en refinación y petroquímica. Aún que ciertos problemas con los materiales en esta industria son causados por otros factores, predominan aquellos relacionados con la corrosión.

Los problemas causados por la corrosión incrementan sustancialmente los costos de operación y mantenimiento. Los paros programados y no programados para reparación de daños por corrosión tanto en tuberías como recipientes y otros equipos pueden ser extremadamente caros, además de dejar de producir por paro en el proceso y cualquier esfuerzo que logre que los procesos operen en forma segura y efectiva por largo tiempo, da grandes beneficios.

Una gran parte de los problemas de corrosión son generados durante los paros, ya que el equipo se abre a la atmósfera para inspección y reparación, generando que el metal se ataque mediante diversos mecanismos de corrosión.

Muchos de los procesos de refinación, petroquímica y transporte de fluidos, involucran especies agresivas a los materiales, generando que éstos se vayan degradando a medida que pasa el tiempo en el que se encuentran en operación, provocando que sus propiedades mecánicas disminuyan considerablemente hasta un punto en que puede ocurrir una falla.

Uno de los mecanismos de daño de materiales en este tipo de industria se refiere al daño por hidrógeno. La corrosión por soluciones acuosas de ácido sulfhídrico o fluidos amargos, de aceros al carbono y baja aleación da como

resultado uno o más tipos de daño por hidrógeno. Estos incluyen la pérdida de ductilidad, formación de ampollas o cavidades internas y agrietamiento espontáneo de aceros de alta resistencia o de alta dureza.

Las fallas generadas por daño por hidrógeno en la industria petrolera y petroquímica, así como la química, han traído como consecuencia altos costos de reparación y sustitución de nuevos equipos, así como los paros en la producción, lo que se traduce en altas pérdidas económicas y, desgraciadamente en ocasiones se ha tenido que lamentar la pérdida de vidas humanas.

La industria química, petroquímica y petrolera, consciente de la importancia que tiene el daño por hidrógeno, se ha apoyado con los ingenieros y científicos de universidades y centros de investigación, con el propósito de desarrollar tecnología para la implementación de técnicas de desarrollo de nuevos materiales resistentes al hidrógeno, así como para la obtención de técnicas de monitoreo para determinar el estado real de los equipos en contacto con ambientes amargos o soluciones de hidrógeno acuoso, para contar con los datos adecuados para tomar decisiones acerca del mantenimiento predictivo y preventivo de estos materiales, obteniendo además el conocimiento científico de cómo los diferentes parámetros de los materiales afectan en el comportamiento de un equipo ante estos medios agresivos.

Año con año se están desarrollando diferentes técnicas de monitoreo de equipos y algo de suma importancia, se está generando el conocimiento científico del comportamiento del hidrógeno tanto en la superficie como dentro de la red cristalina de los metales.

3.1. Corrosión.

La corrosión⁽¹⁾ es una de las principales causas de la alteración y destrucción de los materiales, así mismo constituye uno de los costos más grandes en los que incurre la industria y la sociedad actual. Las fracturas en los tubos de escape, explosiones por fugas en tanques y gasoductos, roturas en tuberías conductoras de productos químicos, el derrumbe de un puente son solo algunos de los problemas causados por la corrosión que se encuentran a menudo.

Se vive en una civilización basada en el metal por lo que se requiere que sean estables en la atmósfera terrestre y que estén en uso durante varios años.

Sin embargo se sabe que las cosas no son así. Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo, de muy diversas maneras, dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades decorativas o mecánicas. Algunos simplemente se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve.

Definición de corrosión.

La corrosión⁽²⁾ puede ser definida de diferentes formas:

- a) Destrucción o deterioración de un material debido a la reacción con su ambiente.
- b) Destrucción de materiales por medios no mecánicos.
- c) Metalurgia extractiva en reversa (figura 1).

Las definiciones (a) y (b) se prefieren, ya que en ellas se involucran cerámicos, plásticos, cauchos y otros materiales no metálicos. Por ejemplo el

deterioro de una pintura por exposición a la luz solar o agentes químicos o el ataque de un metal por otro metal en estado líquido se consideran daños por corrosión. En algunos casos la corrosión ha sido restringida solamente a metales.

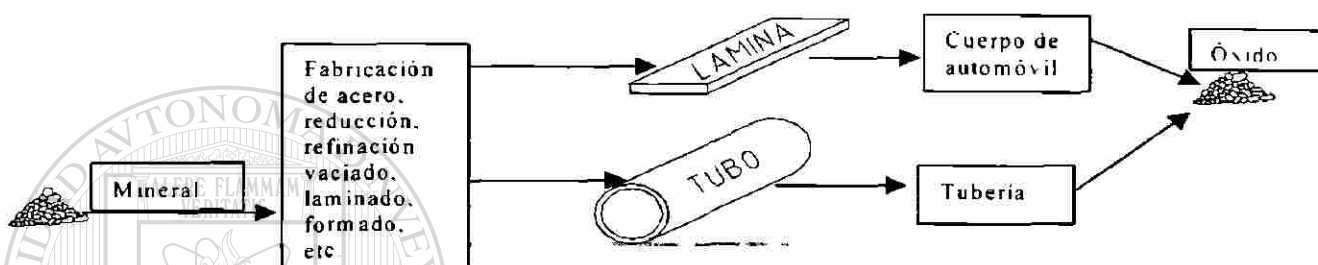


Figura 1. Esquema que ilustra la definición concerniente a la metalurgia extractiva (c).

Por definición, la corrosión se puede llevar a cabo cuando existe un cátodo, un ánodo, un electrolito y un flujo de electrones del ánodo hacia el cátodo. En el cátodo se lleva a cabo una reacción de reducción y en el ánodo se realiza la reacción de oxidación. Por ejemplo, en la figura 2, se aprecia que si se sumerge un trozo de zinc en ácido clorhídrico diluido, ocurre una reacción vigorosa, se genera hidrógeno gas y se disuelve el zinc, formando una solución de cloruro de zinc; la reacción total es:



Nótese que el ion cloruro no se involucra en la reacción, por lo que esta reacción se puede escribir en forma simplificada:



De esta manera el zinc reacciona con los iones de hidrógeno de la solución ácida para formar iones zinc e hidrógeno gas. Examinando la reacción anterior, puede observarse que, durante la reacción, el zinc se oxida a iones zinc y los iones hidrógeno se reducen a hidrógeno molecular. De esta forma, la reacción total puede dividirse en dos reacciones, la de oxidación del zinc y la de reducción del hidrógeno:

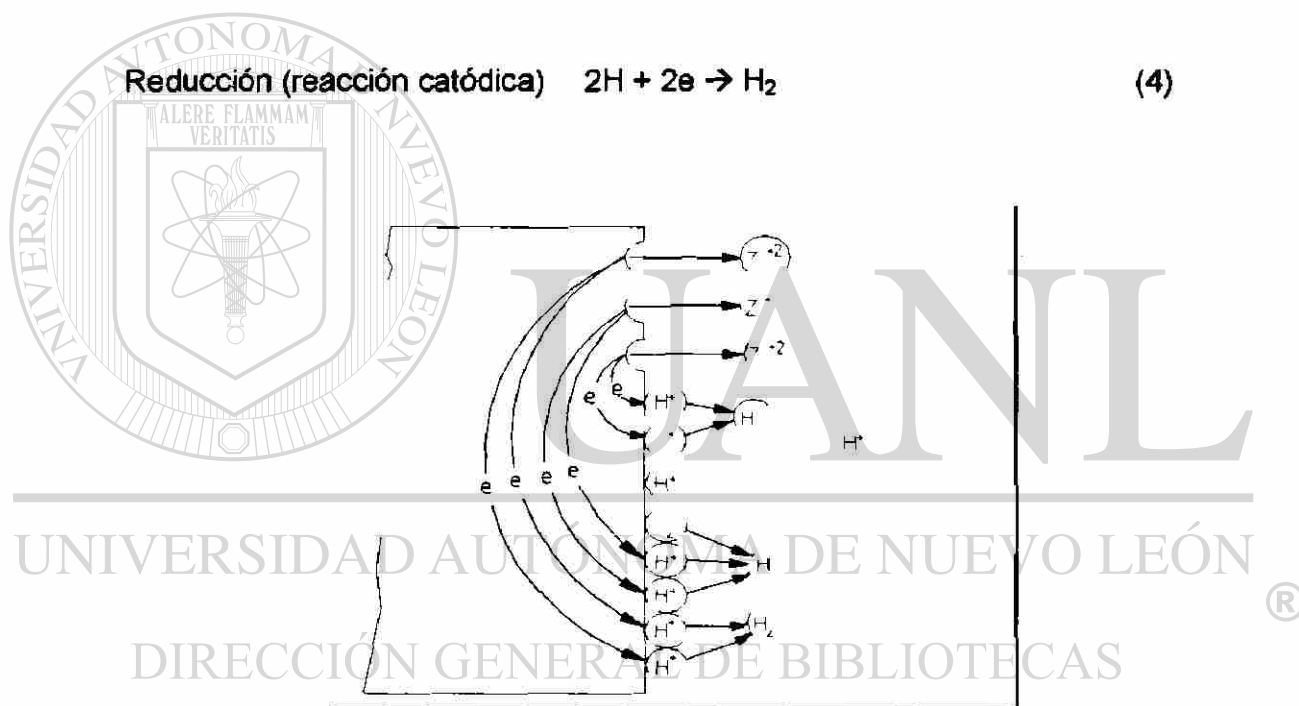


Figura 2.- Esquema del mecanismo general de la corrosión.

3.2. TUBERÍAS Y REACTORES: IMPORTANCIA Y DAÑOS POR CORROSIÓN.

En las industrias de la actualidad⁽³⁾, el transporte de fluidos, como petróleo o gas natural, juega un papel muy importante y uno de los medios más apropiados para efectuarlo son los grandes sistemas de tuberías, tanto por el aspecto de la seguridad como por el económico, como por las grandes cantidades de fluido que pueden transportar. Debido a este último aspecto, con el paso del tiempo los equipos han llegado a tener un diámetro grande y a trabajar con niveles de presión más elevados, requiriendo de aceros con mayor resistencia y tenacidad. Es por eso que se ha investigado la susceptibilidad de los aceros al daño por corrosión tanto externa como interna.

Además, los problemas de corrosión afectan tanto en tuberías como en plataformas y refinerías (figuras 3, 4 y 5), ya que manejan fluidos altamente corrosivos.



Figura 3.- Líneas de conducción en Alaska. (Trans Alaska).

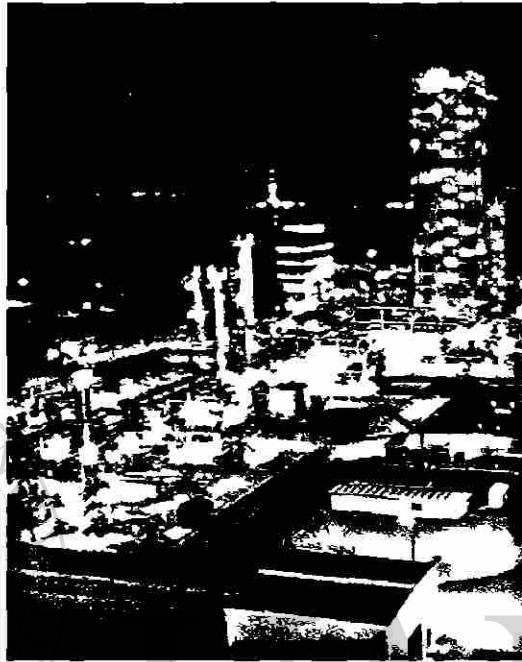


Figura 4.- Aspecto de una refinería.



Figura 5.- Plataforma marina de producción petrolera.

Existen muchos mecanismos de daño por corrosión en tuberías y recipientes, como se muestra en la figura 6, los cuales pueden causar daños irreparables y catastróficos. Estos problemas de corrosión han generado que día a día se trabaje en el desarrollo de nuevas tecnologías para entender y controlar los mecanismos de corrosión.

A medida que pasa el tiempo, el hombre ha tratado de optimizar sus procesos y evitar pérdidas por fugas en las tuberías, lo cual ha incrementado la demanda de tecnología para la mejor solución de problemas técnicos y científicos.

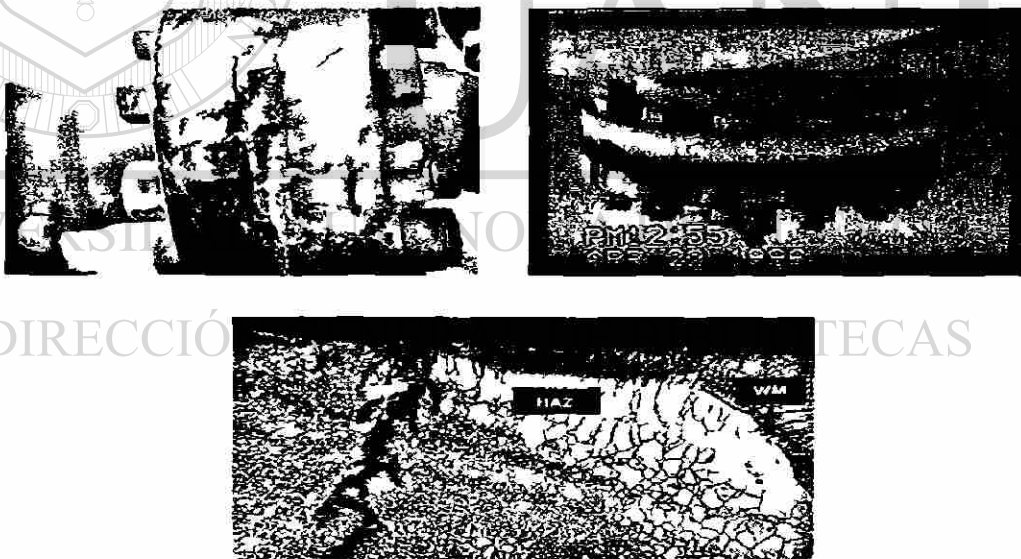


Figura 6.- Aspecto de daños por corrosión, tanto macro como microscópicos.

Uno de los problemas más importantes en la industria del petróleo, es el efecto del hidrógeno en el acero, principalmente la corrosión en presencia de sulfuro de hidrógeno en el crudo, gas o en general en procesos de

hidrogenación. Muchas de las operaciones de transporte de hidrocarburos, así como las plantas de refinación de petróleo y químicas involucran procesos en presencia de hidrógeno a diferentes presiones y temperaturas.

En algunos procesos específicos el contenido de hidrógeno en el ambiente es controlable, sin embargo, cuando el hidrógeno se produce a causa de la corrosión del acero en presencia de H_2S el fenómeno puede ser incontrolable.

Durante los últimos 100 años se ha estudiado el efecto del hidrógeno en los metales. Esto ha generado un estado del arte en el entendimiento de cómo el hidrógeno interactúa con la red cristalina metálica y los defectos microestructurales de éstos. Sin embargo, no ha sido posible lograr controlar o asegurar la integridad de una estructura por un tiempo definido o el desarrollar una tecnología que permita evaluar una estructura y determinar si puede continuar en servicio.

Uno de los daños más comunes que provoca el hidrógeno en los aceros se le conoce como agrietamiento inducido por hidrógeno (hydrogen induced cracking, HIC). Un ejemplo se ve en la figura 7.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

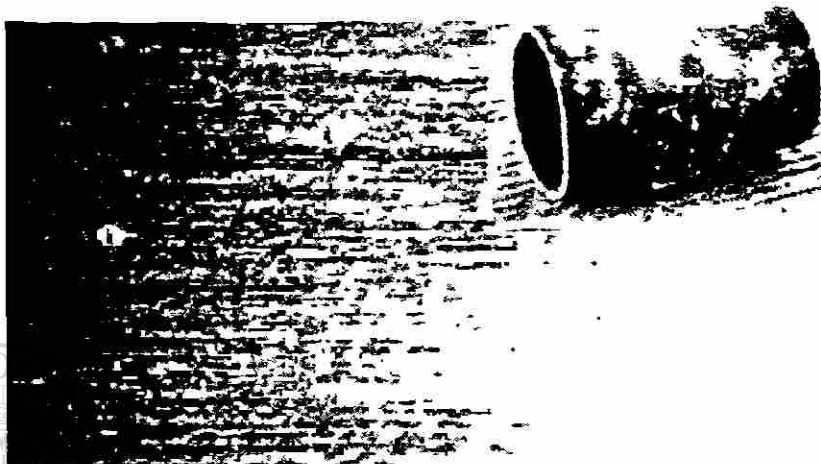


Figura 7.- Aspecto de un tramo de tubo dañado por ampollamiento por hidrógeno.

3.3. AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HIC)

Definición.

El daño por hidrógeno⁽³⁾ es, en general, un término que se refiere al daño mecánico de un metal causado por la presencia o interacción con hidrógeno. El daño por hidrógeno puede clasificarse en cuatro tipos⁽¹⁾:

- a. Ampollamiento
- b. Fragilización
- c. Decarburización
- d. Ataque por hidrógeno.

La fragilización por hidrógeno resulta de la penetración del hidrógeno atómico dentro del metal. El resultado es una deformación local y, en casos extremos, la destrucción total de la pared.

El agrietamiento por hidrógeno también es causado por la penetración de éste en el metal, lo que resulta en una disminución en la ductilidad y la resistencia a la tensión.

La decarburización o la eliminación del carbono se produce por hidrógeno húmedo a altas temperaturas y disminuye la resistencia a la tensión del acero. El ataque por hidrógeno se refiere a la interacción entre el hidrógeno y alguno de los componentes de la aleación y se lleva a cabo a altas temperaturas.

El agrietamiento y la fragilización por hidrógeno pueden ocurrir en el acero durante la exposición con petróleo, en diferentes procesos químicos durante operaciones por soldadura o como resultado de la corrosión.

El ampollamiento es uno de los daños más comunes que se presentan en los aceros que están en contacto con H_2S y humedad, a este medio se le conoce como ambiente amargo.

Mecanismo.

El ampollamiento por hidrógeno resulta de la penetración de éste en el metal^(1,3). El resultado es una deformación local y, en casos extremos, la destrucción completa de la pared del tubo o recipiente.

En la figura 8 se presenta un corte de la sección transversal de la pared de un tubo o de un recipiente, en donde se muestra esquemáticamente el mecanismo de ampollamiento por HIC. En el interior del recipiente o del tubo, se encuentra un electrolito ácido y, por el exterior está en contacto con la atmósfera. La evolución de hidrógeno se presenta en la superficie interior como resultado de una reacción de corrosión. A cualquier tiempo existe una concentración fija de átomos en la superficie interna y algunos de estos difunden en el metal, combinándose para formar moléculas.

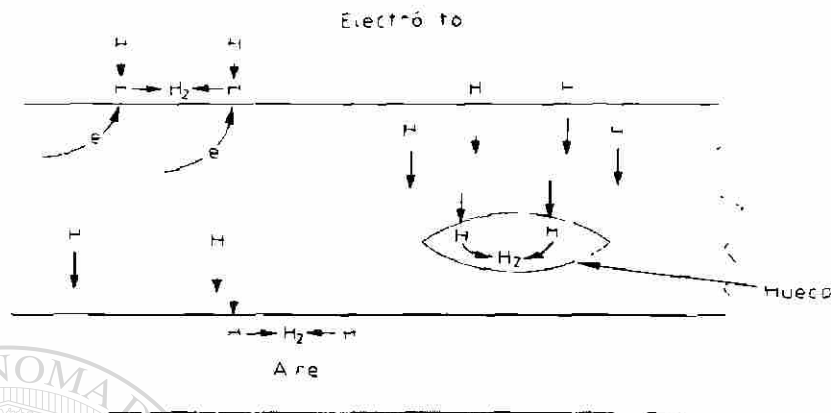


Figura 8.- Esquema de la penetración del hidrógeno a través de la pared de acero.

El átomo de hidrógeno difunde fácilmente en el acero, dado que es muy pequeño comparado con el tamaño de los espacios interatómicos de la red cúbica del hierro, como se ve en la figura 9.

Mucho del hidrógeno que difunde en el acero se combina para formar hidrógeno molecular en la superficie exterior. Si el hidrógeno que difunde en el acero, se encuentra con una cavidad, inclusión alargada, fase dura, defectos de laminación o cualquier otra discontinuidad, se atrapa en esta zona formando ahí el hidrógeno molecular. Dado que el hidrógeno molecular no puede difundir, la concentración y la presión del hidrógeno gas se incrementa en las zonas en donde anidó. La presión de equilibrio del hidrógeno molecular en contacto con el hidrógeno atómico es del orden de cientos de miles de atmósferas, lo cual es suficiente para vencer la resistencia a la cedencia de los aceros utilizados en las tuberías y reactores.



Figura 9.- Relación de tamaños del átomo de hidrógeno y los espacios intersticiales de la red del Fe.

Condiciones para que se lleve a cabo el HIC.

- Generalmente está asociado a las inclusiones no metálicas de sulfuro de manganeso sin globulizar.
- El agrietamiento también se presenta en bandas duras formadas por la segregación de aleantes o impurezas en aceros de baja resistencia.
- No se requiere la aplicación de tensión externa para provocar el agrietamiento.
- Ocurre en medios severos (con alta fugacidad de hidrógeno).
- Se presenta en aceros de alta y baja resistencia por lo cual no puede evitarse reduciendo la dureza del material.



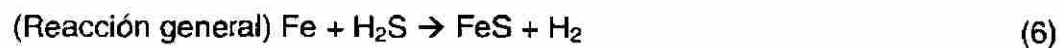
Figura 10.- Aspecto de una tubería dañada por HIC. Corte transversal.

El HIC como un mecanismo de corrosión.

De acuerdo a la definición y los conceptos de corrosión⁽³⁾, ésta se lleva a cabo en el ánodo y se genera por una reacción de oxidación. El H₂S gas que se encuentra en algún fluido, como el crudo, se combina con la humedad de acuerdo a la reacción⁽⁴⁾:



El H₂S reacciona entonces con el hierro del acero, de acuerdo a la reacción:

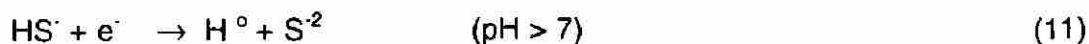
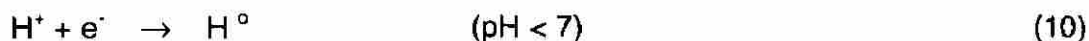




El FeS es una capa que se forma en la superficie como producto de corrosión. Una gran cantidad del H_2 formado se disocia en el agua formando iones H^+ . Así mismo el H_2S en medio acuoso se disocia en iones H^+ . Si el hidrógeno no se disociara en átomos, no se llevaría a cabo el mecanismo del daño.

El hidrógeno atómico (H°) es la única especie capaz de difundir a través del acero y otros metales. La forma molecular del hidrógeno (H_2) no puede difundir a través de los metales. De esta manera, el daño por hidrógeno se produce solamente por la forma atómica del hidrógeno. Existen varias fuentes en que el hidrógeno atómico se genera: humedad en atmósferas a alta temperatura, procesos de corrosión y electrólisis. La reducción de los iones hidrógeno involucra la producción de átomos de hidrógeno y la subsecuente formación de moléculas.

El hidrógeno atómico se presenta en la mayoría de los procesos de la industria petrolera debido a las siguientes reacciones sulfhídricas:



El hidrógeno atómico está directamente relacionado con el agrietamiento de aceros por la presencia de H₂S húmedo, ya que difunde en el acero y puede:

1. difundir a través del espesor y salir por la otra superficie.
2. recombinarse y formar H₂ en inclusiones y otras discontinuidades microestructurales provocando la formación de ampollas y agrietamientos (HIC) o agrietamiento sobre esfuerzos orientados (SOHIC).
3. producir corrosión por esfuerzos (SSC) en función de las características del material.

Dado que el hidrógeno atómico que causa el HIC se genera principalmente por procesos de corrosión, a éste mecanismo de daño se le cataloga y se considera dentro de los mecanismos de corrosión.

Características de los materiales susceptibles al HIC.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Como se explicó anteriormente⁽³⁾, el hidrógeno que difunde a través de la red cristalina del hierro, se atrapa en zonas preferenciales como lo son las discontinuidades generadas por defectos durante la fabricación. Algunas de estas discontinuidades son las inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso. El sulfuro de manganeso (MnS) es un compuesto no metálico que se genera durante la fabricación del acero, en la etapa de fusión. El hidrógeno se atrapa con mayor facilidad en las inclusiones que están alargadas. Si las inclusiones se encuentran en forma de esferas (globulizadas), figura 11, entonces el hidrógeno no se atrapa ya que por la morfología de la esfera, este sitio es inestable.

Los aceros se componen de diferentes fases las cuales tienen propiedades particulares. En los aceros denominados de alta resistencia, es común encontrar fases frágiles que presentan alta dureza, estas fases son también sitios preferenciales para que el hidrógeno se atrape. Las cavidades o poros, cualquiera que sea su tamaño en los aceros son sitios de atrapamiento para el hidrógeno.

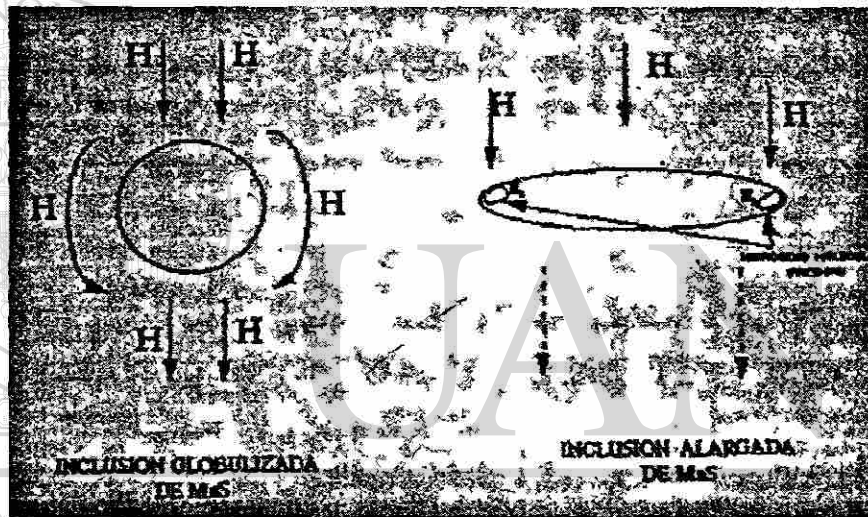


Figura 11. Efecto de la forma de las inclusiones de FeS en la permeación de hidrógeno.

3.4. CONSIDERACIONES ATÓMICAS.

Introducción.

En esta sección se describe la solubilidad, difusión y permeación del hidrógeno en aceros, los mecanismos propuestos de fragilización y ataque por hidrógeno, algunos de los efectos del hidrógeno en las propiedades y comportamiento de los aceros y algo del entendimiento de las formas en las cuales el hidrógeno interactúa con los aceros. Los aspectos básicos del problema involucran los límites de solubilidad de hidrógeno, la adsorción de hidrógeno en el acero tanto en superficie externa como interna, la absorción dentro de la red del acero, el transporte de hidrógeno por difusión y por el movimiento de dislocaciones y la localización del hidrógeno en los sitios internos del metal. Esta localización podría ser como átomos de hidrógeno absorbido en la red, como hidrógeno molecular que ejerce una presión de gas en espacios vacíos o como hidrógeno intersticial en solución. El conocimiento para entender completamente estos mecanismos aun son incompletos, sin embargo, la siguiente explicación permite ver el problema y clasificar el comportamiento observado, así como los efectos del hidrógeno en los aceros.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Antecedentes.

El hidrógeno es un problema en el acero⁽³⁾, porque tiene una alta movilidad como átomo (ion) y puede difundir a través de la red y ser transportado por las dislocaciones. El hidrógeno interactúa con el metal de muchas maneras, de tal forma que involucra inclusiones precipitadas, límites de grano y otras imperfecciones en la red. Se han logrado progresos importantes en entender los mecanismos que involucran estas interacciones.

El hidrógeno causa problemas a temperaturas cercanas al ambiente, a la cual se llevan a cabo la fragilización y el ampollamiento por hidrógeno, así como a elevadas temperaturas en donde puede ocurrir ataque por hidrógeno por la exposición del acero a gas hidrógeno a alta presión. La fragilización puede ser por la pérdida de ductilidad o por un fenómeno de agrietamiento. Frecuentemente el agrietamiento involucra un período de tiempo que se requiere para la difusión y acumulación de hidrógeno en sitios críticos y genera fallas inesperadas en los aceros.

Esta fragilización se promueve principalmente por la alta fugacidad del hidrógeno que puede resultar en la superficie del hierro y del acero en contacto con ciertos ambientes acuosos.

Por la razón anterior es de gran interés la solución de problemas para aceros y la información se presenta bajo tres temas: obtención del acero, fabricación de producto y en servicio.

Solubilidad.

El hidrógeno gas⁽²⁾ (H_2), así como otros gases moleculares comunes (N_2 y O_2), se observa que tienen una concentración en los metales (C_H) que es proporcional a la raíz cuadrada de la presión del gas. Esta observación expresada matemáticamente se conoce como la Ley de Sieverts^(6,7):

$$C_H = K (P_{H_2})^{1/2} \quad (12)$$

donde K es un coeficiente que depende de la temperatura otros parámetros estructurales.

Aparte del efecto de la presión, la solubilidad del hidrógeno en el hierro está afectado por la temperatura y la estructura cristalina, como se observa en la figura No. 12⁽⁸⁾. Este es el diagrama de equilibrio hierro-hidrógeno basado en las medidas de solubilidad a una atmósfera de presión del hidrógeno gas a temperatura arriba de 100°C. Las isobaras que se muestran para las otras tres presiones se calcularon con la Ley de Sieverts. El comportamiento a baja temperatura se extrapola de los resultados en los valores medidos disponibles. Esta figura ilustra que la solubilidad en el hierro líquido es mucho mayor que en cualquiera de las fases del hierro sólido y la solubilidad en el sólido fcc (γ) es mucho mayor que en el bcc (α). Tanto en el hierro gama como en el alfa la solubilidad del hidrógeno disminuye con la caída de temperatura, pero la diferencia $C_H^\gamma - C_H^\alpha$ es mayor a menor temperatura.

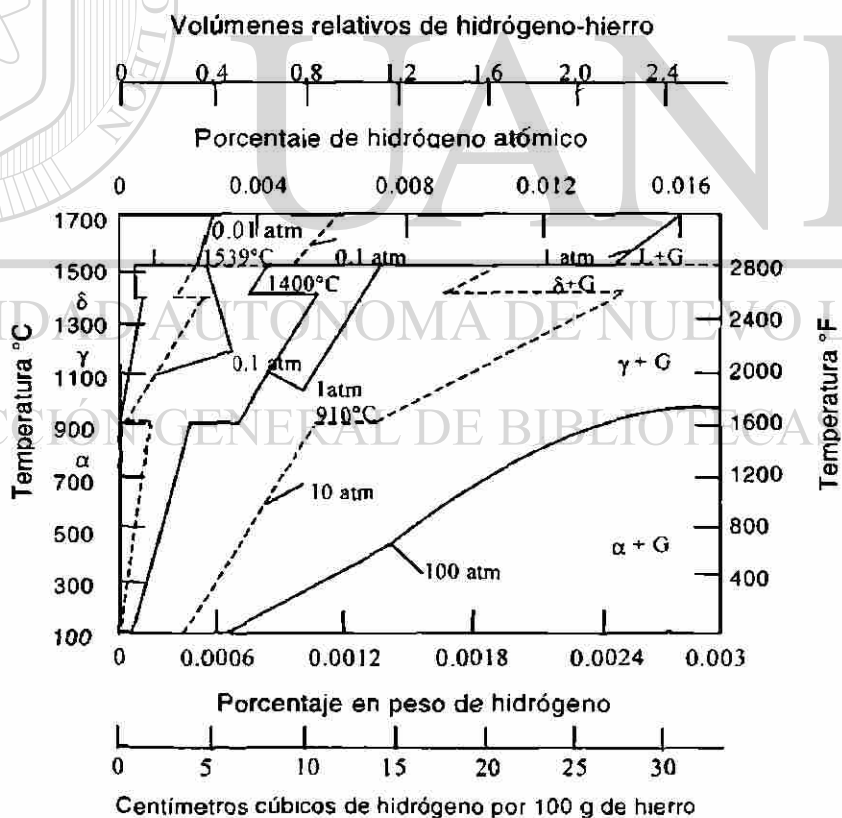


Figura 12.- Diagrama de equilibrio para el sistema hierro-hidrógeno

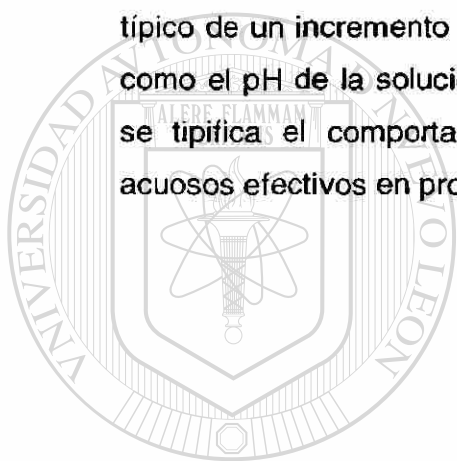
A temperatura arriba de los 400°C, el cual es el límite inferior de los valores medidos en los que se basó esta gráfica, el hidrógeno disuelto está contenido como hidrógeno atómico en los intersticios de la red del metal y los valores extrapolados (a temperaturas menores), son representativos de la solubilidad en la red, no la concentración contenida en otros sitios diferentes a la red cristalina.

Cuando la solubilidad del hidrógeno en el hierro se mide a temperaturas debajo de 400°C, los valores obtenidos son generalmente mucho mayores que los que se predicen a partir de una extrapolación de los resultados a alta temperatura. Este comportamiento se ilustra en la figura No. 13⁽⁹⁾, para solubilidad a 100 atmósfera (~10MPa) de presión de hidrógeno, para muestras en hierro puro. El incremento en la solubilidad observada a temperaturas debajo de 400°C se explica en la base de que a bajas temperaturas el exceso de hidrógeno, además del que es soluble (y de esta manera disuelto) intersticialmente, se retiene en otros sitios del acero, referenciados como trampas. De esta manera, el contenido de hidrógeno y la solubilidad aparente, pueden ser mayores que el límite de solubilidad de la red y la cantidad en exceso de hidrógeno se atrapa en en sitios que aparentemente no afectan la solubilidad a altas temperaturas. Por esto, a temperatura ambiente, el hidrógeno disuelto puede ser sólo una pequeña fracción del contenido total de hidrógeno.

Los factores del material, tales como trabajado en frío o la presencia de inclusiones no metálicas, las cuales tienen a incrementar el número de sitios de atrapamiento, o el área o volumen de poros internos, pueden incrementar marcadamente la solubilidad aparente.

Desken y Smith⁽¹¹⁾ presentan que mientras una barra de acero sin trabajar tiene una concentración de saturación baja, con el incremento de trabajado en

frío, la concentración de saturación se incrementa. Estos autores muestran también que la solubilidad aparente está afectada por factores ambientales, gobernados por la presión y la temperatura. Para aceros en los cuales los sitios de atrapamiento son presumiblemente constantes, tanto la concentración de saturación y la velocidad de absorción de hidrógeno puede afectarse grandemente por el pH del medio acuoso. En esta instancia, la concentración de saturación de hidrógeno se incrementa desde 1 ppm a un pH de 8 hasta alrededor de 30 ppm a un pH de 1.4. Tal comportamiento es típico de un incremento característico en la presión de hidrógeno efectiva, así como el pH de la solución disminuye dentro del rango ácido. Generalmente se tipifica el comportamiento del acero cuando se expone a ambientes acuosos efectivos en promover la absorción de hidrógeno.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

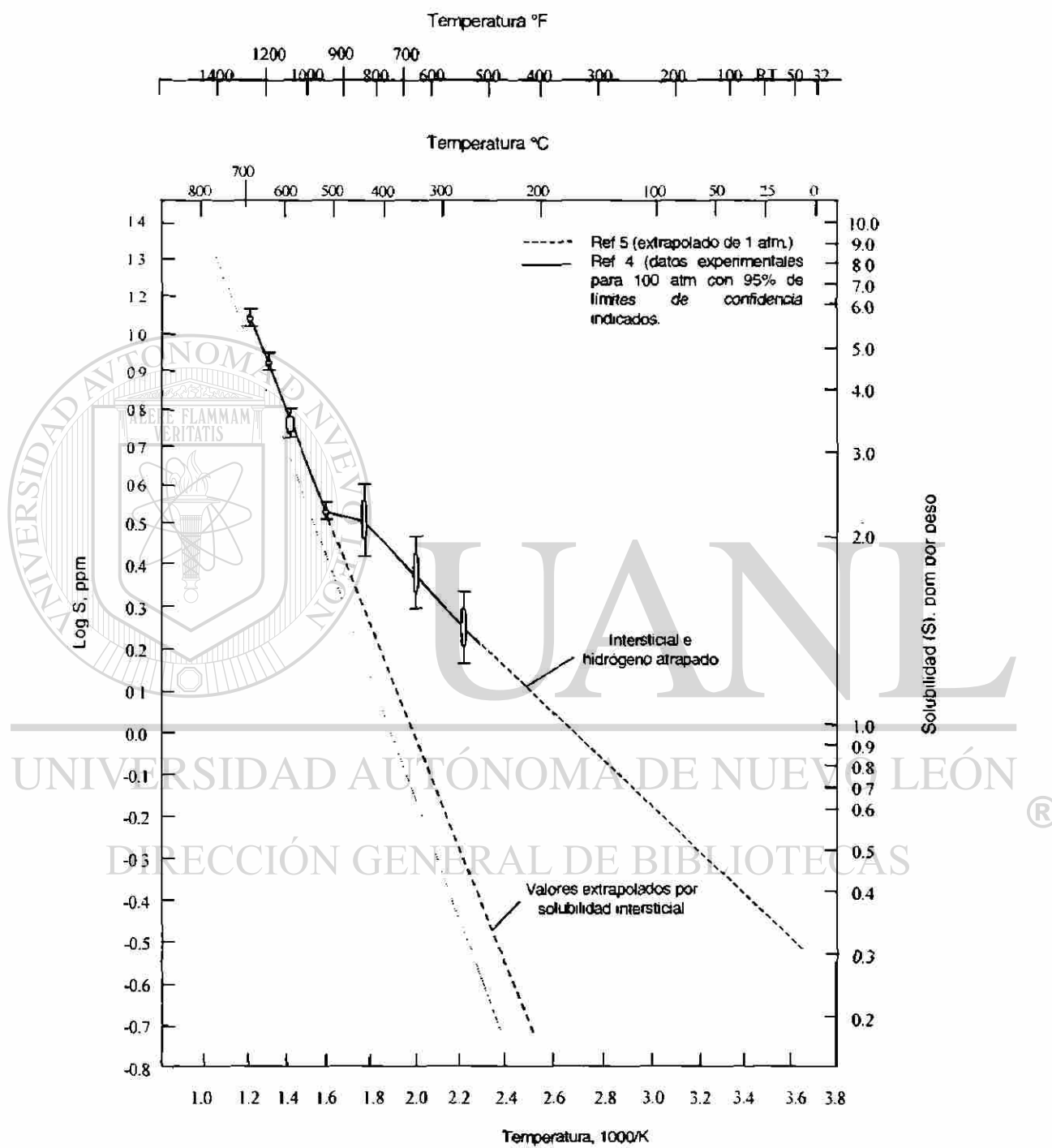


Figura 13.- Solubilidad del hidrógeno en hierro α a 100 atm de gas hidrógeno

Difusividad

El movimiento de hidrógeno en el acero ocurre por la migración de átomos a través de la red. Las moléculas de hidrógeno son relativamente grandes y solamente la pequeña forma atómica del hidrógeno puede difundir efectivamente a través de la red, o de un gradiente en el componente hidrostático de un campo de esfuerzo elástico⁽⁶⁾. La difusión de hidrógeno⁽¹²⁾ puede ser motivada por un gradiente en el campo eléctrico (por electromigración o electrólisis del estado sólido) o por un gradiente en la temperatura.

El hidrógeno difundirá desde una región de alto potencial químico hacia una de bajo potencial, hasta que el potencial químico de hidrógeno sea uniforme. Por ejemplo, cuando existe un gradiente de concentración en un cuerpo que no está sometido a esfuerzos y a temperatura uniforme, los átomos de hidrógeno difundirán desde una región de alta concentración intersticial. De acuerdo a la Ley de Fick, esta difusión continuará hasta que el gradiente de concentración haya sido eliminado. La velocidad de difusión se relaciona con el gradiente en la concentración de hidrógeno y la difusividad en la red, D . De aquí se nota que localmente esta fuerza puede ser opuesta por un gradiente de esfuerzos. Estas fuerzas de manejo provistas por gradiente de concentración son esfuerzos que actúan independientemente. La localización de hidrógeno en regiones con esfuerzos triaxiales son factores de mucha importancia en las características del comportamiento de falla de aceros conteniendo hidrógeno.

El hidrógeno difunde hacia un campo de esfuerzos elásticos tensiles. De esta manera, el gradiente de esfuerzos, tales como los que se producen por muesca, defectos como inclusiones y grietas, momentos de bandeado así como el campo de esfuerzos elásticos de una dislocación, pueden proveer una fuerza para la difusión. En una región de triaxialidad, la energía del hidrógeno intersticial es baja⁽⁶⁾, iniciando un flujo neto de hidrógeno dentro de esta región con solubilidad incrementada localmente.

Cuando se aplican esfuerzos, el potencial químico del hidrógeno puede ser temporalmente menor que el valor de equilibrio, porque como resultado de esfuerzos de tensión, la solubilidad se incrementa localmente en estos sitios. De esta manera, los átomos de hidrógeno difunden estas regiones. La cantidad de hidrógeno (flux) que difunde será proporcional al componente triaxial de los esfuerzos.

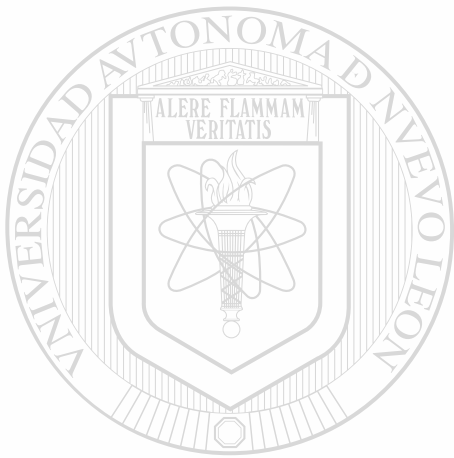
El incremento local en concentración de hidrógeno no implica supersaturación local, mientras que se mantenga el estado de esfuerzos. Sin embargo, la supersaturación podría resultar en estos sitios después de que el estado de esfuerzos disminuye, por ejemplo, como resultado de la extensión de una grieta próxima y el acompañamiento del relevado de esfuerzos. Solamente entonces existirá una mayor tendencia para que el hidrógeno precipite desde la solución en la red o reaccione químicamente. La difusividad de la red, D , y la solubilidad, S , varían con la temperatura en la misma manera general y puede expresarse por la ecuación de Arrhenius, ver figura 14. Esta reacción de difusividad es:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

(13)

Donde D_0 es un término pre-exponencial, Q es la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Los valores de

difusividad medidos a bajas temperaturas y la mayor energía de activación para difusión a temperaturas alrededor de 200°C se explica en base que la difusión intersticial se impide a bajas temperaturas por la presencia de trampas que capturan y retardan la migración de átomos de hidrógeno. La figura 14 presenta algunos resultados de difusividad medidos en hierro α , un acero ferrítico, hierro y y acero inoxidable⁽¹³⁾.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

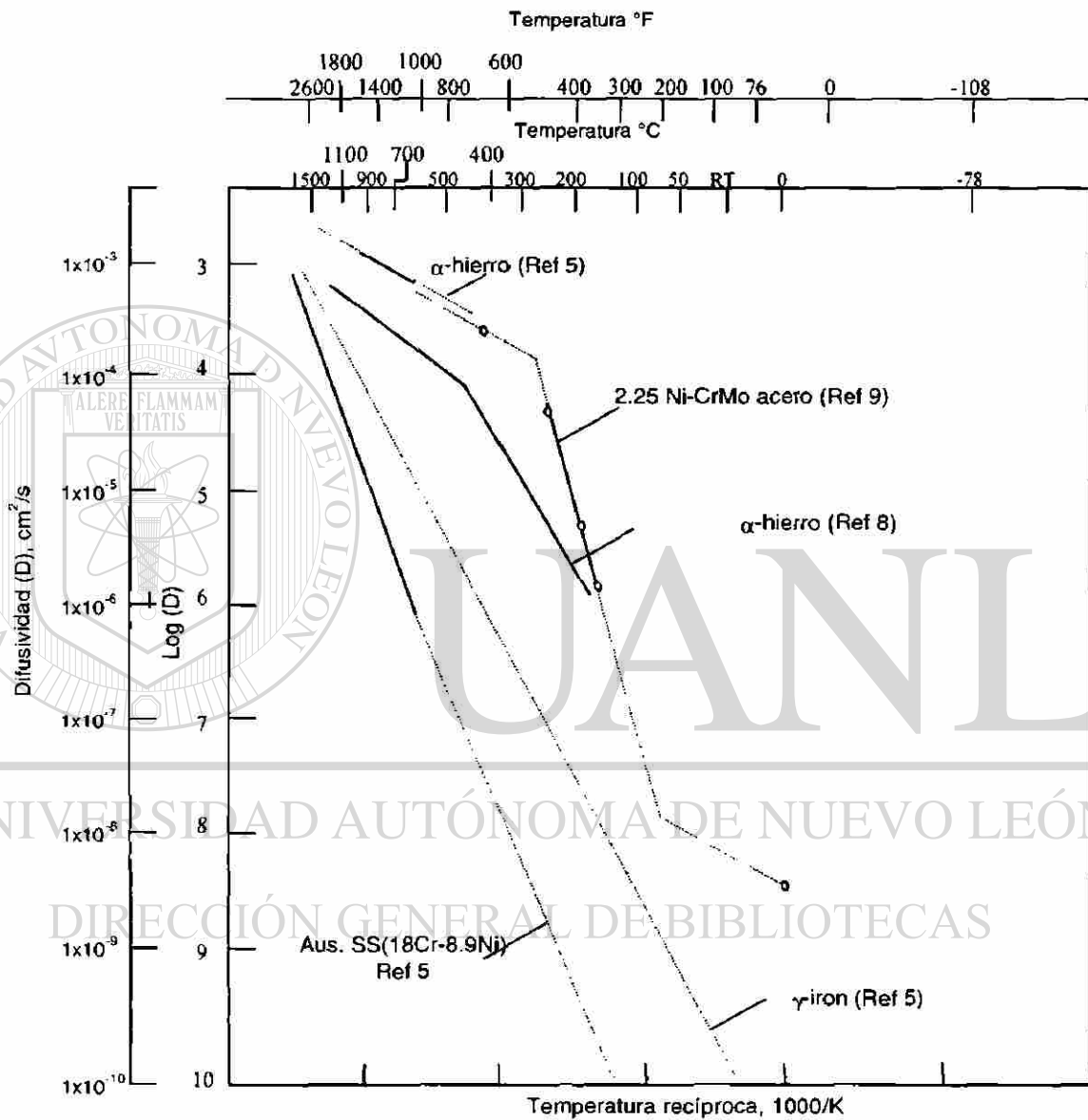
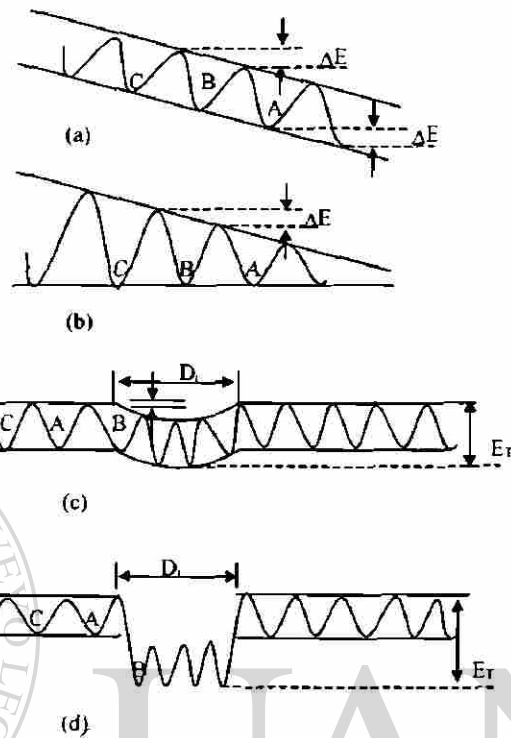


Figura 14.- Difusividad del hidrógeno en hierro

Atrapamiento de Hidrógeno.

La tendencia del hidrógeno a ser atrapado está gobernado por la energía de movimiento⁷ de los átomos de hidrógeno y la naturaleza de los sitios de atrapamiento, los cuales determinan las probabilidades de salto del átomo⁽¹²⁾. En la figura 15, las líneas onduladas representan la energía como una función de la posición del átomo de hidrógeno a medida que se mueve a través de una serie de posiciones de equilibrio en la red. La amplitud (E_d) de esta línea ondulada es proporcional a la energía de activación, Q .

En la figura 15 las fuerzas empujan al átomo de hidrógeno en una dirección preferencial. Estas fuerzas hacen que el átomo salte fácilmente del sitio B al sitio A, más que del B al C. Entonces se dice que el átomo queda atrapado en el sitio A. Las fuerzas de este tipo son las llamadas de difusión. En la figura 15 (b) existe un gradiente del coeficiente de difusión, como ocurre cuando la red está distorsionada, el promedio de altura en los saltos de sitio a sitio y la frecuencia de salto está afectada por consecuencia. En este caso, el salto a A, por ejemplo, se hace fácilmente, ya que la red ha sido abierta por tensión.



(a) Esquema de los pasos necesarios de energía para la difusión de los átomos de hidrógeno a través de la reja.

(b) Fuerza de dirección sobre el átomo.

(c) Trampa de atracción.

(d) Trampa física. D_l es la dimensión de la reja.

Figura 15.- Esquema de las trampas de hidrógeno.

La tendencia para que una trampa atrape hidrógeno, se relaciona con la energía de la trampa (E_T) y la naturaleza de la misma, la cual toma una de las dos formas siguientes:

- Trampa de atracción: Una región de la red cristalina donde los átomos de hidrógeno están sujetos a fuerzas de empuje, las cuales empujan al átomo hacia el centro de la región (Fig. 15 c).
- Trampa física: Una región de la red cristalina resultando en un sitio más favorable energéticamente para atrapar hidrógeno (Fig. 15 d). Ejemplos de esta son límites de grano de ángulo alto, interfase incoherente matriz/partícula y huecos.

La tenacidad de una trampa de hidrógeno es importante en relación con las fuerzas que actúan en el átomo de hidrógeno. Sus valores relativos determinan el movimiento. Cuando una trampa puramente de atracción se compara con una trampa puramente física, es fácil para un átomo de hidrógeno salir de una trampa de atracción más que de una física para la misma profundidad (E_T). Esto se debe a que se requiere sólo un pequeño incremento en saltos para escapar de una trampa de atracción. De esta manera, la trampa de atracción es más reversible que la trampa física.

Por lo anterior, en cualquier sitio local existe un nivel de equilibrio apropiado de hidrógeno en las diferentes trampas. La cantidad de hidrógeno atrapado está gobernado por las fuerzas discutidas anteriormente, por la concentración de hidrógeno en la red (como función de la presión efectiva de hidrógeno en el ambiente) y por la naturaleza de las trampas.

Permeación de Hidrógeno.

En adición a la difusión a través del metal, la permeación de hidrógeno a través del acero involucra la entrada en una superficie y la salida por otra. La velocidad de permeación, P , a la cual el hidrógeno pasa a través de una placa de espesor L , por unidad de área, se establecerá por la difusión y la diferencia de la concentración de hidrógeno entre la superficie de entrada y la de salida. Así:

$$P = D * \frac{(C_1 - C_2)}{L} \quad (14)$$

donde "L" es el espesor de la placa. Cuando las superficies de entrada y salida están en equilibrio con sus respectivos medios, los valores de C_1 y C_2 son las solubilidades intersticiales de equilibrio respectivas en esas superficies, los valores predichos por $C_H = K(P_{H_2})^{1/2}$. Si la superficie de salida se expone a un ambiente que reduce el valor de C_2 a cero, la velocidad de permeación está gobernada por el valor de la difusividad efectiva D' , y la solubilidad de la red de hidrógeno en la superficie de entrada, C_1 .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La difusión de hidrógeno no se inhibe por el atrapamiento a bajas temperaturas después de que se obtuvo la condición de estado estable de la permeación, y las trampas se llenaron con el nivel apropiado para que C_H exista a través de la placa. Bajo estas condiciones, P , está dada por:

$$P = \frac{DC_1}{L} = \frac{DS}{L} \quad (15)$$

donde "S" es la solubilidad.

3.5. FUENTES DE HIDROGENO EN LOS ACEROS PARA CAUSAR DAÑO A BAJA TEMPERATURA.

Las fuentes de hidrógeno en los aceros son muchos, la más común es la liberación de hidrógeno atómico⁽⁵⁾ en superficies catódicas del acero.



Esta reacción ocurre siempre que las superficies del acero estén en contacto con ambientes acuosos.

El hidrógeno cargado que acompaña al electrolito y el proceso de corrosión, es de gran importancia para el fabricante y el usuario del acero. Aquí, los átomos de hidrógeno se liberan en superficies catódicas.



El hidrógeno absorbido puede continuar así en el acero o podría recombinarse para formar hidrógeno molecular.



La velocidad de absorción del hidrógeno de esta solución acuosa puede ser influenciado grandemente por adsorbatos o catalizadores superficiales e inhibidores, los cuales afectan grandemente la absorción y las reacciones de recombinación. La presencia de catalizadores en el acero promueve la absorción de hidrógeno, ya que ejercen una acción de bloqueo para la recombinación del hidrógeno. Los catalizadores incluyen los elementos: azufre, fósforo, arsénico, selenio, antimonio, telurio y el ion CN^- y algunos de sus componentes. Los inhibidores son generalmente compuestos orgánicos polares que comúnmente bloquean ya sea la absorción del hidrógeno adsorbido o la reacción anódica por la formación de uniones térmico-absorbidas en sitios activos de la superficie.

En algunos casos, la disociación de moléculas de hidrógeno, por sí mismas pueden ser una fuente significativa de hidrógeno, particularmente a altas temperaturas o los átomos de hidrógeno liberados en cualquiera de estos procesos, sin embargo, se disolverá y difundirá en el acero de acuerdo con los comportamientos de solubilidad y difusividad descritos anteriormente.

3.6. CORROSION BAJO ESFUERZOS

Comúnmente se hace una distinción simple entre la corrosión bajo esfuerzos (SCC, Stress Corrosion Cracking) y el daño por hidrógeno (HE, Hydrogen Embrittlement): En general, la disolución anódica u oxidación son responsables del SCC, mientras que del HE es causado por absorción catódica de hidrógeno. La reacción de disolución anódica en el acero es:



En este modelo de SCC, la propagación está controlada por disolución anódica al frente de la grieta, un proceso que es acelerado haciendo que el

potencial del metal sea más noble mediante corriente anódica impresa o la protección catódica reduce o elimina el SCC, pero no el HE. Una corriente impresa catódica protege contra el SCC, pero el acero que se está protegiendo puede fragilizarse por absorción de hidrógeno catódico.

Después de que en un componente de acero se ha desarrollado una grieta, la situación puede alterarse grandemente por la presencia de ella. Se ha demostrado por varios investigadores que el pH de la grieta puede ser diferente al resto de la solución acuosa que rodea el componente de acero. De esta manera, se nota que aún que las condiciones sean favorables (anódicas) para que ocurra SCC al frente de la grieta, podría existir flujo de hidrógeno en superficies remotas a la grieta y por consecuencia, daño por hidrógeno. Como resultado la imposición de una corriente podría afectar tanto el comportamiento catódico como anódico en los mecanismos complejos.

3.7. ATAQUE POR HIDROGENO A BAJA TEMPERATURA.

El término ataque por hidrógeno a baja temperatura (LTHA, Low Temperature Hydrogen Attack) es sinónimo de daño por hidrógeno y se utiliza para caracterizar cualquiera de los efectos más comunes del hidrógeno en aceros a temperaturas cercanas al ambiente. Estos efectos incluyen pérdida de ductilidad y esfuerzo verdadero a la fractura, pérdida de capacidad de cargas de agrietamiento y agrietamiento retardado.

Mecanismos.

Se han propuesto numerosos mecanismos para explicar el fenómeno de LTHA, reflejando las diferentes formas en las cuales se han observado que el hidrógeno interactúa con los metales en general y con el acero en particular, una excepción en cuanto al mecanismo es el hidruro, el cual no ha sido aceptado plenamente para el caso de hierro o aceros. Todos estos mecanismos han sido explicados y discutidos ampliamente⁽³⁴⁻³⁵⁾.

1. Precipitación de hidrógeno gas en defectos internos. La presión desarrollada por esta precipitación se suma a los esfuerzos aplicados y de esta manera disminuye el esfuerzo de fractura. Este mecanismo fue propuesto por Zapffe y Sims⁽³⁶⁾.

2. Interacción del hidrógeno disuelto para reducir la resistencia cohesiva de la red. Este modelo fue propuesto por Troyano⁽³⁷⁾ y modificado por Oniani⁽³⁸⁾.

3. Absorción de hidrógeno para reducir la energía superficial requerida para formar una grieta y reducir el esfuerzo de fractura. Petch^(39,40).

4. Absorción de hidrógeno para incrementar el movimiento o generación de dislocaciones o ambos. Propuesto por Beochem⁽⁴¹⁾, difiere en general de los modelos previos, en que se supone que el hidrógeno incrementa localmente la plasticidad antes que fragilizar la red.

5. Formación de una fase rica en hidrógeno, cuyas propiedades mecánicas difieren de la matriz. Este modelo fue generalizado

por Westlake⁽⁴²⁾ y más que todo está asociado con hidruros, metano, vapor.

6. Asociación del hidrógeno con las dislocaciones, tanto para restringir la movilidad o para proveer acumulación de hidrógeno localizado y de esta manera fragilizar la red. La asociación dislocación-hidrógeno fue propuesta por Bastien y Azou⁽⁴³⁾ y refinada por Tien Etal⁽⁴⁴⁾.

La teoría de trampas de LTHA se utiliza como un contexto para entender la solución a los problemas de hidrógeno en aceros. En algunos aspectos, esta teoría es una síntesis de otras. En resumen, la teoría dice que para que exista daño por hidrógeno, deben de existir defectos y la concentración de hidrógeno en los defectos debe exceder el valor crítico⁽⁴⁵⁾.

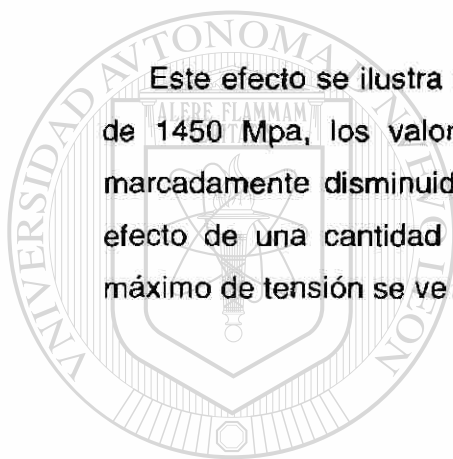
3.8. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LA DUCTILIDAD.

El efecto predominante que tiene el hidrógeno en los aceros, es el de disminuir la ductilidad y el esfuerzo verdadero a la fractura. Este efecto se manifiesta en ensayos de tensión en muestras lisas, como una disminución en la reducción de área y la elongación y en ensayos de tensión en muestras con muesca, se manifiesta como una disminución en la resistencia a la tensión en la muesca.

Las figuras 16 y 17 muestran el efecto del hidrógeno en la ductilidad. Los aceros con hidrógeno, característicamente se fracturan después de iniciado el cuello de la probeta, pero a valores menores a los normales.

En adición a los efectos del hidrógeno por si solo, éste también afecta las propiedades de tensión de acuerdo a la temperatura del ensayo, así como a la velocidad de carga aplicada, la concentración de esfuerzos de la muestra, el nivel de resistencia del acero y la cantidad de trabajado en frío al que se haya sometido la pieza. El efecto más significativo es el del nivel de resistencia. Una cantidad de hidrógeno comparativamente pequeña En aceros de alta resistencia provocará cambios grandes en las propiedades, pero en aceros con bajo nivel de resistencia, el efecto del hidrógeno disminuye.

Este efecto se ilustra en la figura 16. A niveles de resistencia de alrededor de 1450 Mpa, los valores de reducción de área para éstos aceros, son marcadamente disminuidos con pequeñas cantidades de hidrógeno; pero el efecto de una cantidad de hidrógeno dado, la disminución en el esfuerzo máximo de tensión se ve afectado por un recocido progresivo

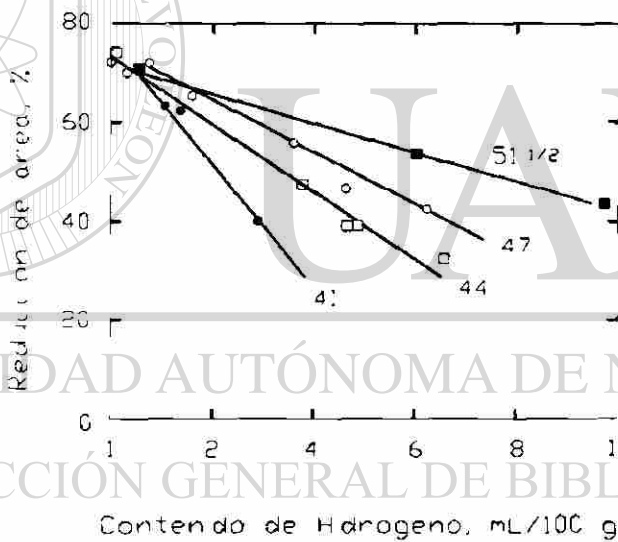
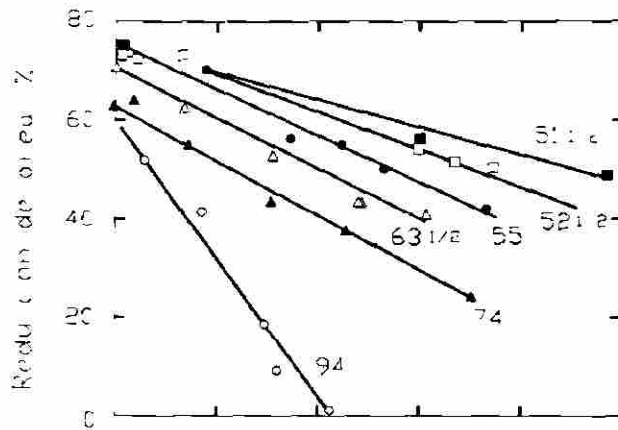


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Figuras 16.- Efecto del contenido de Hidrógeno en la reducción de área para un acero 3Cr-Mo tratado térmicamente a varios niveles de resistencia. Los valores adyacentes a las curvas representan la resistencia a la tensión en tsi, siendo 1 tsi = 2.24ksi = 15.54 Mpa .

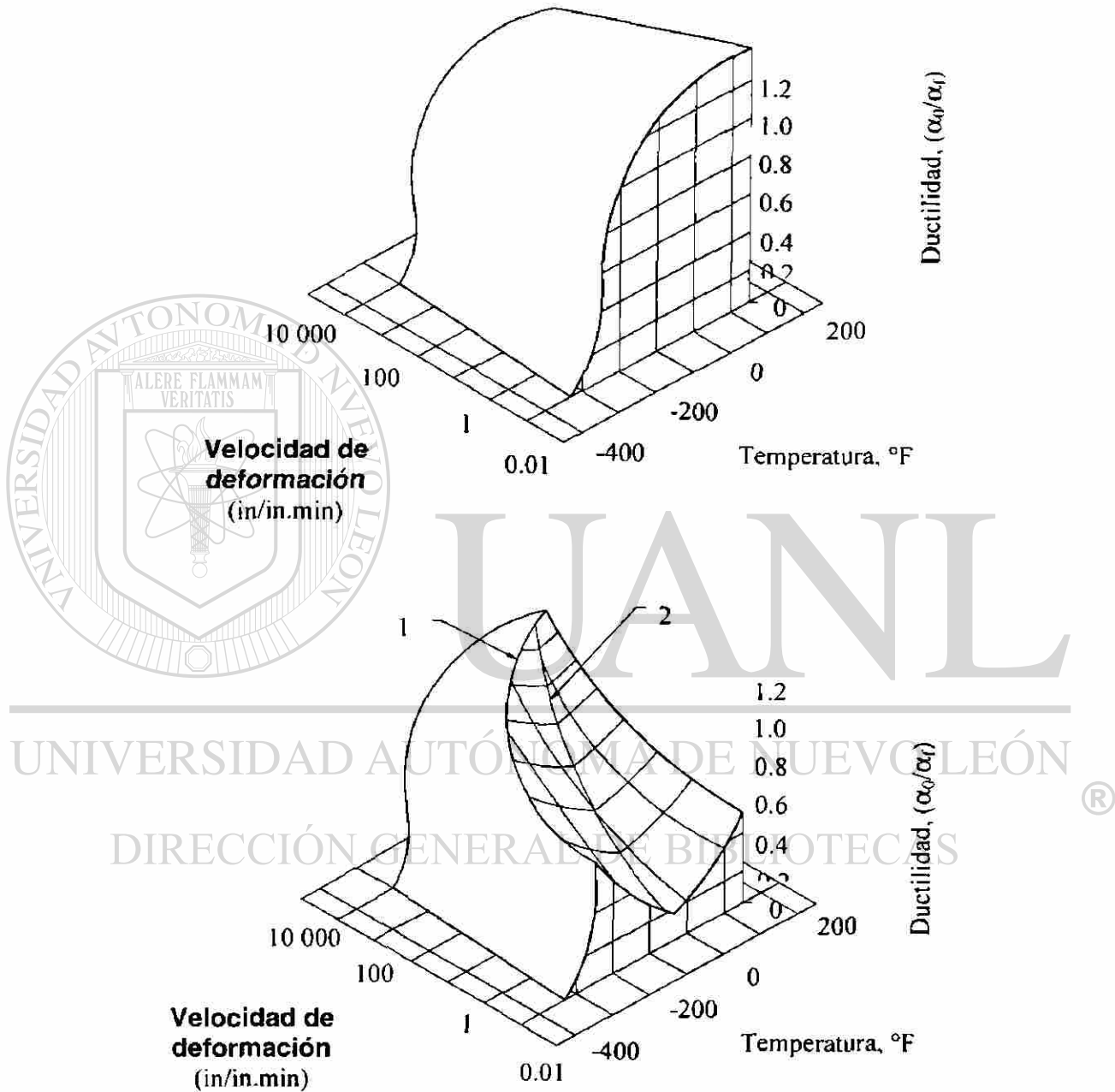


Figura 17.- Ductilidad de un acero SAE 1020 en función de la velocidad de deformación y temperatura. Superior, recocido a 675°C por 168 hrs. Inferior, Cargado catódicamente a 1A/cm por 1 hora en una solución al 4% de H_2SO_4 , conteniendo fósforo y azufre.

3.9. AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS E HIDRÓGENO.

Cuando un acero que contiene hidrógeno se somete a carga podría fallar a un nivel de esfuerzos que es mucho menor a la resistencia de la tensión normal. Este comportamiento se le nombra agrietamiento por esfuerzos e hidrógeno, falla retardada y falla frágil o bajos esfuerzos. Comúnmente se presenta en aceros en servicio y que contienen hidrógeno o están expuestos a ambientes con hidrógeno, esto representa esencialmente una disminución del esfuerzo de fractura en presencia de hidrógeno.

El término frágil algunas veces utilizado en conexión con el efecto del hidrógeno, es indicativo de un incremento en el clivaje o modo de cuasi-clivaje en la falla, observado en la superficie de fractura. Sin embargo, la reducción de ductilidad podrá manifestarse por un incremento en la fractura intergranular o una disminución aparente en la cantidad de flujo plástico a macroescala^(30,50), observando algunas veces un realce plástico local.

- Factores que afectan el HSC.

- Concentración de hidrógeno
- Nivel de esfuerzos
- Composición del metal
- Proceso de fabricación

3.10. FUNDAMENTOS DE LAS SOLUCIONES AL ATAQUE POR HIDRÓGENO EN LOS ACEROS.

Los mecanismos propuestos para explicar LTHA, y para algunas extensiones HTHA, se presentan sintetizadas en la figura 17. Independientemente de los mecanismos que operan, una grieta se iniciará asistida por hidrógeno cuando $\sigma_T^H \geq \sigma_C^H$, el cual corresponde un valor crítico C_K de la cantidad de hidrógeno C_H que está atrapado en un defecto preexistente⁽⁶⁰⁾.

Parámetros

Los parámetros importantes que actúan tanto en C_H como C_K se presentan en la figura 18⁽⁶⁰⁾. Los parámetros que actúan en C_K son de 3 tipos:

- Defectos
- Microestructura
- Propiedades mecánicas

Estos grupos se inter-relacionan y podrían afectarse por la composición química y tratamientos termomecánicos. En el grupo de defectos existen subgrupos y son de acuerdo a los diferentes tipos de defectos que atraparán hidrógeno, cada uno de esos defectos tendrá un valor de C_K que es dependiente de uno o más parámetros del defecto listado en la figura 18. Por ejemplo la distribución y densidad afectarán los átomos intersticiales, sustitucionales o segregados. De igual manera, C_H dependerá de los parámetros que actúan en C_K , pero también de otros parámetros tales como el tiempo y la actividad de hidrógeno externo. La temperatura y los esfuerzos (aplicados o residuales) afectarán tanto a C_H como C_K .

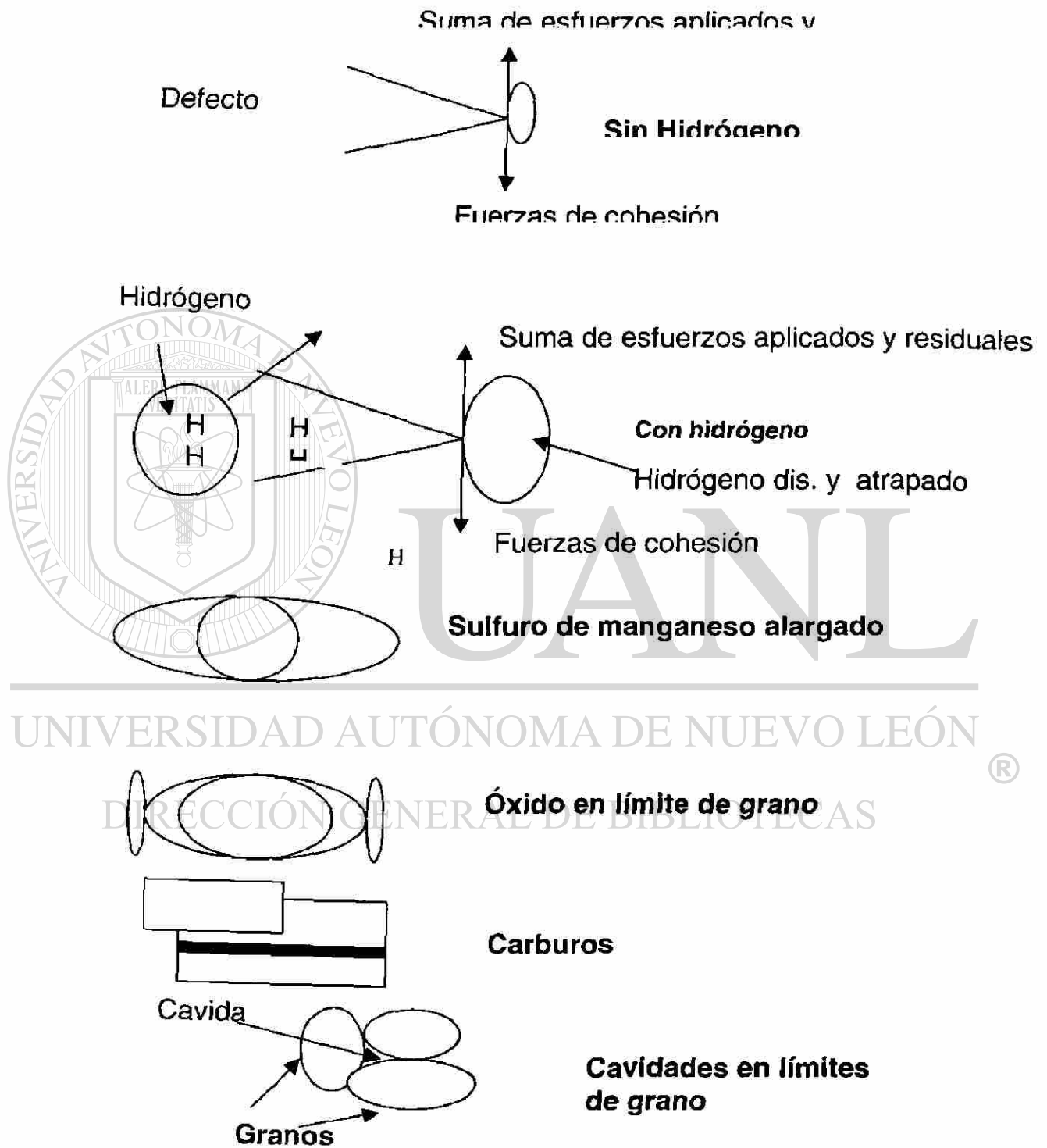


Figura 18.- a) Efecto del hidrógeno en defectos. B) Ejemplos de defectos.

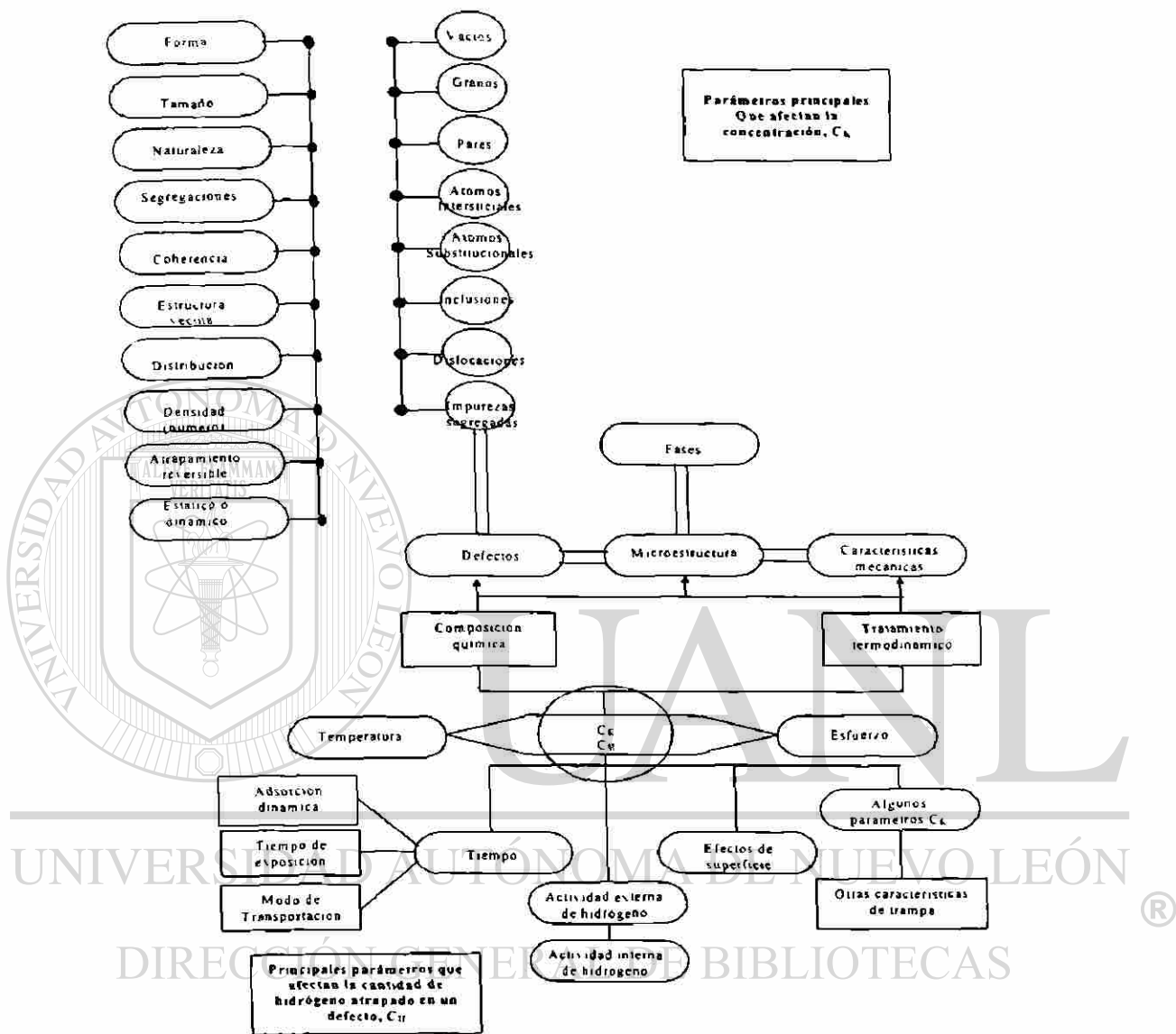


Figura 19.- Parámetros para el grupo de defectos que atraparán Hidrógeno.

Soluciones basadas en disminuir la cantidad de hidrógeno atrapado en los aceros.

Las soluciones basadas en efectos de superficie, se clasifican en dos grupos. (Figura 20).

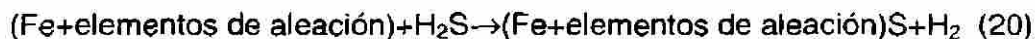
- Depositación directa de un sólido en la superficie en contacto con hidrógeno.
 - Productos de corrosión que actúan como barreras para la entrada del hidrógeno.

El primer tipo de solución involucra recubrir el acero con un sólido (metálico o no metálico) que disminuya la difusividad de hidrógeno. En el caso de un sustrato férrico, los mejores candidatos son aquellos que bajan la difusividad y solubilidad para el hidrógeno.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Otra alternativa es crear trampas superficiales para el hidrógeno, tales como las trampas atómicas (por ejemplo la implantación de iones de titanio)⁽⁶¹⁾. Otra solución es el aluminizado, el cual es una fuerte trampa para el hidrógeno mediante formación de huecos de Kirkendall⁽⁶²⁾.

Cuando el hidrógeno está involucrado con productos de corrosión, éstos subsecuentemente actúan como barreras para el hidrógeno. Un caso típico es el ambiente de H₂S, el cual reacciona como:



Una solución aquí es adicionar cobre al material, ya que los sulfuros ricos en cobre (Cu_2S) son impermeables al hidrógeno. También, con la adición de elementos nobles como plata, oro o platino al acero^(63, 64), podría resultar en el enriquecimiento de las primeras capas, disminuyendo la velocidad de corrosión, así como la difusividad del hidrógeno. La deformación de la superficie por granallado genera esfuerzos compresivos, los cuales reducen la difusividad y la permeabilidad⁽⁶⁵⁾.

La ventaja de los recubrimientos y aleaciones superficiales es que las características del acero no se alteran.

Las desventajas incluyen:

- La solución es principalmente limitada a problemas de hidrógeno, no son para fabricación del acero (por segregación de grietas) o fabricación de piezas (soldadas).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- Estas soluciones podrían ser temporales, las aleaciones superficiales pueden dañarse por raspaduras, golpes, etc⁽⁶¹⁾.
- El hidrógeno puede introducirse por tratamientos superficiales (problemas de cadmio electrodepositado).
- Las soluciones son adicionar elementos externos al acero, los cuales pueden alterar sus propiedades.

-

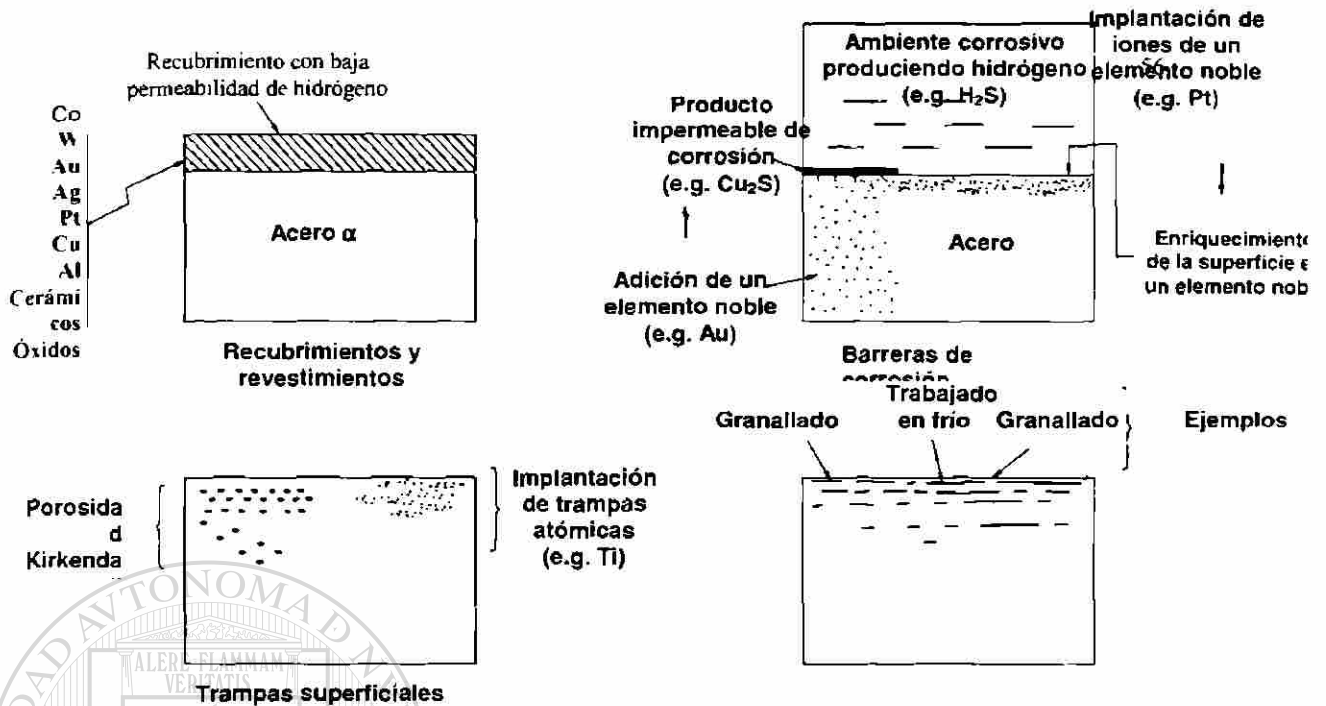


Figura 20.- Efectos de la superficie

- La eficiencia de la barrera puede estar sujeta a muchas variables⁽⁶⁴⁾.

- Los tratamientos superficiales deben realizarse cuidadosamente para no introducir heterogeneidades (Ejemplo muescas, celda galvánica, esfuerzos, etc.), ver figura 20.

Soluciones basadas en disminución de la actividad externa del hidrógeno.

Estas soluciones involucran el uso de inhibidores y/o elementos que reducirán la actividad del hidrógeno en el ambiente. Los ambientes que contienen hidrógeno pueden ser líquidos o gases. Las fases gaseosas podrían consistir de hidrógeno puro o de un gas conteniendo moléculas de hidrógeno como H₂S y agua. En el hidrógeno puro gaseoso se ha demostrado que el oxígeno es un inhibidor efectivo para la absorción del hidrógeno^(66, 67); por esto, con el 0.7% en vol. de O₂, se observa que elimina el crecimiento de grieta en hidrógeno o vapor de agua, debido a la absorción preferencial de oxígeno en la grieta formando una barrera de óxido.

En medios líquidos los inhibidores actuarán en la reacción de recombinación de H⁺ (e.d. facilitando la recombinación de H⁺ como moléculas de H₂ que pueden burbujear hacia fuera) o prevendrán la formación de las especies H⁺ de los compuestos del ambiente. La tabla 1 de algunos ejemplos de inhibidores⁽⁶⁸⁻⁷⁶⁾.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los contaminantes (poisons) de recombinación de hidrógeno también actúan como inhibidores, dependiendo del ambiente en el que actúen⁽⁷⁷⁾. Por inhibición de la recombinación de hidrógeno (2H→H₂) algunos elementos (arsénico, selenio, telurio, azufre, estaño, mercurio, plomo y bismuto), promueven la entrada de hidrógeno al acero, por lo que están estrictamente prohibidos utilizarse en ambientes que contienen iones H⁺. Sin embargo, estos mismos elementos también actúan como catalizador de disociación de hidrógeno, inhibición de la reacción reversible H₂→2H, de esta forma, tales elementos en la superficie del acero pueden actuar

como inhibidores (reduciendo la velocidad de producción de átomos de hidrógeno), cuando el ambiente es hidrógeno gaseoso⁽⁷⁷⁾.

Ventajas:

- ◆ Los inhibidores no son caros y son fáciles de usar

Desventajas:

- ◆ La adición de un inhibidor podría traer nuevos problemas, por ejemplo problemas de corrosión cuando se utiliza etilamina⁽⁷¹⁾.
- ◆ En muchos casos, los inhibidores funcionan sólo en ataque por hidrógeno a baja temperatura (LTHA).

Soluciones basadas en disminuir la actividad del hidrógeno interno.

Desgasificación en estado sólido es un problema de difusión. Los parámetros importantes incluyen el tamaño de la pieza de acero a desgasificar, tiempo y temperatura de operación y la posibilidad de ciclos de desgasificación (tiempos de permanencia, velocidades de calentamiento y enfriamiento). La desgasificación solamente necesita llevarse a cabo hasta bajar la concentración crítica de hidrógeno correspondiente a los esfuerzos residuales o a las condiciones de esfuerzos aplicados en servicio. Por ejemplo, los esfuerzos aplicados bajo los cuales no existe falla, se incrementan con la disminución de contenido de hidrógeno. Este concepto se presenta en la figura 21, donde la desgasificación debe ser menos de C_3 .

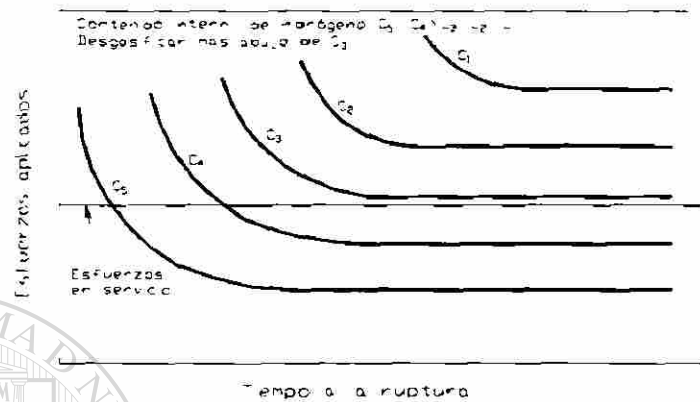


Figura 21.- Niveles de desgasificación para niveles de esfuerzos aplicados en servicio

En un acero dado se presentan diferentes zonas segregadas, dependiendo de la composición química y el proceso de fabricación. Estas zonas son ricas en carbono, manganeso y molibdeno, los cuales disminuyen las temperaturas Ac_1 y Ac_3 . Estas regiones son altamente sensitivas para retrasar fallas debido a su microestructura (martensita-bainita). La presencia de inclusiones (como MnS), y los esfuerzos residuales, pueden ser zonas adecuadas para producir problemas de "ojos de pescado" (hojuelas) y segregación de grietas. Estos problemas pueden ser confinados en soldaduras, de tal forma que se puede definir si el daño es agrietamiento pro hidrógeno bajo esfuerzos, o se generó durante el proceso de fabricación ya sea del acero o del producto. Una opción de tratamiento de desgasificación, es eliminando el hidrógeno de éstas regiones. Dependiendo de la temperatura, un número de escenarios podría desarrollar:

- La temperatura de desgasificación es tal que, la matriz y las zonas segregadas son hierro α ; en este caso, la difusividad es alta y la solubilidad baja.
- La temperatura de desgasificación es tal que, la matriz es hierro α , mientras que las zonas segregadas son hierro γ . En este caso, el hidrógeno de la matriz, cerca de la superficie, se eliminará en forma de gas, pero el hidrógeno en la matriz cerca de las zonas segregadas, podría penetrar a ella.
- Tanto la matriz como las zonas segregadas son hierro γ . En este caso, el hidrógeno saldrá de la matriz y de las zonas segregadas, pero muy lentamente.

Soluciones basadas en incrementar la concentración crítica para la iniciación de la grieta o propagación.

Los parámetros que afectan la concentración crítica, C_K de un defecto dado, están relacionados directamente por el defecto en sí o por su ambiente (microestructura, características mecánicas).

Inclusiones

Los parámetros importantes actuando en la concentración crítica de inclusiones y partículas incluyen forma, tamaño, segregación, coherencia, estructura vecina, distribución, densidad y reversibilidad de atrapamiento.

- La forma de una inclusión o partícula es un factor importante en el problema de HIC en aceros en ambiente amargo. La forma influenciará el desarrollo de la presión final de hidrógeno en la interface⁽¹⁰⁰⁾, el sistema de esfuerzos que la rodea^(101, 102) y la difusión del hidrógeno a través de la partícula⁽¹⁰³⁾. Todos los datos disponibles indican los efectos adversos de las formas elongadas:

La presión es mayor⁽¹⁰⁰⁾ y tiene más esfuerzos de tensión^(101, 102). Por esto, se prefiere la forma esférica. La forma esférica puede obtenerse por:

Adición de calcio o tierras raras (figura 22)

Reducción del tamaño de inclusiones

Tratamientos termomecánicos apropiados.

- **Tamaño.**

La reducción del tamaño de inclusiones de MnS puede llevarse a cabo por diferentes métodos. Uno de ellos consiste en reducir el contenido de azufre, debajo de 0.002% de S, las inclusiones de MnS son muy pequeñas y mucho menos elongadas.

Una inclusión ya sea de óxido o de sulfuro de manganeso, así como una partícula grande de Fe_3C , será dañino siempre que no sea redondo, debido a la gran probabilidad de que esté en una zona de C_K alta en el acero (figura 23).

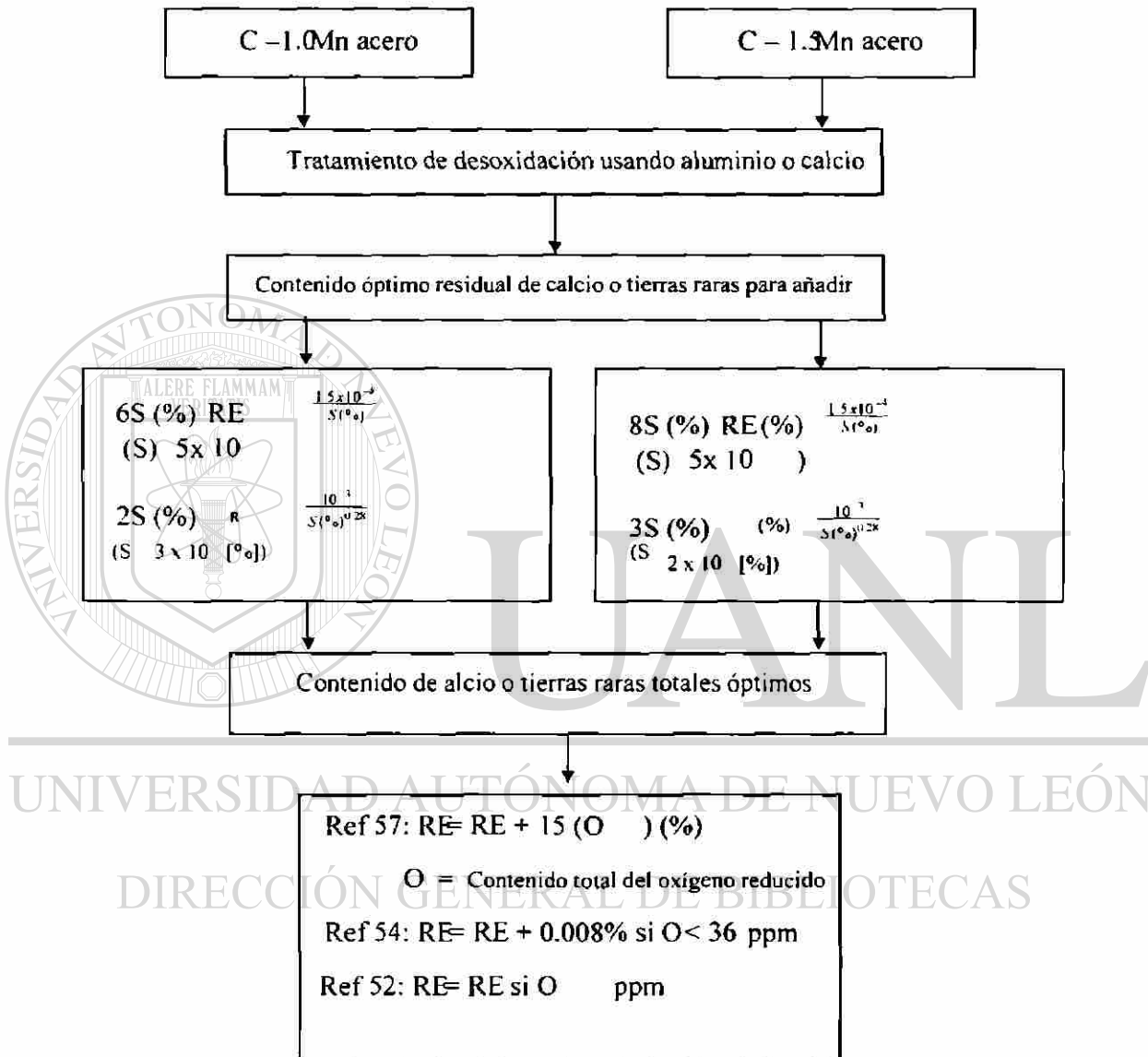


Figura 22 Ejemplo de tratamiento característico de Ca-TR.

Tabla 1 Ejemplos de inhibidores.

Ambiente	Inhibidor	Cantidad	Acción	Ref
0.1 NH ₂ SO ₄	Valero-nitrilo Benzonitrudo Naftonitrudo	0.1 M 10⁻² M 10⁻² M	Disminución de permeabilidad por un factor de 1, 10 y 5, respectivamente	11
Solucion NACE (H ₂ S- agua saturada + 5% NaCl + 0.5 % acido acetico)	Componentes orgánicos del nitrógeno: <ul style="list-style-type: none"> ◆ Imidazolinás sustituidas ◆ Sales de piridio cuaternario ◆ Sales de amonio ◆ Etileno diaminas sustituidas ◆ Aminas alifáticas Compuestos orgánicos de oxígeno	1-100 ppm 1-100 ppm	Adsorción preferencial de los átomos de hidrógeno Disminución de la corrosión por un factor de 100 Disminución de la corrosión por un factor de 10	12
Ambientes amargos	Oxido de fierro esponjoso (Ferrita) Fosfatos y aminas orgánicas	Aspersión en la herramienta de perforación Varios %	Eliminación de H₂S dependiendo de la concentración del mismo 	13 14,15
Agua de Vapor	Sales de amonio cuaternario + compuestos inorgánicos (dicromato de sodio, nitrato de sodio, borato de sodio)	Formación de una película pasiva, ajusta P_H fija y recombina en hidrógeno. Crecimiento de grieta retardada por un factor de 4	16
Solucion de 3% NaCl	Nitrato de sodio Fosfato de sodio Silicato de sodio Clorato de potasio Cromato de potasio	10⁻³ M	17
0 NH ₂ SO ₄	Tiosemicarbacida	10⁻¹ 10⁻⁴ mil/L	Reduce la absorción de hidrógeno por un factor de dos	19
Hidrogeno Gaseoso	Compuesto gaseosos: <ul style="list-style-type: none"> ◆ Etano-etileno Compuestos líquidos: <ul style="list-style-type: none"> ◆ Hidrógeno burbujeado orgánicos orgánicos	5.3-5.5 %	Reduce la permeación del hidrógeno por un factor de 10	19

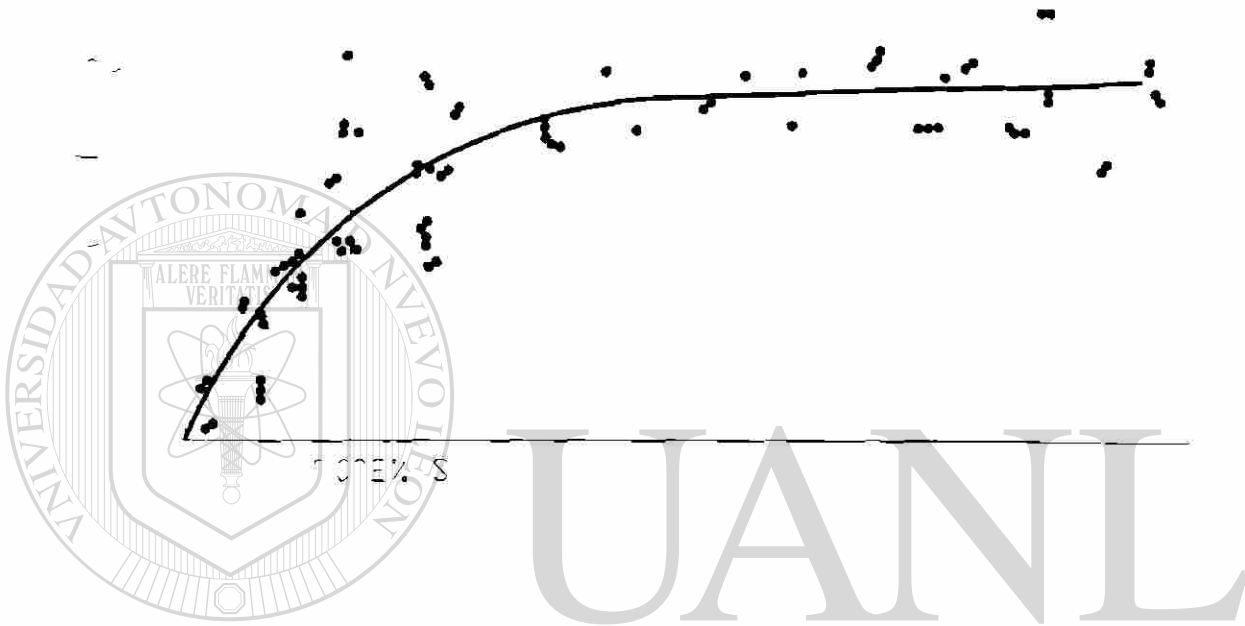


Figura 23.- Influencia del contenido de azufre del acero en forma de MnS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

◆ Densidad.

Las inclusiones tales como sulfuros y óxidos de manganeso son sitios de nucleación de grietas; pero reduciendo su densidad tanto como sea posible, hasta lograr una solución "perfecta". De esta manera, será difícil para las grietas inducidas por hidrógeno, propagar de una inclusión a otra, como en el agrietamiento escalonado. Sin embargo esto se cumple solo para un nivel crítico de densidad de inclusiones abajo del cual no se detecta disminución de la densidad del agrietamiento. Figura 24.

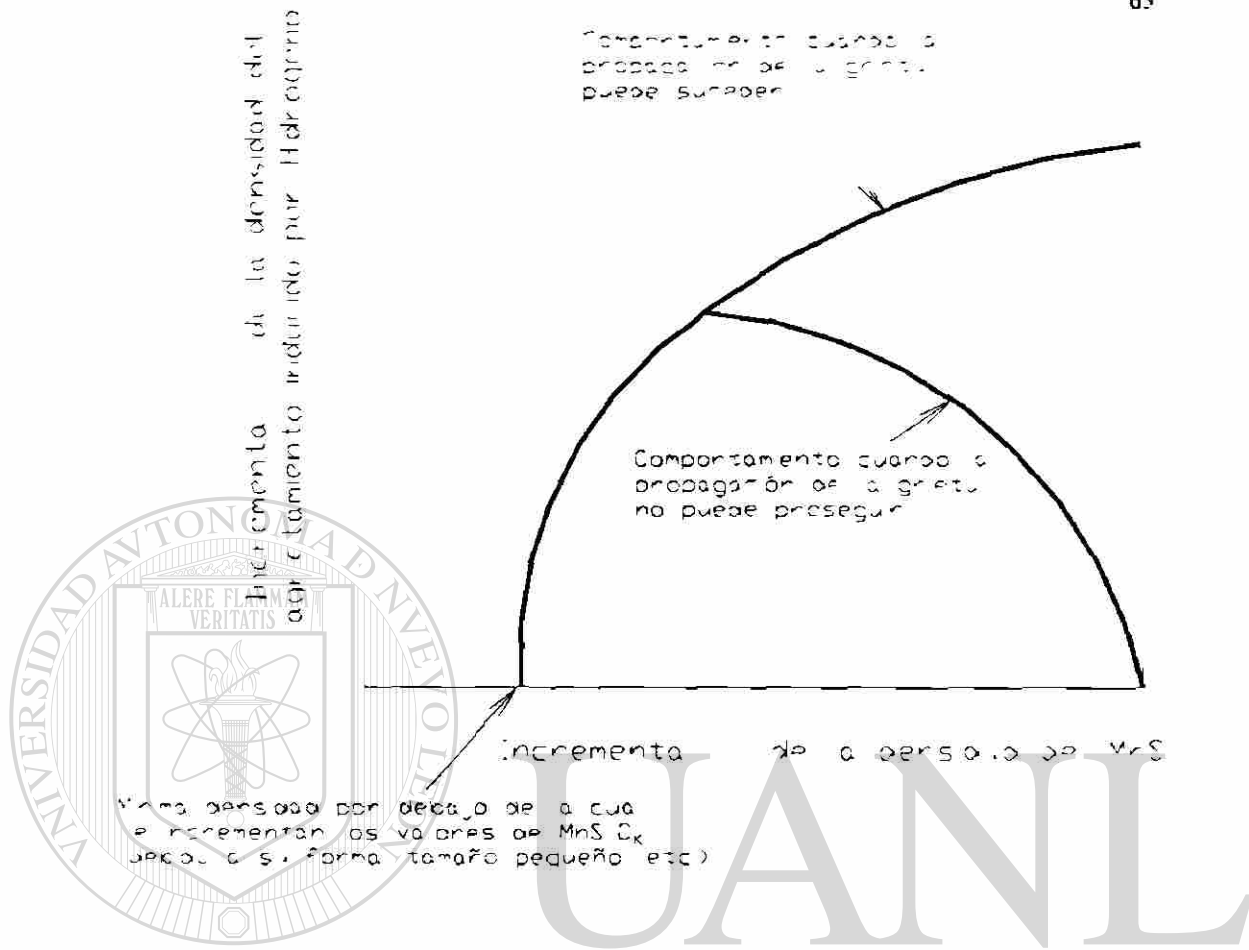


Figura 24.- Relación entre la densidad del HIC y la densidad del MnS

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Distribución

Debe evitarse la distribución heterogénea de inclusiones o partículas que son trampas efectivas de hidrógeno, ya que esto puede generar altas concentraciones locales de hidrógeno y una rápida propagación de grieta.

Granos:

- **Tamaño y Densidad.**

En el caso de los granos, el tamaño y la densidad tienen efecto en el comportamiento del hidrógeno. Un tamaño de grano pequeño genera una alta densidad de granos. Dado que los límites de grano son trampas de hidrógeno, cuando se disminuye el tamaño de grano, se incrementa la superficie de los límites de granos, i.e. la densidad de trampas de hidrógeno.

- **Segregación.**

La segregación, es causada por impurezas, que pueden, preferentemente, acumularse a los límites de grano, y disminuir la resistencia cohesiva. Una disminución en la resistencia cohesiva del límite de grano, resultará en una disminución del valor de C_k , esto es favorecerá el agrietamiento intergranular por hidrógeno (con o sin aplicación de esfuerzos).

Microestructura

La microestructura del acero es la principal variable que afecta el comportamiento de la difusión de hidrógeno a través de él, además de inclusiones y defectos de red, el tipo de fase juega un papel primordial, como se muestra en la figura 25.

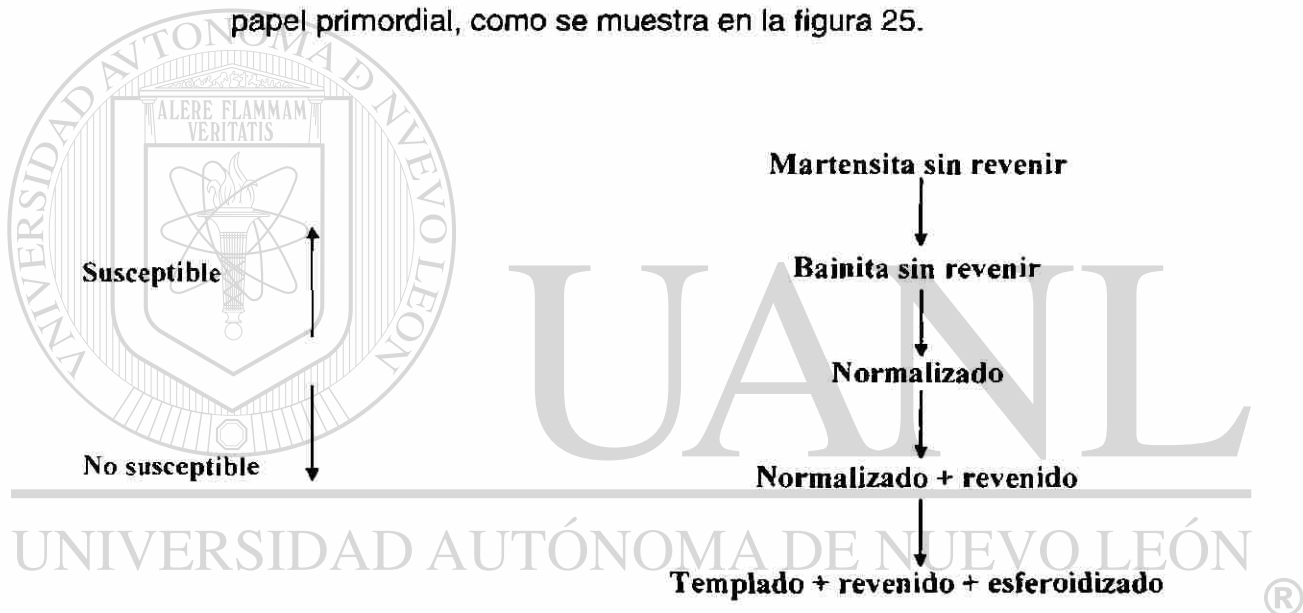


Figura 25.- Relación de susceptibilidad al daño por hidrógeno, dependiendo del tipo de tratamiento térmico y microestructura.

3.11 OBTENCIÓN DE ACEROS RESISTENTES AL HIC⁽³⁾.

El mecanismo de agrietamiento por hidrógeno en tuberías de conducción de gas amargo de alta y baja resistencia consiste en la descomposición del H_2S al tener contacto con la superficie del acero, generando hidrógeno atómico, el cual difunde a través del acero y se convierte en hidrógeno molecular; los sitios preferenciales para llevar a cabo este mecanismo son

discontinuidades tales como inclusiones de sulfuro de manganeso alargadas o zonas segregadas, formando zonas de presión alta, lo cual deforma el material.

El ultimo paso es la vinculación entre grietas en forma escalonada a causa de la alta presión existente en estas zonas.

Día a día, los tecnólogos y científicos en materiales estudian la forma de desarrollar nuevas tecnologías, para la obtención de aceros resistentes al HIC. Una de las características más importantes con la que un acero debe de cumplir para ser resistente al HIC es el de la limpieza, es decir que no debe de contener compuestos no metálicos (inclusiones) en su interior, tales como óxidos y sulfuros, principalmente de manganeso.

Las inclusiones de sulfuro de manganeso juegan un papel muy importante en la susceptibilidad de los aceros al HIC, éstas pueden presentarse en forma alargada, como se explicó anteriormente, siendo sitios preferenciales para atrapar el hidrógeno atómico. Sin embargo, las inclusiones de sulfuro de manganeso no son dañinas para el material si se encuentran globulizadas (esféricas), por lo que los fabricantes de estos aceros tratan en lo más posible de obtener aceros libres de inclusiones o, si contiene algunas, que estén globulizadas.

Para lograr que las inclusiones de sulfuro de manganeso se encuentren globulizadas, la fabricación del acero se lleva a cabo en hornos eléctricos y con adiciones de calcio, en forma de carburo. Así mismo, se controla la solidificación del metal para evitar segregaciones (acumulación de un producto en alguna zona específica de la pieza) de fases frágiles, las cuales son sitios de atrapamiento de hidrógeno.

3.12. EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE LOS ACEROS AL HIC.

Para determinar si un acero en particular es susceptible o no al HIC, se realizan una serie de análisis y ensayos en laboratorio. Estos ensayos son la caracterización completa del material mediante análisis químico, metalográfico, ensayo de dureza y ensayo de tensión, posteriormente se lleva a cabo una evaluación específica para medir la susceptibilidad del acero al HIC, mediante una la norma NACE TM-0284-87.

Se realizan análisis metalográficos antes del ensayo de HIC para evaluar el nivel de inclusiones, globulización de inclusiones de sulfuro de manganeso y microestructura, así como análisis químico y ensayos mecánicos a cada una de las muestras.

Los cupones son expuestos bajo las siguientes condiciones:

pH de la solución: 4.8 - 5.2

Temperatura: 24°C ± 2

Tiempo de exposición: 96 hrs.

Concentración de H₂S: 2500 - 3000 ppm

Presión: ambiente

La medición de grietas se realiza en los planos transversales de la dirección de laminado, para obtener los índices de susceptibilidad al agrietamiento, longitudinal y transversal de acuerdo a las ecuaciones:

Índice de sencibilidad al agrietamiento (CSR) = $\Sigma a \cdot b / (w \cdot t) \times 100$

Índice de agrietamiento longitudinal (CLR) = $\Sigma a / w \times 100$

Índice de agrietamiento por transversal (CTR) = $\Sigma b / t \times 100$

Donde:

a = Longitud de la grieta
 b = Espesor de la grieta
 w = Ancho de la muestra
 t = Largo de la muestra

3.13. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE MEDICIÓN DEL FLUJO Y PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.

Monitoreo de Flujo de Hidrógeno

El flujo de hidrógeno tiene tres componentes:

- Producción de hidrógeno
- Eficiencia de la carga
- Difusión vs temperatura y microestructura

Existen dos tipos de monitoreo de hidrógeno:

Monitoreo Cualitativo Determinar la severidad del medio por la identificación de cambios en condiciones de operación.

Monitoreo Cuantitativo Determinar la severidad del ambiente, influencia de las condiciones de operación, del sistema y de los tratamientos químicos en el mismo, y por ende, la severidad el agrietamiento.

Métodos de Monitoreo de Flujo de Hidrógeno

Métodos Intrusivos La probeta penetra en la pared del equipo y el elemento de monitoreo debe estar en contacto con el medio. Se utilizan probetas tipo “dedo”. El flujo se mide sobre la base del aumento de presión de la probeta insertada, la superficie expuesta y el volumen interno de la probeta.

Métodos No Intrusivos Utilizan una celda externa para monitorear la velocidad de salida de hidrógeno de la superficie externa de la pared del recipiente o tubería.

Tipos de Probetas No Intrusivas:

- Celdas Patch o Barnacle
- Placas Delgadas con medidores de presión
- Zonas soldadas equipadas con medidores de presión
- Celdas electroquímicas para estado sólido

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.14. MECÁNICA DE FRACTURA.

Una de las técnicas utilizadas para la evaluación de fracturas por hidrógeno, es la mecánica de fractura. Esta técnica proporciona una gran cantidad de datos, que son de utilidad para las aplicaciones reales, siendo, entre otras: Mecanismo de fractura y crecimiento de grieta, dinámica y arresto de grieta, tenacidad de fractura en el plano de esfuerzos, fractura elástica plástica, propagación de grieta por fatiga, resistencia de fractura de materiales, tolerancia de daño y límite de seguridad, determinación del factor de intensidad de esfuerzos, entre otros.

Una grieta en una estructura⁽¹¹⁹⁾

Considere una estructura en la cual se ha desarrollado una grieta. Debido a la aplicación de cargas repetidas, o debido a la combinación de cargas y ataques de corrosión ambientales, la grieta crecerá a medida que avanza el tiempo. La grieta se alargará y crecerá la concentración de esfuerzos inducidos por esto. Esto implica, que la velocidad de crecimiento de la grieta, se incrementa con el tiempo. La propagación de la grieta en función del tiempo, puede representarse por la curva de la figura 26a. Debido a la presencia de la grieta, la resistencia de la estructura disminuye. La resistencia residual de la estructura disminuye progresivamente a medida que se incrementa el tamaño de la grieta, como se presenta en el diagrama de la figura 26b.

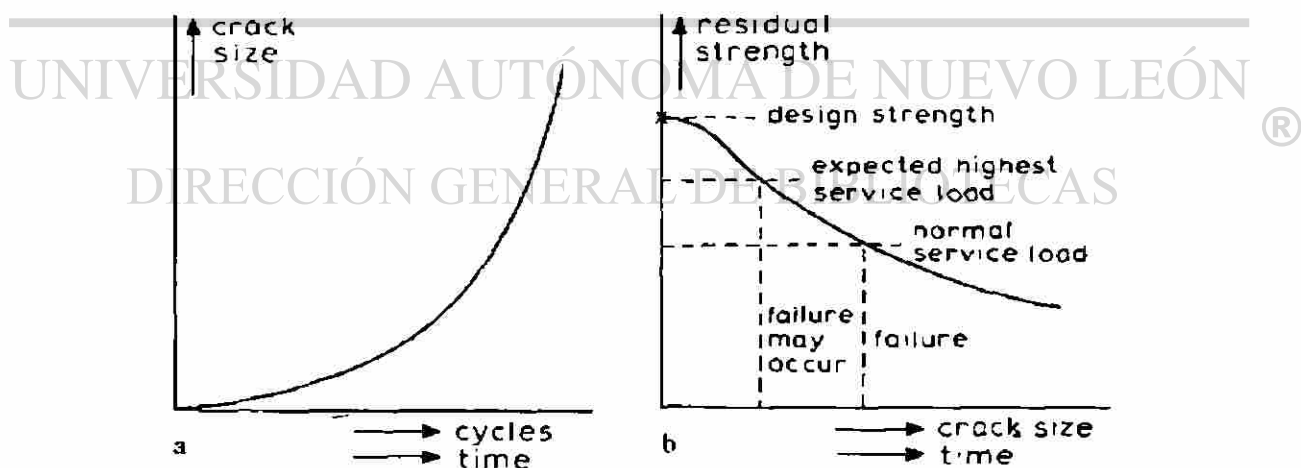


Figura 26.- a).- Curva de crecimiento de grieta; b).- Curva de resistencia residual.

Después de cierto tiempo, la resistencia residual he disminuido a tal grado, que la estructura es susceptible a provocar un accidente con cierto nivel de cargas altas. Si tales cargas no aparecen, la grieta seguirá creciendo, hasta que la resistencia residual es tan baja, que la fractura ocurre a cargas normales de operación. Muchas estructuras son diseñadas con un nivel de esfuerzos de carga suficientemente alto para iniciar grietas, particularmente cuando existen defectos en la estructura como ralladuras, marcas de herramienta o esfuerzos residuales. El diseñador tiene que anticipar esta posibilidad de agrietamiento, y consecuentemente tiene que aceptar un cierto riesgo a que la estructura fallará, lo que implica que la estructura tendrá un tiempo de vida límite; por supuesto que la probabilidad de falla debe estar en un valor lo aceptablemente bajo durante el tiempo que este en servicio. Con el propósito de aumentar la seguridad, debe de predecirse la velocidad de crecimiento de la grieta, y que tan rápido disminuirá la resistencia residual. Estas predicciones, y los métodos de realizarlas son los objetivos de la mecánica de fractura.

Con respecto a la figura 26, la mecánica de fractura debe de ser capaz de contestar las preguntas siguientes:

- DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
- ¿Cuáles son los esfuerzos residuales en función del tamaño de grieta?
 - ¿Cuál es el tamaño de grieta crítico?
 - ¿Cuánto tiempo se lleva una grieta en crecer hasta su tamaño crítico?
 - ¿Cuál es el tamaño permisible de un defecto pre-existente, al momento de que la estructura inicia su servicio?
 - ¿Con qué frecuencia debe inspeccionarse la estructura, para detectar grietas?

La mecánica de fractura responde satisfactoriamente estas preguntas. Como se muestra en la figura 27, se involucran varias disciplinas en el procedimiento del diseño de mecánica de fractura.

La mecánica aplicada provee el campo de esfuerzos de la grieta, así como las deformaciones elásticas y plásticas en las zonas cercanas a la grieta. Las predicciones pueden hacerse con resistencia a la fractura, y pueden verificarse experimentalmente. La ciencia de los materiales contempla los procesos de fractura en la escala atómica y dislocaciones. Para una mejor comprensión de estos procesos, se deben obtener los criterios que gobiernan el crecimiento y la fractura. Estos criterios son utilizados para predecir el comportamiento de una grieta en un campo de esfuerzo-deformación dado. Un entendimiento del proceso de la mecánica de fractura, también puede proveer de los parámetros importantes del material, para la resistencia a la fractura.

Con el propósito de obtener un uso satisfactorio de la mecánica de fractura en aplicaciones de ingeniería, es esencial tener un conocimiento total del campo de especialidades marcado en la figura 27.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

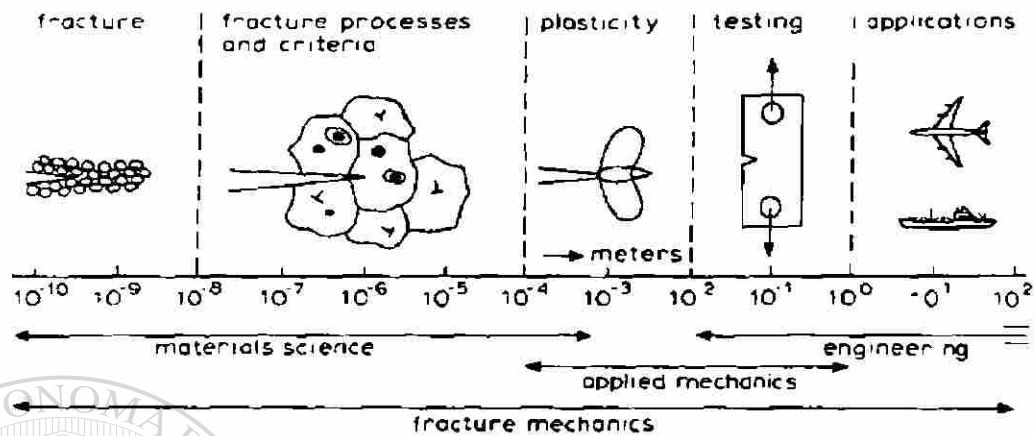


Figura 27.- Los campos de acción de la mecánica de fractura.

Tipos de esfuerzos para diferentes grietas.

Una grieta en un sólido puede realizarse por tres diferentes modos de aplicación de esfuerzos, como se ilustra en la figura 28. Los esfuerzos normales pueden darse en el modo "abierto" o modo I de carga. Los desplazamientos de las superficies de las grietas son perpendiculares al plano de la misma. En el modo II se caracteriza por que los desplazamientos de las superficies de las grietas están en el plano de la misma, y son perpendiculares a la dirección del frente de la grieta. En el modo "tearing" o modo III es causado por un esfuerzo de corte fuera del plano. El desplazamiento de las superficies de las grietas son en el plano de la misma, y paralelos a la dirección de la esquina de la grieta.

La superposición de estos tres modos describe el caso general de carga. El modo I es técnicamente el más importante.

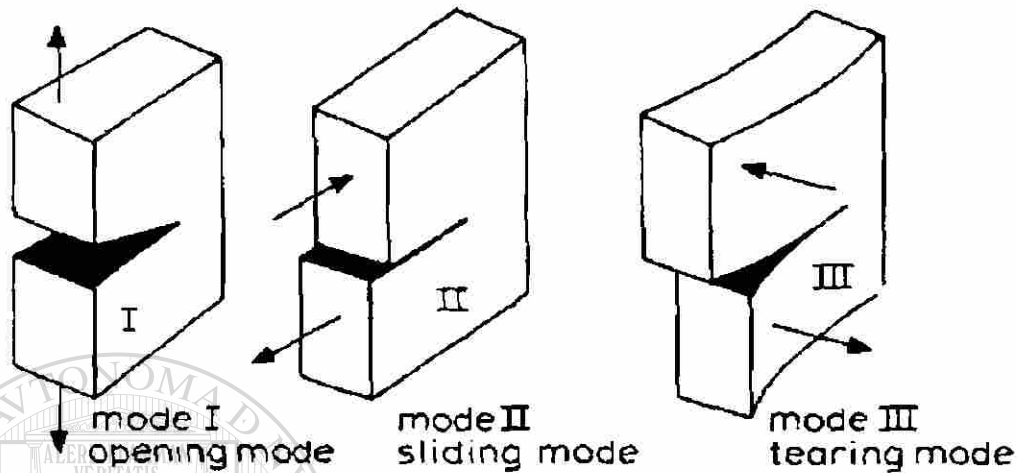


Figura 28.- Los tres modos de carga.

Los esfuerzos elásticos en el modo I pueden calcularse de varias formas. Considérese una grieta de un tamaño arbitrario a , en un cuerpo de tamaño y forma arbitrarios, cargado por un modo arbitrario I. En las coordenadas del sistema de la figura 29, los esfuerzos del plano de las grietas siempre se expresan como:

$$\sigma_{ij} = [K_I/\sqrt{(2\pi r)}]f_{ij}(\theta) \quad (21)$$

donde σ_{ij} son los esfuerzos que actúan en un elemento $dx dy$ del material a una distancia r desde el extremo la grieta y a un ángulo θ del plano de la grieta, y $f_{ij}(\theta)$ se conocen como las funciones de θ . El factor K_I está aun sin determinar, ya que el cuerpo y la carga son arbitrarios; sin embargo, al conocer el campo de esfuerzos del extremo de la grieta, se conocerá K_I . Dado que K_I describe todos los esfuerzos del extremo de la grieta, es un parámetro importante, llamado el factor de intensidad de esfuerzos. El subíndice I indica

el modo I. Una solución similar se obtiene para los otros métodos con los factores de intensidad de esfuerzos K_{II} y K_{III} , pero con diferentes funciones θ .

Si la ecuación 21 aplica para un cuerpo arbitrario, entonces también aplica para una placa infinita sujeta a tensión uniforme, con una grieta central $2a$. Aún que el tamaño de la grieta puede ser llamada a , la convención estándar es definir una grieta con un extremo como a , y una grieta con dos extremos, es $2a$; por lo que todas las ecuaciones siguientes se basarán en esta convención.

Aplicando lo ecuación 21 se puede apreciar que los términos de la ecuación tienen unidades de esfuerzo; naturalmente, las funciones de θ son adimensionales y, de esta manera $K/\sqrt{(2\pi r)}$ debe tener las unidades de esfuerzo, o K_I debe tener las unidades de esfuerzos por la raíz cuadrada de una longitud. El único esfuerzo definido en el problema son los esfuerzos remotos σ , y la única longitud definida en el problema es a . Consecuentemente, el factor de intensidad de esfuerzos es:

$$K_I = \beta \sigma \sqrt{a} \quad (22)$$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El análisis dimensional no cuenta para factores adimensionales, y de esta manera el factor adimensional β tiene que incluirse en la ecuación 22. pero $\beta = \sqrt{\pi}$, por lo que de esta manera:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (23)$$

El inicio de las grietas puede ser por varias formas y pueden iniciar y crecer a bajos esfuerzos, como en la corrosión bajo esfuerzos. Un ambiente de metal líquido puede causar agrietamiento en esfuerzos cercanos a cero; y un ambiente corrosivo, que normalmente no ataca al metal, puede causar

agrietamiento bajo la asistencia de esfuerzos mecánicos. Muchas teorías han tratado de explicar la corrosión bajo esfuerzos, pero aún este mecanismo está lejos de ser comprendido por completo en particular, el papel de los esfuerzos mecánicos es difícil de comprender. Se antoja inconcebible que una teoría sencilla, aplique para diferentes mecanismos, que operan en diferentes condiciones y para diferentes materiales. Con este punto de vista, el mecanismo de corrosión bajo esfuerzos está limitado, en la mecánica de fractura, como un mecanismo de agrietamiento. En muchos materiales, las grietas de la corrosión bajo esfuerzos, son intergranulares, las cuales pueden deberse a las diferencias de potencial entre el límite de grano y el interior del mismo, como resultado de una segregación de soluto. Alternativamente, podría atribuirse a la presencia de partículas de segundas fases precipitadas en los límites de grano.

En la figura 30 se muestra la apariencia típica de una superficie de fractura de corrosión bajo esfuerzos. La figura 31 muestra dos superficies de fractura, de diferentes medios agresivos. Esta figura es un poco engañosa, ya que sugiere que el medio corrosivo determina las características de las caras de los granos, siendo que durante la corrosión bajo esfuerzos, ni las caras de los granos, ni los precipitados de segundas fases en los límites de grano son severamente afectados; sin embargo, en un medio de agua con sal, genera que las caras de los granos sean más planas, además que penetra a través de los límites de grano. Por esto, las observaciones no pueden ser generalizadas. Las diferencias en las caras de los granos generalmente se detectan en la misma superficie de fractura.

Esta opinión es concurrente con el ambiente de hidrógeno que se produce durante la corrosión y en algunos casos puede ser causa de corrosión bajo esfuerzos. La presencia de hidrógeno en los aceros puede causar agrietamiento, aún durante su procesamiento. El hidrógeno también puede causar agrietamiento en aceros de alta resistencia después de un periodo

considerable de carga sustancial (fatiga estática). Este agrietamiento inducido por hidrógeno puede ocurrir cuando el material tiene solo algunas ppm del gas, y no se detectan pérdidas de propiedades de tensión a corto plazo. El pequeño átomo de hidrógeno puede difundir muy rápidamente y concentrarse en regiones de altos esfuerzos triaxiales, es decir, en la región frontal de la grieta. La concentración de hidrógeno también puede causar altos esfuerzos que ayudan a la propagación de la grieta. El agrietamiento por hidrógeno generalmente es intergranular, similar al de la corrosión bajo esfuerzos.

Gracias a las técnicas de la mecánica de fractura, es posible de terminar los factores de intensidad de esfuerzos, en medios agresivos, como por ejemplo $K_{I,SSC}$.

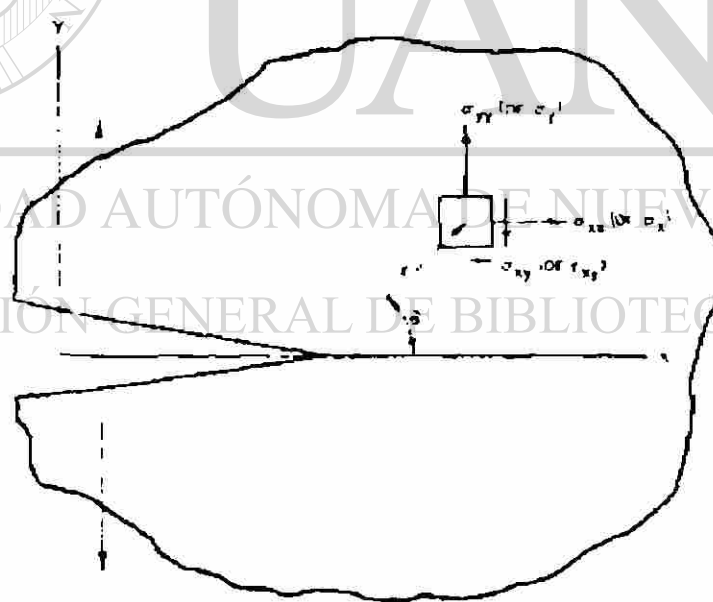


Figura 29.- Esfuerzos en una fractura sobre un cuerpo arbitrario.



Figura 30.- Superficie de fractura intergranular por corrosión bajo esfuerzos, en una aleación de Aluminio 7079 (Cortesía de Van Leeuwen).

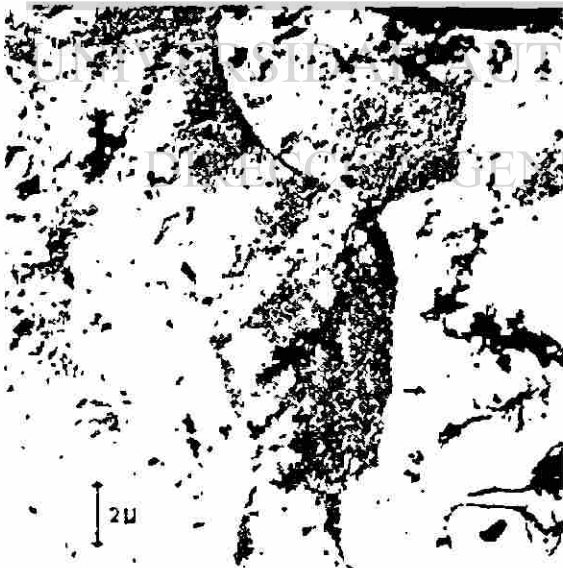


Figura 31.- Corrosión bajo esfuerzos de una aleación de aluminio 7079 en agua con sal (izquierda) y en aire húmedo (derecha) (Cortesía de Hartman).

3.15. INVESTIGACIONES REALIZADAS.

Dado que el tema de la permeación de hidrógeno es relativamente nuevo, se han presentado pocos trabajos al respecto.

Por orden cronológico, a partir de 1980, uno de los primeros reportes sobre la permeación de hidrógeno, fue la de Ikeda⁽¹²¹⁾ y colaboradores, en donde presentan la influencia de las condiciones metalúrgicas y ambientales, en el HIC de tuberías de acero. Ellos utilizaron aceros al carbono con contenidos de 0.05, 0.10 y 0.15% C. Realizaron el ensayo de HIC de acuerdo al estándar NACE TM 0284.

Reportan que midieron C_0 mediante un método de inmersión de las probetas en la solución, y encapsulaban el hidrógeno en glicerina durante 72 horas a 45°C, posteriormente evaluaban la muestra mediante ultrasonido para verificar la existencia del HIC.

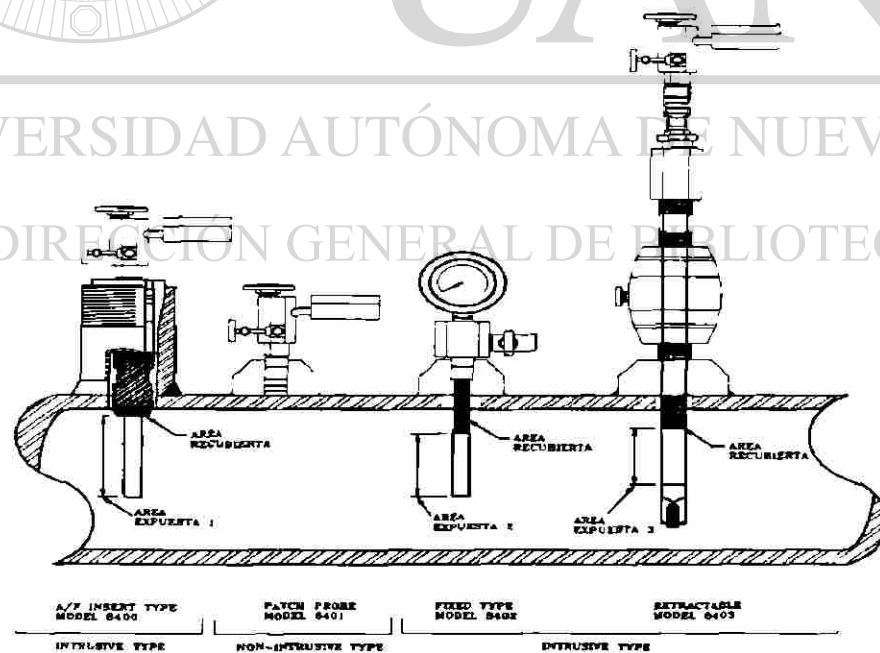


Figura 32.- Técnicas de Monitoreo Intrusivas y No Intrusivas

En este trabajo se indica que la adición de Cu por arriba del 1.0% en peso es efectivo en la prevención de hidrógeno a valores de pH relativamente altos, indicando que el efecto es crítico a pH superiores a 4.0. Así mismo, indican que la adición de Co de más del 1.0% en peso, o Co mas Cu, es efectivo en la reducción de absorción de hidrógeno a pH bajo. El efecto es crítico a pH de 3.0 a 3.5 en solución estándar de NACE. Explican este comportamiento por la formación de una película protectora de Cu y/o Co durante el proceso de corrosión.

En cuanto a otros elementos aleantes, el Se, Te y algunos otros de este tipo generan que el acero absorba más hidrógeno que en aceros convencionales a las mismas velocidades de corrosión.

Yoshino y sus colaboradores⁽¹²²⁾ presentaron un trabajo en 1983, en donde reporte la influencia metalúrgica en la absorción de hidrógeno en aceros que se encuentran en contacto con un ambiente de H₂S.

Este autor reporta que realizó la medida de hidrógeno absorbido, mediante inmersión de las probetas, previamente ensayadas, en una bureta con mercurio para medir el hidrógeno absorbido. Indicó que la captación de hidrógeno por los aceros que se corroen en soluciones ácidas de H₂S, varía significativamente con la microestructura y la composición química. Estos cambios están muy relacionados con los procesos de endurecimiento por precipitación de segundas fases, es decir, que la captación de hidrógeno fue beneficiada por la precipitación de los carburos Mo₂C y (Fe,Cr)₇C₃. La precipitación de estas fases genera sitios de atrapamiento de hidrógeno en la interfase del carburo, y se incrementa la cantidad absorbida de éste. El carburo (Fe,Cr)₇C₃ mostró una mayor energía de enlace con el hidrógeno, que el carburo Mo₂C. El contenido de hidrógeno captado se incrementa con el

contenido de Cr hasta un nivel de cerca del 17% en donde no mostró un cambio significativo.

En 1991 Hay⁽¹²³⁾ reportó un trabajo sobre la correlación de los medios de ensayo de HIC en laboratorio con medios de gas amargo en campo utilizando medidas de permeación de hidrógeno en aceros al carbono con pequeñas adiciones de Cu, Ni y Cr, utilizando soluciones de H₂S y CO₂.

El método utilizado fue con carga galvonostática en solución de ácido sulfúrico con pH de 2, con densidad de corriente de carga entre 0.13 y 13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. El método para calcular los parámetros de difusión se basaron en la corriente de permeación transitoria a tiempos de exposición cortos (t_1, t_2) de acuerdo a la fórmula:

$$I(t_1)/I(t_2) = (t_2/t_1)^{0.5} \exp(-L/(4d) * (1/t_1 - 1/t_2)) \quad (24)$$

De sus estudios observó que la concentración superficial de átomos de hidrógeno que difunden se incrementa durante los primeros días del arranque de la líneas y que al pasar el tiempo eventualmente se reduce este valor.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para la determinación de los parámetros de difusión, el estándar ASTM G148⁽¹²⁵⁾ también indica un tipo de cálculo en función del tiempo (t_{lag}), al cual $J(t)/J_{ss} = 0.63$, el tiempo de inflexión (t_b) o el método de la pendiente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$D_{eff} = L^2/(6t_{lag}) \quad (25)$$

$$D_{eff} = L^2/(15.3t_b) \quad (26)$$

En 1994 se reportaron trabajos de la aplicación de sensores para monitoreo de hidrógeno en aceros, específicamente, Morris y sus colaboradores⁽¹²⁶⁾ utilizaron dos sensores amperométricos y un sensor potenciométrico para este monitoreo en aceros en contacto solución saturada de H₂S a temperatura ambiente. Ambos sensores tuvieron respuesta al hidrógeno en el acero.

El coeficiente de difusión aparente, en el caso en que se utilizaron los sensores amperométricos, fue de $(0.53 \pm 0.034) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ a temperatura ambiente y se mostró independiente de la concentración de hidrógeno. En el caso de los sensores potenciométricos el coeficiente de difusión aparente fue de $(0.32 \pm 0.08) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Además, observaron el efecto del pH en el coeficiente de difusión efectiva, obteniendo los resultados de la Tabla 2.

Tabla 2.- Dependencia del coeficiente de difusión aparente (D_{app}) con el pH de la solución corrosiva⁽¹²⁵⁾

pH de la solución	D_{app} ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)
1.1	0.45
2.8	0.32
2.8	0.39
3.5	0.33
4.3	0.19
5.3	0.16
5.4	0.23

En el mismo año de 1994 se publicó un trabajo en donde se indica la necesidad de recubrir las muestras que se someterán al ensayo de permeación de hidrógeno, con pintura de paladio. Este trabajo lo publicó Manolatos y sus colaboradores⁽¹²⁷⁾, en donde realizaron experimentación de los parámetros de difusión de hidrógeno en hierro. Ellos mostraron que la oxidación del hidrógeno ocurre más fácilmente en una superficie de paladio que en la del hierro, dado que se lleva cabo más rápido y completa, además, la superficie del hierro se pasiva y genera que el hidrógeno se recombina para formar moléculas y éstas no serán detectadas por los sensores electroquímicos. Concluyeron que el paladio es indispensable para realizar pruebas de flujo de hidrógeno.

Abayarathna y colaboradores⁽¹²⁸⁾ reportaron un trabajo en donde exponen un panorama general de las técnicas para medir y monitorear la permeación de hidrógeno. En este trabajo mencionan las técnicas de medición del flujo de hidrógeno por diferencial de presión, mediante probetas del tipo intrusivo, como se muestra en la figura 32, así como de probetas no intrusivas para la aplicación de técnicas electroquímicas.

En este trabajo se concluye que las técnicas de permeación y monitoreo de flujo de hidrógeno incluyen medidas tanto de los diferenciales de presión debido a la acumulación de hidrógeno molecular o mediante corriente eléctrica requerida para oxidar átomos de hidrógeno dentro de una celda electroquímica sellada; además indican que el monitoreo de hidrógeno, no solo permite medir la susceptibilidad de un material a dañarse por hidrógeno, sino que además muestra un indicativo indirecto de la evaluación de corrosión interna.

Las lecturas que se obtienen en estas técnicas no son directas, por lo que es necesario realizar la conversión a flujo de hidrógeno. Concluyen que las técnicas no intrusivas presentan mayores ventajas, ya que no se daña

mecánicamente el equipo y es posible realizar medidas en múltiples lugares del dispositivo a evaluar.

Hay y colaboradores⁽¹²⁹⁾ reportan la aplicación de la permeación de hidrógeno en la evaluación de la integridad de tuberías y recipientes a presión de refinerías, en donde se indican los parámetros de difusión así como la relación con una evaluación visual para determinar la concentración crítica de hidrógeno, como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3.- Determinación de la concentración crítica para iniciación de daño por hidrógeno a 25°C, según Hay y colaboradores⁽¹²⁹⁾

Muestra	Densidad de corriente de oxidación $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	D $\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	D promedio $\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	C^H_o $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$	Mostró ampollas?	$(C^H_o)_{th}$
A-1	4.91	16.3	22.1	1.1	Algunas	<1.1
A-2	4.25	27.4	22.1	1.0	Una muy pequeña	<1.0
A-3	3.06	22.6	22.1	0.7	Ninguna	>0.7
A-4	4.01	33.8	22.1	0.9	Algunas	<0.9
B-1	5.52	50.5	35.3	0.8	Una pequeña	<0.8
B-2	4.66	35.3	35.3	0.7	Algunas muy pequeñas	<0.7
B-3	4.12	24.2	35.3	0.6	Ninguna	>0.6
B-4	3.33	27.8	35.3	0.5	Algunas muy pequeñas	<0.5

En 1997, Kane⁽⁴⁾ y colaboradores utilizaron el método de Devanathan para medir la permeación de hidrógeno mediante técnicas electroquímicas de acuerdo a la norma ASTM G148. En su trabajo reportan los parámetros de difusión de hidrógeno a través de un acero al carbono; así mismo, realizaron las primeras pruebas en campo mediante técnicas electroquímicas del estado sólido.

En este trabajo midieron el flujo de hidrógeno en estado estable, J_{ss} , y el coeficiente de difusión de hidrógeno en el acero, D_{eff} , para posteriormente determinar un perfil de concentración a través de la pared de acero. Los valores reportados por Kane fueron:

$$J_{ss} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ moles/cm}^2/\text{día}$$

$$D_{eff} = 2.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

Los valores variaron entre el día y la noche, esto por efecto de las fluctuaciones en la temperatura, ver figura 33.

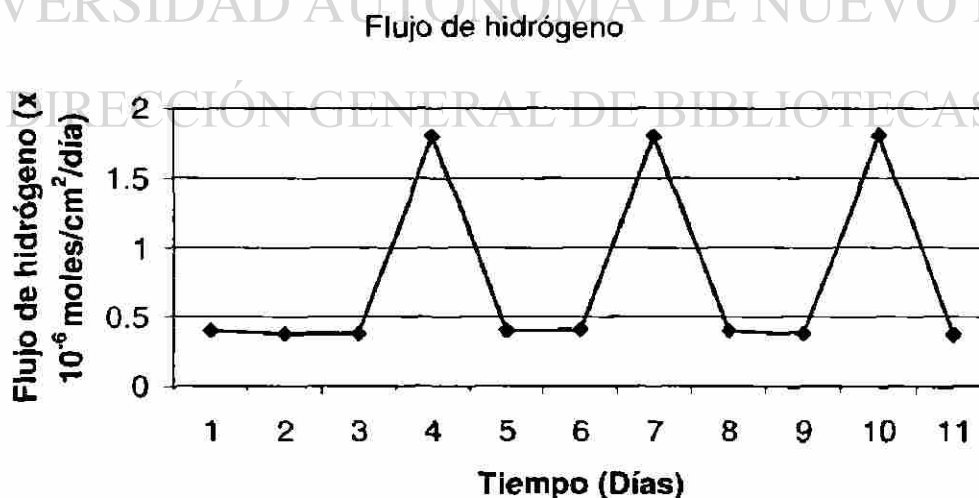


Figura 33.- Comportamiento del flujo de hidrógeno en el experimento de Kane.

En la parte de campo analizaron una torre etanizadora, reportando excelentes resultados. Kane encontró que el flujo de hidrógeno en campo, varía por la formación de una capa protectora de óxido, la cual pasiva el material. También realizó pruebas a gran escala de HIC en donde detectó diferencias significativas entre el ensayo tradicional y el llevado a cabo en este nuevo reactor.

Boellinghausy colaboradores⁽¹²⁴⁾, realizaron investigación acerca de la permeación de hidrógeno en un acero inoxidable martensítico de bajo carbono expuesto a salmuera conteniendo H₂S. El método utilizado fue el de Devanathan con un electrolito de acuerdo al estándar NACE TM 0177-96 saturado con H₂S a varios niveles y otra serie de experimentos con carga catódica. El material utilizado fue un acero con 0.025%C, 13.3%Cr, 3.85%Ni, 0.96%Mo, 0.01%Cu y 0.24%Si. Reportaron un coeficiente de difusión de acuerdo al tratamiento térmico aplicado al material, como se presenta en la tabla 4.

Tabla 4.- Coeficientes de difusión promedio del acero 13%Cr tratado a temperaturas elevadas⁽¹²⁴⁾.

Temperatura (°C)	50	70	400	500	600	650	700
D (mm ² /s)	1.39 x 10 ⁻⁵	4.08 x 10 ⁻⁵	1.8 x 10 ⁻³	3.1 x 10 ⁻³	4.8 x 10 ⁻³	5.7 x 10 ⁻³	7.1 x 10 ⁻³

En 1999 Yépez y colaboradores⁽¹³⁰⁾ reportaron un trabajo en donde utilizan una nueva celda para medir la permeación de hidrógeno, a ésta celda le nombraron celda de combustible (fuel cell) tanto con electrolito sólido como líquido.

La celda de combustible con electrolito líquido se construyó con $1\text{mg}/\text{cm}^2$ de electrodo poroso de paladio (cátodo), recubierto con un tubo plástico en uno de sus extremos, el cual se llenó con una solución saturada de bicarbonato de sodio (electrolito) en el otro extremo, la celda se unió con tubo de acero al carbono L-80 (ánodo). La celda de combustible con electrolito sólido se realizó con una membrana polimérica de ácido sulfónico perfluorinado el cual colocaron entre una placa de acero al carbono L-80 como ánodo y un electrodo poroso con un contenido de platino de $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$.

Al final concluyeron que este tipo de celda da resultados positivos, y en especial la de electrolito sólido se aplica para monitoreo en campo.

En 1999, Yamakawa et al.⁽¹³¹⁾ reportaron los resultados de la experimentación realizada para medir la influencia del KCN en los parámetros de difusión de hidrógeno en aceros al carbono. En sus experimentos, no detectaron captación de hidrógeno en ausencia de KCN, sin embargo, arriba de 0.6% de KCN detectaron la captación de hidrógeno, correspondiente a una disminución en el potencial de corrosión, esto es, que el KCN promueve el rompimiento de la capa pasivante de sulfuro y provoca que el hidrógeno no tenga barrera alguna para penetrar al acero.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

Para el desarrollo experimental, primero se realizaron experimentos preliminares para determinar las condiciones adecuadas a las que se realizarán los experimentos finales, en cuanto a los parámetros electroquímicos se refiere. Para estas pruebas preliminares se optó por utilizar una palca de acero ASTM A36 la cual es común como acero estructural, se caracterizó en cuanto a la composición química, metalografía y pruebas mecánicas.

Después de que los parámetros electroquímicos y las condiciones de la muestra estén determinados, se estudiarán 10 diferentes aceros al carbono, que cumplan con el estándar API (American Petroleum Institute) 5L la cual especifica materiales para tubería de conducción. Se escogieron estos aceros ya que son unos de los que más fallan a causa del daño por hidrógeno. Los grados que se prefieren para el estudio son los X56, X60 y X70 por su gran aplicación en la conducción de hidrocarburos.

Estos aceros se caracterizarán de acuerdo a su composición química, resistencia mecánica y metalografía.

4.2. SUSCEPTIBILIDAD AL HIC

Una de las características importantes a determinar a los aceros por estudiar, es su susceptibilidad al HIC para corroborar si el comportamiento es similar al obtener los resultados de permeación. El ensayo se realizó de acuerdo al estándar NACE TM 0284, bajo las condiciones siguientes:

Volumen específico de solución por superficie unitaria por cupón	12.70 cm ³ /cm ²
pH del agua sintética de mar	8.2
Temperatura del agua sintética de mar	Inicio: 25°C Final: 28°C
Desengrasado de cupones	Acetona
Periodo de purga	
Con flujo de Nitrógeno	500cm ³ /min
Tiempo de purga	1 hora
Periodo de saturación	
Con flujo de H ₂ S	1000cm ³ /min
Tiempo de saturación	1 hora
pH al final de 96 horas de exposición	5.12
Flujo de H ₂ S durante la exposición	100cm ³ /min
Tiempo de exposición	96 horas
Concentración máxima de H ₂ S al final de la prueba	2.367 ppm

4.3. PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

Para medir la permeación de hidrógeno en la etapa preliminar, se llevó a cabo de acuerdo a la metodología propuesta en el estándar ASTM G148 e indica lo siguiente:

Equipo utilizado.

En esta sección se describe el equipo que se utilizó para medir el metal la permeabilidad del hidrógeno en función de una membrana electrodo bipolar en la celda de permeación. Una representación esquemática de la celda y el circuito eléctrico se muestra en la figura 64 y 65. El hidrógeno se genera en un lado de la membrana del metal.

Los átomos de hidrógeno se combinan para formar hidrógeno molecular y escapan como burbujas. Pero al mismo tiempo una parte de éste se disuelve en la membrana metálica y difunde al lado opuesto. En este lado el potencial se mantiene positivo para que el hidrógeno atómico que llegue sea instantáneamente oxidado para generar un circuito eléctrico equivalente. En otras palabras, la corriente es equivalente al flujo de los átomos que salen del lado anódico de la membrana. La corriente es registrada como función del tiempo. Analizando las corrientes de permeación en condiciones límite bien definidas, el coeficiente de difusión D y la solubilidad C_0 del hidrógeno en función de la densidad de corriente.

El equipo puede medir diferencias en densidad de corriente de permeación del orden de $0.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ o menor. Esta técnica electroquímica es muy sensible y también muy confiable. De todos los métodos disponibles para estudiar permeación de hidrógeno, el método electroquímico es el más adecuado, fácil de construir y de rápida respuesta.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

El equipo físico se muestra en las figuras 34 a 41.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



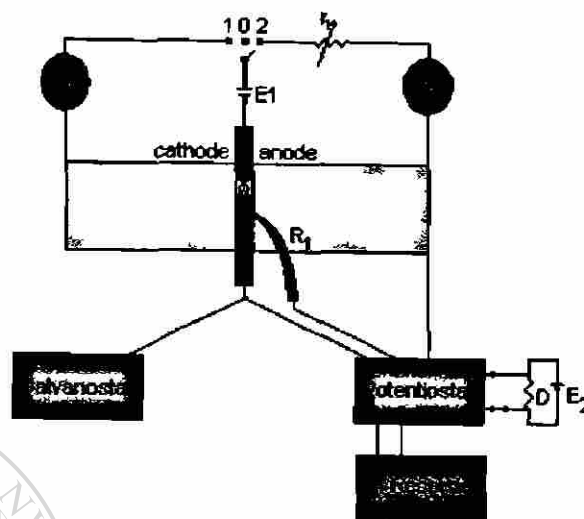
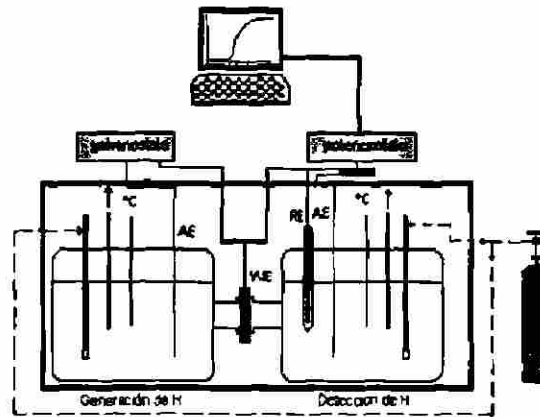


Figura 34.- Diagrama esquemático del circuito experimental. M representa la membrana, cathode representa el lado catódico de la membrana ($X = 0$), y el opuesto anode, es el lado anódico de la membrana ($X = L$). R_1 se refiere al electrodo de referencia conectado a través de un capilar de Luggin.

SISTEMA DE MEDICIÓN DE FLUJO DE HIDROGENO MEDIANTE UNA TECNICA ELECTROQUIMICA EN LABORATORIO



— SISTEMA DE AISLAMIENTO DEL EQUIPO material acrílico 0.5 mm
- - - FLUJO DE GAS
— CONEXIONES ELECTRICAS

Figura 35. Esquema experimental para medición de la permeación de hidrógeno usando la técnica convencional propuesta por Devanathan y Stachurski.^[3]



Figura 36.- Cámara de recubrimiento al alto vacío Denton Vacuum Desk II

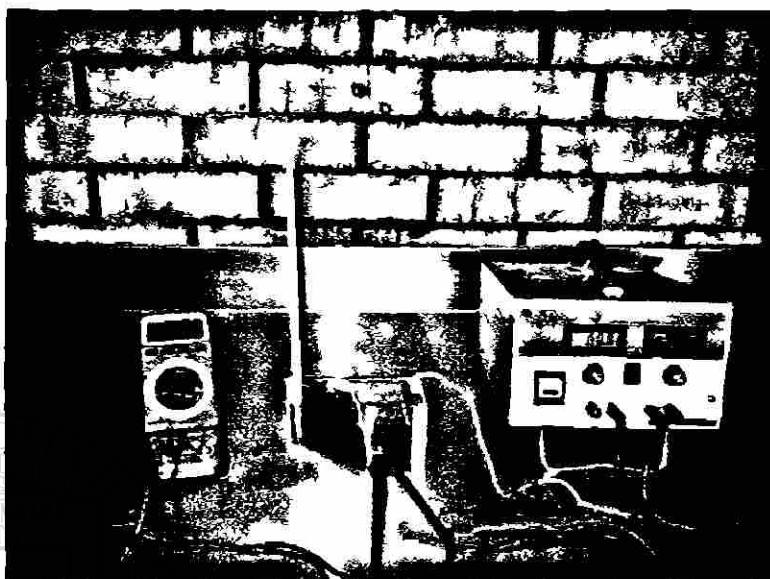


Figura 37. Celda Hull para determinar los parámetros de electrodeposición

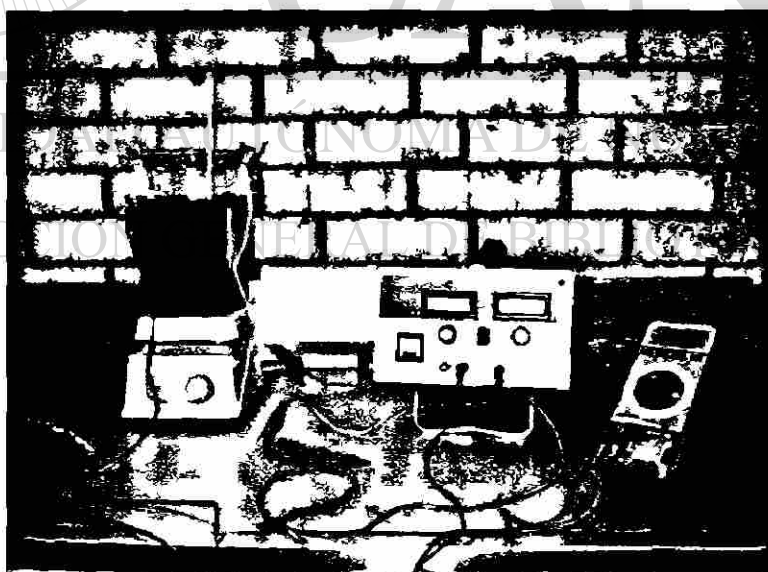


Figura 38.- Técnica de electrodeposición

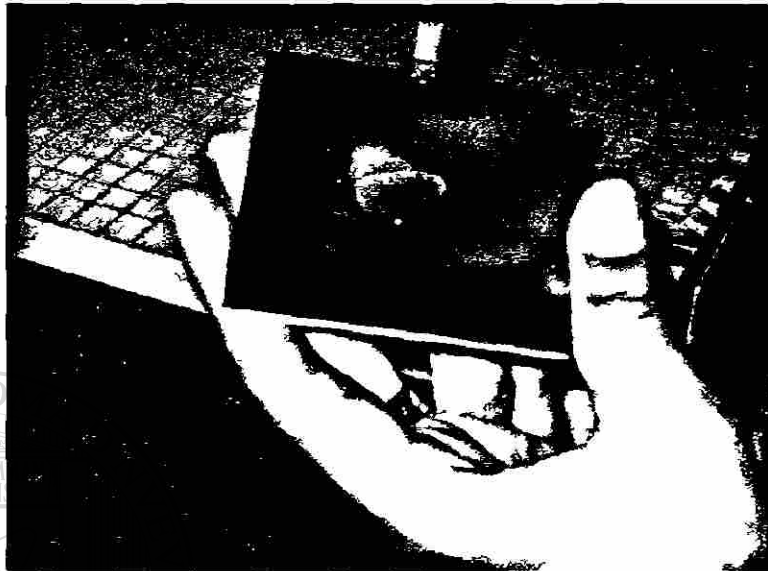


Figura 39.- Aplicación del recubrimiento Pallamerse

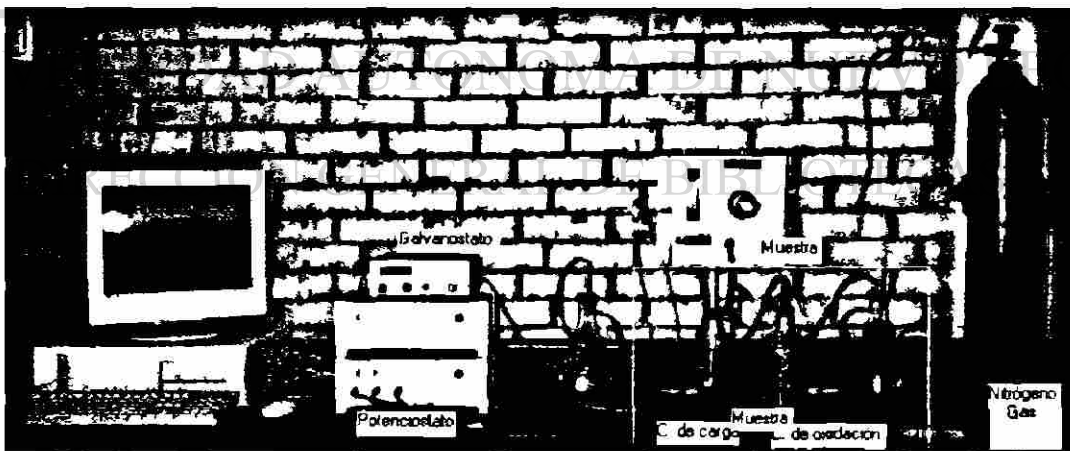


Figura 40.- Sistema de medición de permeación de hidrógeno a través de membranas

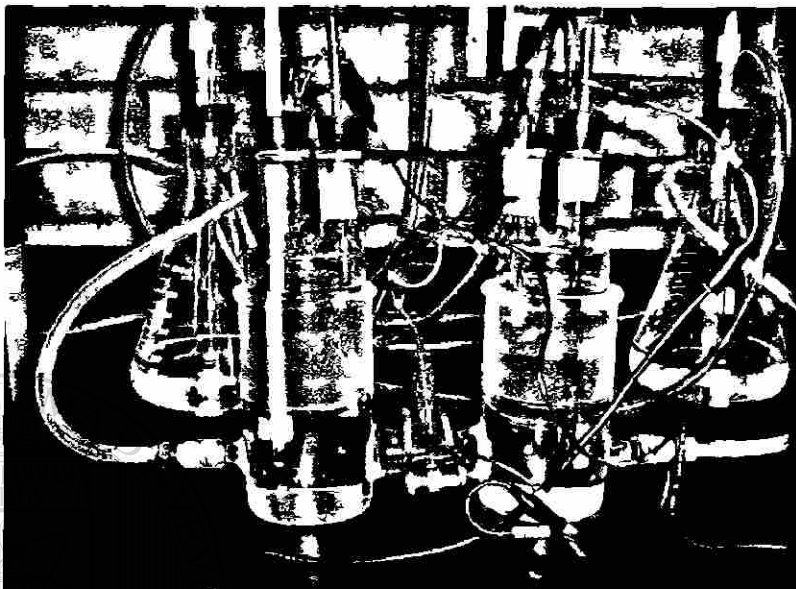


Figura 41.- Celda electroquímica de difusión

Técnica de análisis.

Las mediciones se realizaron de acuerdo a la norma ASTM G148 para medir la permeación de hidrógeno mediante técnicas electroquímicas para metales.

Alcance:

- Esta práctica proporciona el procedimiento para la evaluación de la captación, permeación y transporte de hidrógeno en metales, utilizando una técnica electroquímica, desarrollada por Devanathan y Strachurski. Aunque esta práctica indica solo ensayos en laboratorio, ya se ha utilizado para aplicaciones en campo y planta, por lo que, con las

adecuaciones pertinentes, la práctica puede aplicarse para tales situaciones.

- Esta práctica describe los cálculos de una difusión efectiva de átomos de hidrógeno en un metal y distinguiendo trampas reversibles e irreversibles.
- Esta práctica especifica el método para evaluar la captación de hidrógeno en metales, basado en un flujo en estado estable.

Preparación de la muestra.

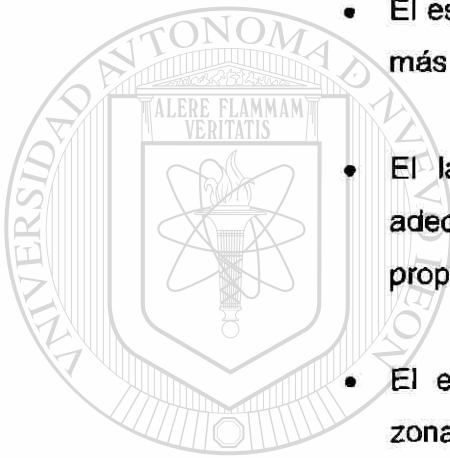
Diseño.- Las muestras pueden ser en forma de placa o tubo. Las dimensiones deben diseñarse suponiendo flujo de hidrógeno unidireccional. Para placas, la relación de radio de contacto con el ambiente/espesor, debe ser lo suficientemente grande para asegurar flujo unidireccional; se recomienda una relación 10:1 o mayor.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Preparación

- La permeación de los átomos de hidrógeno puede ser influenciada por la orientación microestructural, por lo que debe indicarse la forma del material original, así como la orientación y localización de la muestra, relativa al material original.

- La manufactura de las muestras debe ser muy cuidadosa; existen varios métodos de maquinado, incluyendo el de descarga electroquímica (EDM) y los cortes mecánicos.
- Las muestras de placa deben prepararse cuidadosamente al espesor requerido y evitar en lo posible, daños superficiales.
- El espesor de la muestra en el área de interés debe ser lo más uniforme posible, con variaciones máximas de $\pm 5\%$.
- El lado de oxidación de la muestra, debe ser pulida adecuadamente, se recomienda una lija 600 para este propósito.
- El espesor final debe medirse por lo menos en cinco zonas de la región que estará expuesta al ambiente. Las muestras deben ser desengrasadas con solventes no clorados y posteriormente guardarse en un desecador.
- La superficie de salida debe recubrirse con paladio o níquel. Si el recubrimiento de paladio no resiste el paso del hidrógeno, entonces se aplica por ambos lados.
- El paladio aplicado en la cara de carga afecta en algunas ocasiones el flujo de hidrógeno para evitar esto se aplica un ataque de argón y, posteriormente se aplica el recubrimiento mediante salpicado (sputtering).
- El recubrimiento de paladio en la cara de oxidación, puede aumentar la velocidad de oxidación y,



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



consecuentemente afectar la oxidación límite de transporte de los átomos de hidrógeno, hasta potenciales menos positivos que para una muestra sin recubrir.

Aplicación y tipo de recubrimientos.

Se seleccionaron cuatro tipos de recubrimientos para evitar la oxidación del hidrógeno a la salida de la muestra, éstos fueron

1. Níquel electrodepositado
2. Níquel sputtering
3. Paladio sputtering
4. Paladio a partir de una solución $K_2(Pd(NO_2)_2SO_4)$ (compuesto complejo de dinitrosulfato de paladio II), Pallamarse

Aplicación del recubrimiento de Níquel sputtering

La muestra perfectamente limpia se coloca en la cámara de recubrimiento al alto vacío Denton Vacuum Desk II, que tiene ensamblada una tarjeta intercambiable de Ni 99.4 % pureza y 0.1 mm espesor, se hace el vacío y se inicia el sputtering a una corriente de 30 mA durante 5 minutos. Quedando un recubrimiento imperceptible a la vista.

Aplicación del recubrimiento de Paladio sputtering

La muestra perfectamente limpia se coloca en la cámara de recubrimiento al alto vacío Denton Vacuum Desk II, que tiene ensamblada una tarjeta intercambiable de Pd de 99% pureza y 0.1mm de espesor, se hace el vacío y se inicia el sputtering a una corriente de 30 mA durante 3 minutos. Quedando un recubrimiento imperceptible a la vista.

Aplicación del recubrimiento de Níquel por electroplating

Se desarrollaron pruebas para determinar el tiempo y distancia al cual debe estar la muestra inmersa en la solución en una celda Hull de 300 ml de capacidad de material de acrílico 0.5 cm de espesor, construida en el laboratorio. Se colocó una placa de níquel perfectamente limpia en un lado de la celda y en la pared angular se colocó la muestra con dimensiones 7.0 x 7.0 x 1.5 mm ambas conectadas a una fuente de poder modelo MSK 20 – 5 M marca Kepco y en un electrolito de $\text{NiSO}_4 + 3\text{CuSO}_4$ grado reactivo. Se hizo pasar una corriente de 0.64 mA/cm^2 durante 3 minutos. Se determinó la distancia a la cual la placa de trabajo deberá estar y se concluye que es a 10 cm de distancia del ánodo.

Resultante de esta experimentación se desarrolla la técnica de electrodeposición de níquel. En un recipiente de 2 litros de capacidad se tiene el electrolito $\text{NiSO}_4 + 3\text{CuSO}_4$ y se calienta hasta 70°C , con agitación constante, se coloca la placa de acero y la placa de níquel en lados opuestos quedando perfectamente cubierta con el electrolito, se conectan a la fuente de poder y se hace circular una corriente 0.64 mA/cm^2 durante 3 minutos, completado el tiempo se enjuaga con agua destilada y se seca perfectamente.

Aplicación del recubrimiento de Paladio en solución.

La muestra perfectamente limpia se debe manejar cuidadosamente por los bordes. Se aplica el recubrimiento de paladio a partir de una solución de $\text{K}_2(\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{SO}_4)$ (compuesto complejo de dinitrosulfato de paladio II), debido a que el recubrimiento es sensible a la luz debe aplicarse en un lugar oscuro. Aplicar gota a gota hasta cubrir el área de prueba (aproximadamente 3 cm^2). Esperar 60 segundos. Desechar la solución sobrante y aplicar por segunda ocasión el recubrimiento con la misma técnica. Esperar 60 segundos. Desechar el sobrante, enjuagar

con agua destilada y secar inmediatamente para evitar oxidación. Evitar que se manche la otra cara de la muestra. La superficie recubierta se mostrará oscura pero uniforme, en caso de que aparezcan, manchas, puntos negros ó que se tome de múltiples colores, resanar e iniciar nuevamente la aplicación del recubrimiento. Manejar cuidadosamente por los extremos de la muestra.

Solución utilizada.

- El medio utilizado en la celda de carga debe ser de una pureza adecuada para el propósito buscado.
 - El medio utilizado en la celda de oxidación debe ser preparada con reactivos grado analítico y utilizar agua destilada o desionizada de suficiente pureza para evitar contaminaciones.
-
- La temperatura de la solución debe medirse y registrarse continuamente, ya que la variación de ésta tiene efectos sobre los valores de permeación de hidrógeno. No existen variaciones en la permeación, solamente cuando la temperatura se mantiene con una variación de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.
 - La solución recomendada para aceros al carbono es NaOH en concentración desde 0.1M a 1M en la celda de oxidación con un potencial de electrodo fijo en +300mV (SCE).
 - No existe una recomendación específica de la solución para la celda de carga, pero una solución de NaOH 0.1M puede utilizarse.

Procedimiento de análisis.

- La muestra debe prepararse con el acabado deseado y medir el espesor.
- Debe medirse el pH de la solución.
- Los electrodos de referencia deben verificarse contra al menos uno, de preferencia dos, electrodos de referencia distintos, y debe estar en una variación de $\pm 5\text{mV}$. La opción de los electrodos de referencia es opcional.
- Los dos compartimientos de la celda deben ser sellados correctamente y realizar las conexiones adecuadas.
- La solución de la celda de oxidación debe ser adicionada a la celda adecuada y purgada vigorosamente con un gas inerte.
- La magnitud de la corriente de oxidación (pasivo) dependerá del sistema, pero los valores menores a $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ se logran rápidamente.
- El tiempo en el cual se agrega el medio a la celda de carga depende de las características del sistemas, pero idealmente, la adición de este medio debe ser después de que la corriente de oxidación a llegado a su estado estable de valor bajo. Si la solución se agrega antes de que la corriente de oxidación llegue al estado estable, no se generará hidrógeno suficiente para existe un flujo adecuado.

- Si la solución debe deaerearse, esto debe realizarse antes de agregarse a la celda de carga y debe continuar durante todo el ensayo.
- Para medidas de permeación de hidrógeno, la corriente de oxidación total (comparando la corriente pasiva y la oxidación del hidrógeno atómico o corriente de permeación) debe ser monitoreada contra el tiempo hasta que llega al estado estable.

- Si existe un daño significativo por corrosión, en la muestra al final del ensayo debe de medirse el espesor final.

Análisis de la corriente al estado estable.

La corriente de permeación del estado estable (J_{ss}), da información de la concentración subsuperficial de átomos de hidrógeno en la superficie de carga y se calcula con la formula siguiente:

$$J_{ss} = (J_{ss}/A)/F = (D_1 C_0)/L \quad (27)$$

Cuando solo importan las trampas reversibles y el transitorio de permeación, puede ser utilizada la primera ley de Fick, entonces la ecuación 36 queda de la forma:

$$J_{ss} = D_{eff} (C_0/L) \quad (28)$$

En algunos sistemas puede observarse un pico en el transitorio y por consecuencia no se aprecia con claridad el estado estable. Esto puede ser debido a la formación de poros

o cambios en el material productos de corrosión en la superficie de carga.

Análisis del transitorio de permeación.

El coeficiente de difusión efectivo puede calcularse basándose en el periodo de tiempo (t_{lag}) al cual $J(t)/J_{ss} = 0.63$, o el tiempo de cambio de pendiente (t_b) también llamado el método de la pendiente. Para el cálculo basado en el periodo de tiempo, se utiliza:

$$D_{eff} = L^2/6t_{lag} = D_1/6t_{lag} \quad (29)$$

La difusividad efectiva basada en el tiempo de cambio de pendiente está dado por:

$$D_{eff} = L^2/15.3t_b = D_1/15.3t_b \quad (30)$$

La difusividad efectiva en el método de la pendiente puede calcularse por la pendiente de la gráfica de $\log([m]J_{ss}-J(t))$ vs $1/t$ la cual es lineal con una pendiente de $L^2 \log(e)/4D$.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los valores de D_{eff} calculados por los dos métodos analíticos o por el método gráfico, deben ser similares, y es aplicable la segunda ley de Fick. La totalidad de los investigadores que reportan resultados con esta técnica, realizaron los cálculos con el método gráfico.

La figura 42 muestra la forma de obtener los datos.

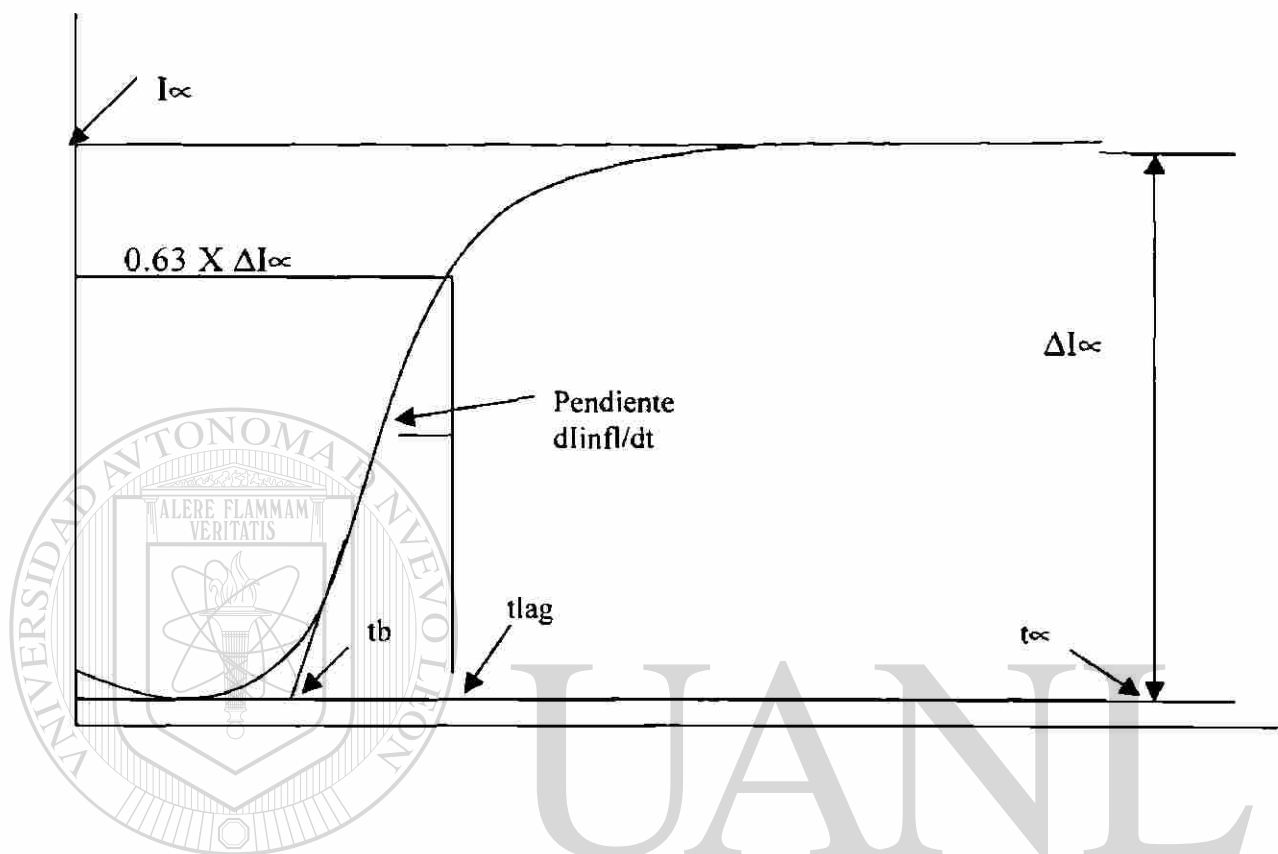


Figura42.- Esquema que muestra los diferentes parámetros a encontrar en el método gráfico. El eje Y representa la densidad de corriente, y el eje X el tiempo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ensayo preliminar.

Las pruebas preliminares se realizaron de acuerdo al diseño de experimentos mostrado en la tabla 5.

Tabla 5.- Condiciones de los ensayos preliminares

PRUEBA	Recubrimiento	Carga catódica (mA)	Espesor (cm)
1	Ni sputtering	1,0	0,154
2		1,0	0,154
3		1,5	0,147
4		1,5	0,166
5		2,0	0,151
6		2,0	0,167
7	Pd sputtering	1,0	0,167
8		1,0	0,170
9		1,5	0,170
10		1,5	0,158
11		2,0	0,163
12		2,0	0,165
13	Ni electroplating	1,0	0,157
14		1,0	0,150
15		1,5	0,152
16		1,5	0,154
17		2,0	0,156
18		2,0	0,163
19	Pallamerse	1,0	0,157
20		1,0	0,139
21		1,5	0,151
22		1,5	0,164
23		2,0	0,156
24		2,0	0,155

Condiciones del ensayo preliminar.

Mediante una celda electroquímica de doble compartimiento, figuras 65 y 71, se coloca la membrana metálica separando las dos celdas, con el recubrimiento del lado de detección de la celda. El área expuesta al electrolito es de 3 cm^2 en ambas superficies de la muestra. La solución de NaOH 0.1 M deaerada con N_2 durante 24 horas y las celdas durante 90 minutos previo al inicio de la prueba. El lado de detección incluye un electrodo auxiliar de grafito de alta pureza y un electrodo de referencia de calomel. El lado anódico de la membrana se mantiene a un potencial constante de 300 mV SCE en potenciostato Gill AC la corriente en el circuito anódico se registra en función del tiempo, alcanzado el valor del estado estable $\approx 1.33 \mu\text{A cm}^{-2}$ o menor en un tiempo aproximado de 1 hora, a partir de este instante el experimento de permeación de hidrógeno a través de membranas metálicas; se aplica una corriente catódica constante de -0.33 mA cm^{-2} , -0.5 mA cm^{-2} y -0.66 mA cm^{-2} para cada recubrimiento. El control se realiza galvanostáticamente en un equipo potenciostato / galvanostato modelo PGS 151 a una temperatura de trabajo que se mantuvo en el rango de $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

Tabla 6.- Condiciones de los ensayos finales.

Experimento	Material	Susceptibilidad al HIC	Espesor (cm)	
1a	X 56	Susceptible	0,154	
1b			0,154	
2a			0,440	
2b			0,144	
3a	X 60		0,154	
3b			0,154	
4a	X 56		0,152	
4b			0,152	
5a	X 60		0,153	
5b			0,153	
6a	X 56		0,143	
6b			0,143	
7a	X 60		0,149	
7b			0,149	
8a	X 56		No susceptible	0,154
8b				0,154
521a		0,155		
521b		0,155		
522a	X 70	0,154		
522b		0,154		

Condiciones de ensayo

Se aplica el recubrimiento de solución de paladio y una carga catódica constante 0.666 mA cm^{-2} .

4.4. MODELACIÓN ESTADÍSTICA

Introducción.

El análisis de regresión múltiple puede verse como una extensión del análisis de regresión normal, el cual involucra solo una variable independiente, solo que en este caso, se considera más de una variable independiente.

Trabajar con más de una variable independiente para un análisis de regresión es mucho más difícil que considerando solo una, esto por las razones siguientes:

Es más difícil escoger el mejor modelo, ya que podrían existir diferentes candidatos.

Es difícil ver gráficamente los modelos propuestos, ya que cuando se consideran más de dos variables es difícil graficar en tres dimensiones o más.

Es más difícil interpretar en aplicaciones reales el modelo obtenido.

Los cálculos son prácticamente imposible de realizarse si no se cuenta con una computadora de alta capacidad.

Modelos de regresión multivariable.

Un ejemplo de un modelo de regresión variable múltiple es un polinomio de segundo o de alto orden. Adicionando términos de alto orden (por ejemplo X^2 o X^3) a un modelo, puede considerarse como equivalente, adicionando nuevas variables independientes. De esta manera si se renombra X como X_1 y X^2 como X_2 , entonces el modelo de segundo orden:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + E \quad (31)$$

Puede escribirse como:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + E \quad (32)$$

Por supuesto, en la regresión polinomial se tiene solamente una variable independiente básica, el resto serían funciones matemáticas simples de esta variable básica. En muchos problemas generales de regresión múltiple, sin embargo el número de variables independientes básicas puede ser de más de una. La forma general de un modelo de regresión para k variables independientes esta dado por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + E \quad (33)$$

Donde $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ son coeficientes de regresión, que deben ser calculados. Las variables independientes X_1, X_2, \dots, X_k , pueden ser variables básicas separadas, o alguna de ellas puede ser función de algunas variables básicas.

Análisis gráfico del problema.

Cuando se está tratando solamente con una variable independiente, el problema puede describirse gráficamente de una manera sencilla, encontrando la curva que mejor se ajusta a los puntos graficados $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_n, Y_n)$, obtenido de n puntos individuales. El resultado será una representación en dos dimensiones. De esta manera, la ecuación de regresión para este problema se define como el patrón descrito por medio de los valores de la distribución de Y cuando X se varía.

Cuando el número k de variables independientes es de dos o más, la dimensión gráfica del problema se incrementa. La ecuación de regresión deja de ser una curva en dos dimensiones en el espacio, para convertirse en una hipersuperficie en el espacio, de $(k+1)$ dimensiones. Obviamente, no será posible representar en una gráfica simple la curva de estos puntos, o la ecuación de regresión cuando se involucran más de dos variables independientes.

Propiedades de la regresión múltiple.

Un modelo de regresión múltiple debe cumplir con varias características básicas, las cuales se enuncian a continuación:

Existencia.- Para cada combinación específica de valores, de las variables independientes básicas X_1, X_2, \dots, X_k , Y es una variable aleatoria con una cierta distribución de probabilidad, con un promedio y varianzas finitas

Independencia.- Las observaciones de Y son estadísticamente independientes una de otra. Como en la regresión lineal simple, esta

característica se dice que se viola cuando se hacen diferentes observaciones de Y en el mismo sujeto.

Linealidad.- El valor promedio de Y para cada combinación específica de X_1, X_2, \dots, X_k , es una función lineal de X_1, X_2, \dots, X_k . Esto es:

$$\mu_{Y|X_1, X_2, \dots, X_k} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k \quad (34)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + E \quad (35)$$

Se dan a continuación algunos comentarios acerca de E:

- La superficie descrita por (35) se llama ecuación de regresión o superficie de respuesta o superficie de regresión.
- Si algunas de las variables independientes son funciones de mayor orden de algunas variables independientes básicas (por ejemplo $X_3 = X_1^2$, $X_5 = X_1 X_2$), la expresión $\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k$ es no lineal en las variables básicas.
- E es la cantidad por la cual cualquier respuesta de la observación individual se desvia de la respuesta de la superficie. De este modo E es el componente de error en el modelo.

Homoscedasticidad.- La varianza de Y es la misma para cualquier combinación fija de X_1, X_2, \dots, X_k . Esto es:

$$\sigma^2_{Y|X_1, X_2, \dots, X_k} = \text{Var}(Y|X_1, X_2, \dots, X_k) \equiv \sigma^2 \quad (36)$$

Esta es la propiedad de homoscedasticidad. Una definición alternativa, pero válida, se basa en la ecuación (36), y es:

$$\sigma^2_{E|X_1, X_2, \dots, X_k} \equiv \sigma^2 \quad (37)$$

Normalidad.- Para cualquier combinación fija de X_1, X_2, \dots, X_k , la variable Y se distribuye normalmente.

Determinación la mejor estimación de la ecuación de regresión múltiple.

Así como en la regresión lineal normal, existen dos métodos básicos para estimar una ecuación de regresión lineal múltiple: el de los mínimos cuadrados y el de la mínima varianza. En la regresión lineal simple se obtiene la misma solución con ambos métodos.

Método de los mínimos cuadrados.

En general, el método de los últimos cuadrados es el mejor para minimizar la suma de cuadrados de las distancias entre las observaciones, y esto se predice por el modelo de ajuste. Si se tiene:

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_1 + \hat{\beta}_2 X_2 + \dots + \hat{\beta}_k X_k \quad (38)$$

Denota un modelo de regresión de ajuste en que la suma de los cuadrados de las desviaciones de los Y -valores observados de los correspondientes valores predichos, utilizando el modelo de regresión fijo, está dado por:

$$\Sigma(Y_i - \hat{Y}_i)^2 = \Sigma(Y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 X_{1i} - \dots - \hat{\beta}_k X_{ki})^2 \quad (39)$$

La solución de los mínimos cuadrados, consiste de los valores $\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2 \dots \hat{\beta}_k$ (llamados los estimados de los mínimos cuadrados), para la cual la sumatoria de la ecuación (35) es mínima. La suma mínima de cuadrados, generalmente se llama suma residual de cuadrados (o equivalentemente, suma del error de cuadrados de la regresión); este concepto se denota como SSE.

Módulo de la mínima varianza.

Como en el caso de la regresión lineal simple el método de la mínima varianza se utiliza para estimar la ecuación lineal múltiple identificada como la superficie mejor fija, la cual utiliza la mínima varianza para estimar los coeficientes buscados.

Coefficiente de correlación múltiple.

El coeficiente de correlación múltiple, denotado como $R_{Y|X_1, X_2, \dots, X_k}$, es una medida de la asociación lineal completa de una variable dependiente Y , con varias variables independientes X_1, X_2, \dots, X_k . Por asociación lineal significa que $R_{Y|X_1, X_2, \dots, X_k}$ mide la fuerza de la asociación entre Y y las mejores combinaciones lineales de las X 's, lo cual es la solución de los mínimos cuadrados $\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_1 + \hat{\beta}_2 X_2 + \dots + \hat{\beta}_k X_k$; y esto es que ninguna otra combinación lineal tendrá una mayor correlación con Y , y $R_{Y|X_1, X_2, \dots, X_k}$ nunca es negativo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de materiales

Tabla 7. Análisis químico de placa ASTM A36 para ensayos preliminares

Grado	Descripción	Composición química(% en peso)											
		C	S	Mn	P	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti
M A-36	PLACA 12.7mm espesor	0.13	0.005	0.73	0.022	0.05	0.03	0.02	<0.010	0.01	<0.010	<0.010	<0.010

El estándar de ASTM A 36 indica que debe tener 36,000 psi de esfuerzo de cedencia mínimo. La composición química no es mandatoria.

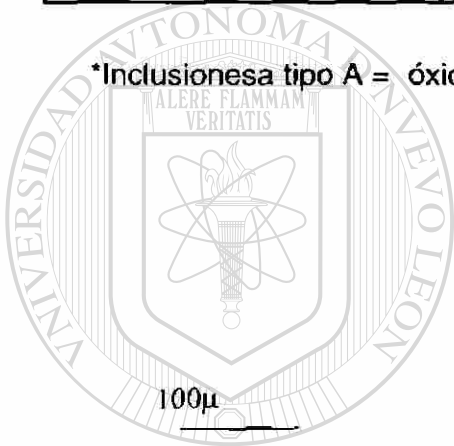
Tabla 8. Propiedades mecánicas de la placa ASTM A36 para ensayos preliminares

Material	Esfuerzo máximo (MPa)	Esfuerzo fluencia (MPa)	Alargamiento * 50.8mm	HRB
ASTM A - 36	390	280	44*	72

Tabla 9. Análisis metalográfico de la placa ASTM A36 para ensayos preliminares

Material	Microestructura	Índice de tamaño de grano ASTM	Severidad de inclusiones*	% inclusiones/area	% globulización
ASTM -36	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	7	A1½d D1½ d	9.8	-

*Inclusiones tipo A = óxidos, Tipo D = sulfuros



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 43.- Nivel de inclusiones de la placa ASTM A36 para ensayos preliminares.100X



Figura 44.- Microestructura de la placa ASTM A36 para ensayos preliminares. 100X. Atacada con nital.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

Tabla 10. Análisis químico de los aceros utilizados para los ensayos finales

Id	API 5L	Descripción CARRETE 40.64 cm ϕ interior	Composición química (% en peso)											
			C	S	Mn	P	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti
1	X56	13.8 mm esp.	0.19	0.009	1.09	0.007	0.31	0.13	0.05	0.12	0.07	0.073	0.024	<0.010
2	X 56	14.2 mm esp.	0.20	0.015	1.20	0.007	0.34	0.06	0.03	0.04	0.07	<0.010	0.028	0.012
3	X 60	15.31 mm esp.	0.20	0.015	1.19	0.007	0.43	0.06	0.03	0.05	0.06	<0.010	0.029	0.010
4	X 56	13.9 mm esp.	0.20	0.015	1.22	0.007	0.44	0.06	0.03	0.05	0.07	<0.010	0.035	0.013
5	X 60	15.0 mm esp.	0.20	0.015	1.22	0.008	0.32	0.06	0.03	0.05	0.06	<0.010	0.033	0.011
6	X 56	14.2 mm esp.	0.20	0.015	1.26	0.010	0.31	0.06	0.03	0.05	0.07	<0.010	0.035	0.012
7	X 56	15.3 mm esp.	0.21	0.015	1.26	0.009	0.33	0.06	0.03	0.05	0.07	<0.010	0.037	0.010
8	X 56	15.4 mm esp.	0.22	0.016	1.29	0.015	0.31	0.05	0.03	0.05	0.07	0.012	0.035	0.010
9	X 56	12.7 mm esp.	0.16	<0.004	0.76	0.005	0.24	0.11	0.09	0.04	0.24	<0.010	<0.010	<0.010
10	X 70	16.3 mm esp.	0.049	0.004	0.94	0.005	0.22	0.04	0.008	0.04	0.27	0.020	0.037	0.019

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla11. Propiedades mecánicas de los aceros utilizados para los ensayos finales

Material		Esfuerzo máximo (Mpa)	Esfuerzo fluencia (MPa)	Alargamiento	
API 5L				*50.8 mm	** 35.5mm
1	X 56	568	412	34.5*	87
2	X 56	555	401	34*	84
6	X 56	561	405	33.5*	85
3	X 60	599	440	33*	87
7	X 60	565	415	37*	85
9	X 56	545	404	36**	77
4	X 56	569	412	36*	85
8	X 56	585	403	33*	85
5	X 60	560	414	34.5*	86
10	X 70	572	541	30*	88

Tabla 12. Análisis metalográfico de los aceros utilizados para los ensayos finales

Material	Microestructura	Tamaño de grano ASTM	% fases presentes		Severidad de inclusiones	% inclusiones/area	% globulización
			Perlita	Ferrita			
1 X56	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	9 ½ - 10	61.40	38.6	A1½d D1½ d	9.9	-
2 X56	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	9 ½ - 10	70.53	29.47	A2d D1½ d	18.6	-
3 X60	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	9 ½ - 10	61.04	38.96	A2 ½d D1½ d	23.7	-
4 X56	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	10	70.46	29.54	A2d D1½ d	14.1	-
5 X60	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	10	66.34	33.66	A2½d D1½ d	4.9	-
6 X56	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	10	68.37	31.63	A2d D1½ d	11.4	-
7 X60	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	9 - 9 ½	71.92	28.08	A2d D1½ d	9.1	-
8 X56	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	9 - 9 ½	71.92	28.08	A2d D1½ d	20.2	-
9 X56	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	9 - 9 ½	74.63	25.37	D1½ d	4.7	96
10 X70	Granos equiaxiales de ferrita y perlita	9 ½ - 10	74.63	25.37	D1½ d	9.1	98

100μ

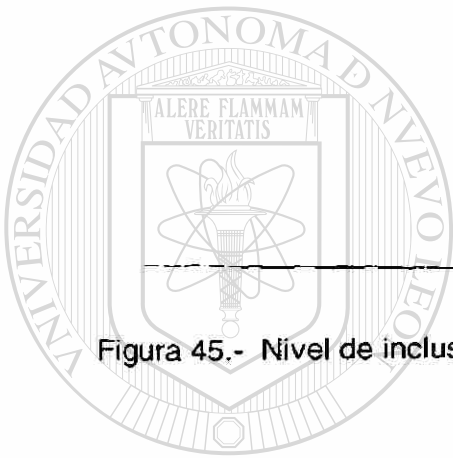
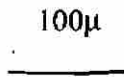


Figura 45.- Nivel de inclusiones de la muestra 1. 100X

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

100μ



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

Figura 46.- Nivel de inclusiones de la muestra 2. 100X

100μ

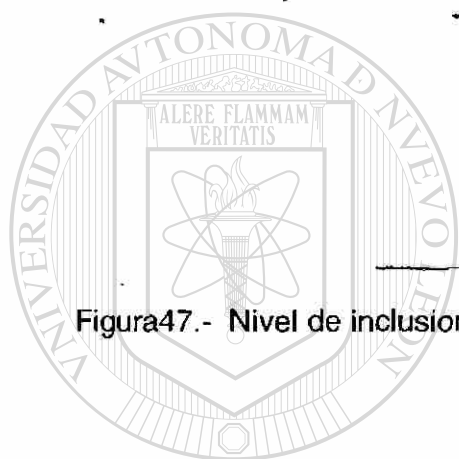


Figura 47.- Nivel de inclusiones de la muestra 3. 100X

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

100μ

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Figura 48.- Nivel de inclusiones de la muestra 4. 100X

100μ

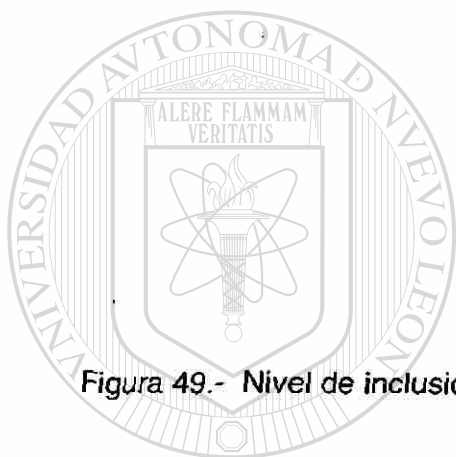


Figura 49.- Nivel de inclusiones de la muestra 5. 100X

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

100μ

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Figura 50.- Nivel de inclusiones de la muestra 6. 100X

100μ

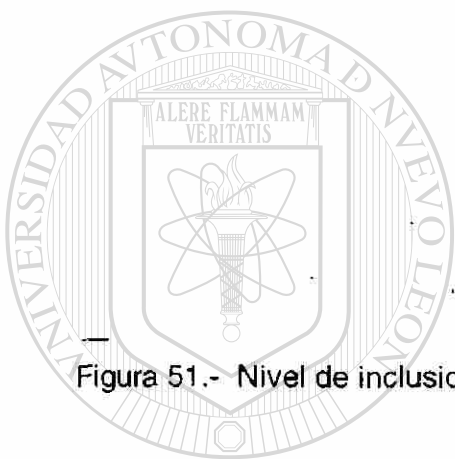


Figura 51.- Nivel de inclusiones de la muestra 7. 100X

UANL

100μ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 52.- Nivel de inclusiones de la muestra 8. 100X

100μ

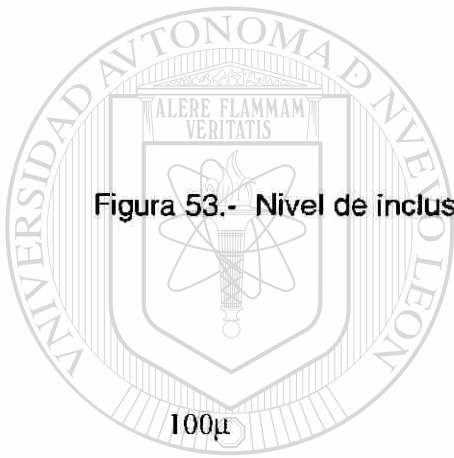


Figura 53.- Nivel de inclusiones de la muestra 9. 100X

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

Figura 54.- Nivel de inclusiones de la muestra 10. 100X

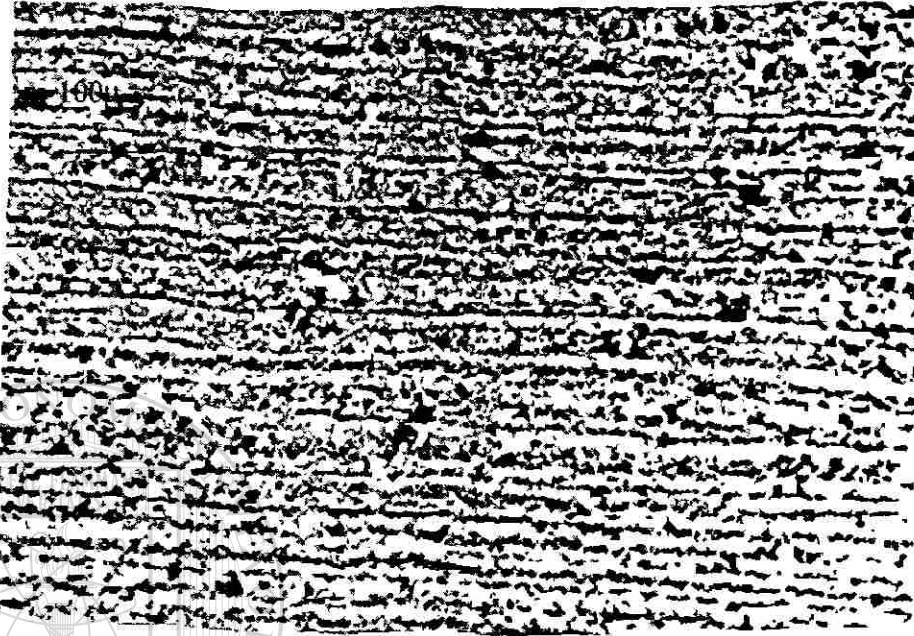


Figura 55.- Microestructura de la muestra 1. 100X. Atacada con nital

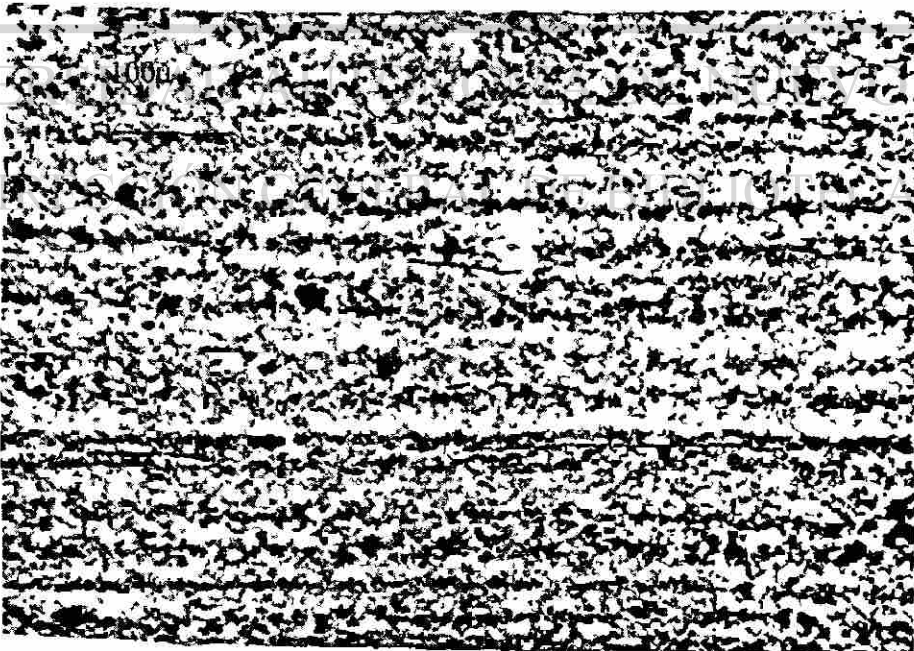


Figura 56.- Microestructura de la muestra 2. 100X. Atacada con nital

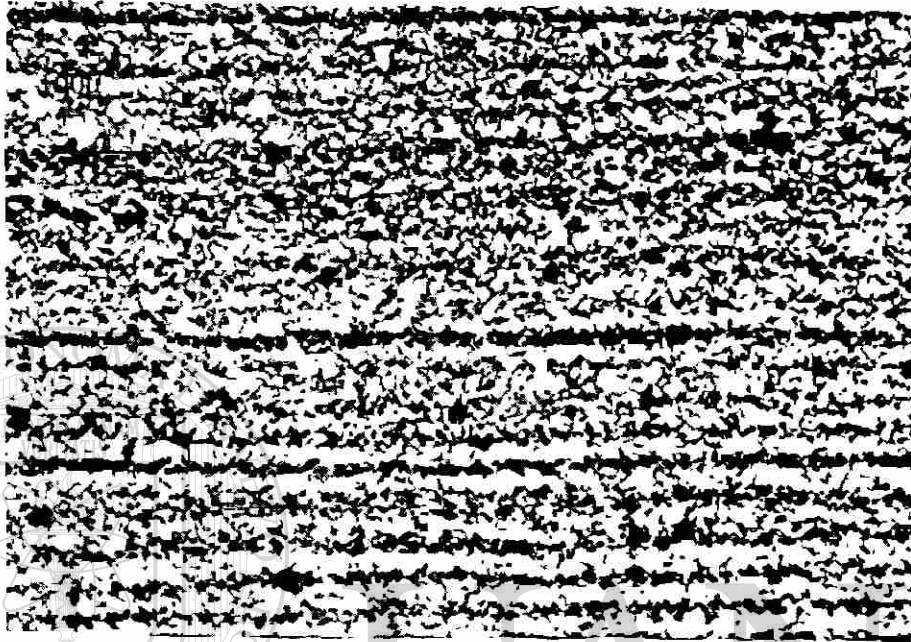


Figura 57.- Microestructura de la muestra 3. 100X. Atacada con nital

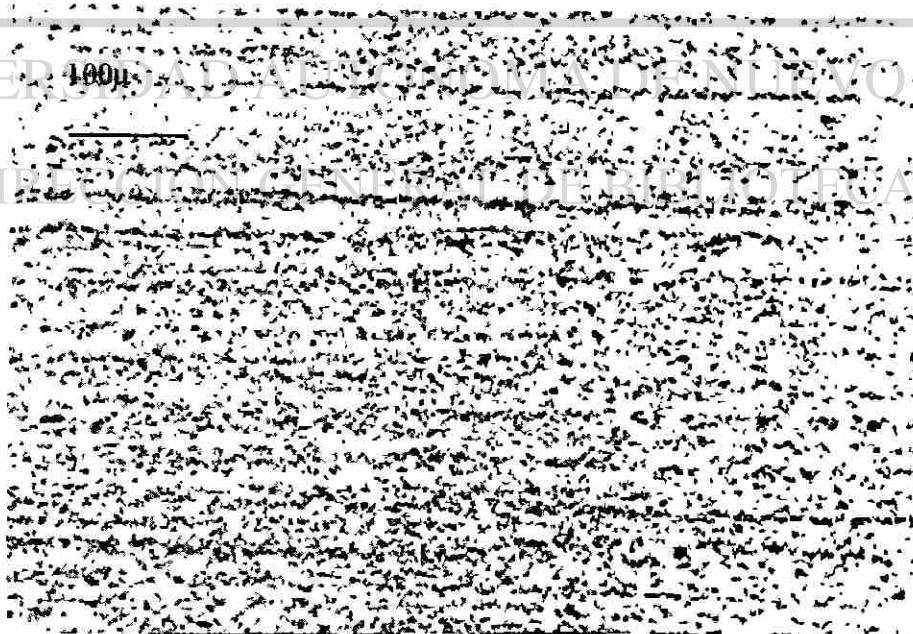


Figura 58.- Microestructura de la muestra 4. 100X. Atacada con nita



Figura 59.- Microestructura de la muestra 5. 100X. Atacada con nital

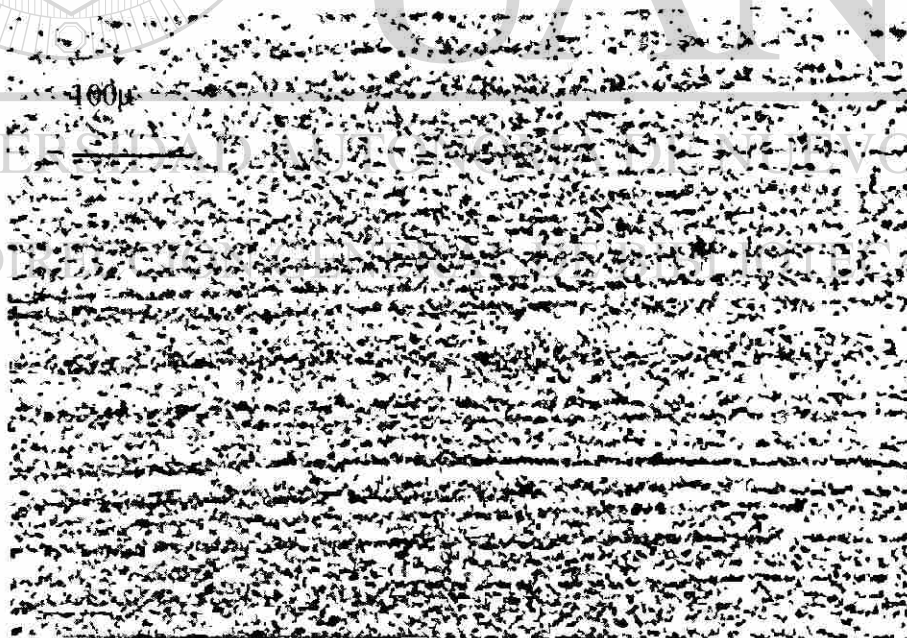


Figura 60.- Microestructura de la muestra 6. 100X. Atacada con nital

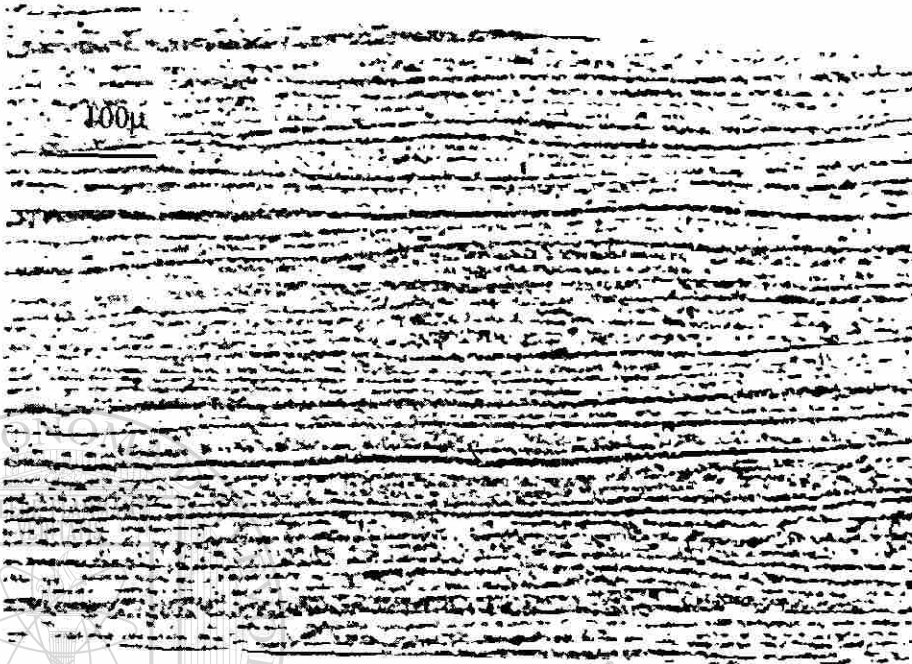


Figura 61.- Microestructura de la muestra 7. 100X. Atacada con nital



Figura 62.- Microestructura de la muestra 8. 100X. Atacada con nital

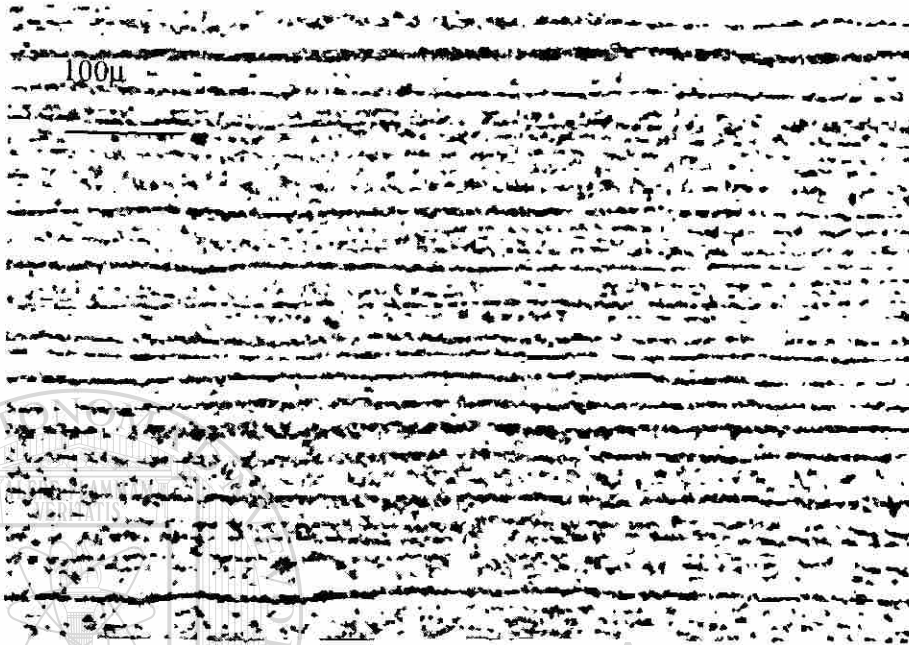


Figura 63.- Microestructura de la muestra 9. 100X. Atacada con nital

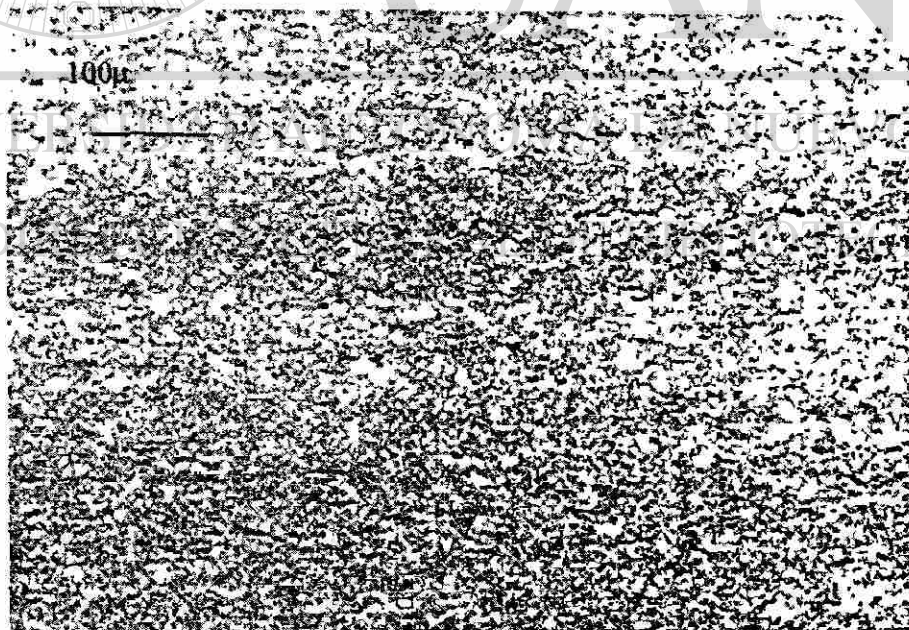


Figura 64.- Microestructura de la muestra 10. 100X. Atacada con nital

5.2. SUSCEPTIBILIDAD AL AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HIC)

Tabla 13. Evaluación de la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno de la placa ASTM A36 para ensayos preliminares .

Muestra: Placa Material: ASTM A-36					
Especímenes			Grieta		Tamaño máximo de ampollas
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1A	-	-	0.00	0.00	2.61 mm
1B	19.84	12.22	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	0.00	0.00	
2B	19.83	12.36	0.00	0.00	
2C	-	-	0.00	0.00	
3A	-	-	0.00	0.00	
3B	19.86	12.35	0.00	0.00	
3C	-	-	0.00	0.00	

Tabla 13 Continuación.

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	E.T.C. Max (mm)
1A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	0.000	0.000	0.000				

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Tabla 14. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de la muestra 1 de los ensayos finales.

Muestra 1					
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 13.8 mm espesor					
Material: API 5L X-56					
Especímenes			Grieta		Ampollamiento
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1 ^a	-	-	0.00	0.00	Excesivo
1B	19.99	11.27	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	2.01	0.05	Excesivo
2B	20.15	11.91	0.00	0.00	
2C	-	-	0.00	0.00	
3 ^a	-	-	0.00	0.00	Excesivo
3B	20.08	11.17	4.00	0.43	
3C	-	-	0.00	0.00	

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	9.975	0.420	0.042	3.325	0.140	0.014	0.05
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	8.798	2.716	0.348	0.48
3B	26.394	8.147	1.045				
3C	0.000	0.000	0.000				



Figura 65 .- Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #1 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital

Tabla 15. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de la muestra 2.

Muestra 2					
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 14.2 mm espesor					
Material API 5L X56					
Especímenes			Grieta		Ampollamiento
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
1B	20.10	12.55	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
2B	20.13	13.11	0.00	0.00	
2C	-	-	0.00	0.00	
3A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
3B	20.01	11.30	0.00	0.00	
3C	-	-	2.75	0.30	

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	E.T.C. Max (mm)
1A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	4.581	0.885	0.122	0.30
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	13.743	2.655	0.365				



Figura 66 .- Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #2 después del ensayo de HIC.. 100X ataque nital.

Tabla 16. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógen en la muestra 3.

Muestra 3					
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 15.3 mm espesor					
Material : API 5L X60					
Especimenes			Grieta		Ampollamiento
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1A	-	-	4.95	0.49	Excesivo
1B	20.29	11.25	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	0.00	0.05	Excesivo
2B	20.00	12.06	0.00	0.00	
2C	-	-	2.29	0.47	
3A	-	-	3.25	0.30	Excesivo
3B	19.98	11.26	0.00	0.00	
3C	-	-	0.00	0.00	

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	24.396	4.356	1.063	8.132	1.452	0.354	0.49
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	9.975	0.000	0.000	3.817	1.299	0.149	0.47
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	11.450	3.897	0.446				
3A	16.266	2.664	0.433	5.422	0.888	0.144	0.30
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	0.000	0.000	0.000				



Figura 67 .- Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #3 después del ensayo de HIC. 100X . Atcado con Nital

Tabla 17. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de la muestra 4.

Muestra 4					
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 13.9 mm espesor					
Material : API 5L X 56					
Especimenes			Grieta		Ampollamiento
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1A	-	-	5.26	0.20	Excesivo
1B	20.24	13.14	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
2B	19.96	11.98	0.00	0.00	
2C	-	-	0.00	0.00	
3A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
3B	20.17	12.15	0.00	0.00	
3C	-	-	9.01	0.43	

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	26.248	1.522	0.400	8.749	0.507	0.133	0.20
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	14.890	1.180	0.527	0.43
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	44.670	3.539	1.581				



Figura 68 .- Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #4 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital

Tabla 18. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de la muestra 5.

Muestra 5					
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 14.0 mm espesor					
Material API 5L X 60					
Especímenes			Grieta		Ampollamiento
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
1B	19.92	12.30	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
2B	20.01	12.52	5.00	0.37	
2C	-	-	0.00	0.00	
3A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
3B	19.98	12.19	7.30	0.23	
3C	-	-	5.80	0.43	

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	0.000	0.000	0.000	8.329	0.985	0.246	0.37
2B	24.988	2.955	0.738				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	21.855	1.805	0.571	0.43
3B	65.566	5.414	1.713				
3C	0.000	0.000	0.000				



Figura 69 .- Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #5 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital

Tabla 19. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de la muestra 6.

Muestra 6							
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 14.2 mm espesor							
Material API 5L X56							
Especímenes			Grieta		Ampollamiento		
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)			
1A	-	-	0.00	0.00	Excesivo		
1B	20.01	12.12	0.00	0.00			
1C	-	-	0.00	0.00			
2A	-	-	6.70	0.40	Excesivo		
2B	20.12	12.50	0.00	0.00			
2C	-	-	0.00	0.00			
3A	-	-	0.00	0.00	Excesivo		
3B	20.09	11.70	0.00	0.00			
3C	-	-	2.80	0.39			
Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	0.000	0.000	0.000	11.100	1.067	0.355	0.40
2B	33.300	3.200	1.066				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	4.646	1.111	0.155	0.39
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	13.937	3.333	0.465				



Figura 70 .- Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #6 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con nital

Tabla 20. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de la muestra 7.

Muestra 7					
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 15.3 mm espesor					
Material API 5L X 60					
Especímenes			Grieta		Ampollamiento
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1A	-	-	2.20	0.47	Excesivo
1B	20.01	12.20	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
2B	19.92	12.75	0.00	0.00	
2C	-	-	0.00	0.00	
3A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
3B	20.11	12.92	0.00	0.00	
3C	-	-	0.00	0.00	

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	10.995	3.852	0.424	3.665	1.284	0.141	0.47
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	0.000	0.000	0.000				



Figura 71 .- Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #7 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.

Tabla 21. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de la muestra 8.

Carrete 8					
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 15.4 mm espesor					
Material: API 5L X 56					
Especímenes			Grieta		Ampollamiento
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1 ^a	-	-	2.80	0.30	Excesivo
1B	20.11	12.56	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	0.00	0.00	Excesivo
2B	20.29	12.50	0.00	0.00	
2C	-	-	0.00	0.00	
3 ^a	-	-	3.00	0.46	Excesivo
3B	19.99	12.40	0.00	0.00	
3C	-	-	0.00	0.00	

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	13.923	2.389	0.333	4.641	0.796	0.111	0.30
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	14.096	3.200	0.451	4.669	1.067	0.150	0.40
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	15.008	3.710	0.557	5.003	1.237	0.186	0.46
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	0.000	0.000	0.000				



Figura 72 .- Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #8 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.

Tabla 22. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de la muestra 9.

Muestra 9							
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 12.7 mm espesor							
Material API 5L X 56							
Especímenes			Grieta		Ampollamiento		
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)			
1A	-	-	0.00	0.00	Sin ampollas		
1B	20.00	14.35	0.00	0.00			
1C	-	-	0.00	0.00			
2A	-	-	0.00	0.00	Sin ampollas		
2B	19.99	14.36	0.00	0.00			
2C	-	-	0.00	0.00			
3A	-	-	0.00	0.00	Sin ampollas		
3B	20.00	14.37	0.00	0.00			
3C	-	-	0.00	0.00			
Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	0.000	0.000	0.000				

Tabla 23. Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno
Material evaluado en el segundo diseño de experimentos

Carrete 10					
Muestra: Carrete 40.64 cm ϕ, 16.35 mm espesor					
Material: API 5L X 70					
Especímenes			Grieta		Ampollamiento
Sección	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Ancho (mm)	
1A	-	-	0.00	0.00	Sin ampollas
1B	32.05	11.03	0.00	0.00	
1C	-	-	0.00	0.00	
2A	-	-	0.00	0.00	Sin ampollas
2B	19.99	11.47	0.00	0.00	
2C	-	-	0.00	0.00	
3A	-	-	0.00	0.00	Sin ampollas
3B	19.99	11.02	0.00	0.00	
3C	-	-	0.00	0.00	

Sección	Índice por sección			Índice por promedio			E.T.C. Max (mm)
	%CLR	%CTR	%CSR	%CLR	%CTR	%CSR	
1A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1B	0.000	0.000	0.000				
1C	0.000	0.000	0.000				
2A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2B	0.000	0.000	0.000				
2C	0.000	0.000	0.000				
3A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
3B	0.000	0.000	0.000				
3C	0.000	0.000	0.000				

5.3. PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

Tabla 24. Parámetros difusivos obtenidos en los ensayos preliminares.

PRUEBA	Recubrimiento	Carga catódica (mA)	Espesor (cm)	Deff (cm ² seg ⁻¹)	J _{max} (mol cm ⁻² seg)	J _{ss} (mol cm ⁻² seg)	C ₀ (molcm ⁻³)
1	Ni sputtering	1,0	0,154	4,56E-07			
2		1,0	0,154	7,23E-07	2,45E-12	2,45E-12	3,40E-06
3		1,5	0,147	3,54E-06	2,88E-12	2,88E-12	8,14E-07
4		1,5	0,166	4,14E-06	6,82E-12	6,82E-12	1,65E-06
5		2,0	0,151	3,67E-06	2,23E-12	2,23E-12	6,07E-07
6		2,0	0,167	2,22E-06	3,01E-121	3,01E-121	1,35E-06
7	Pd sputtering	1,0	0,167	1,92E-06	1,48E-12	1,48E-12	7,71E-07
8		1,0	0,170	1,74E-06	3,27E-12	3,27E-12	1,88E-06
9		1,5	0,170	2,74E-06	1,26E-11	1,26E-11	4,60E-06
10		1,5	0,158	4,90E-06	1,22E-11	1,22E-11	2,49E-06
11		2,0	0,163	2,19E-06	1,30E-11	1,30E-11	5,93E-06
12		2,0	0,165	3,05E-06	1,83E-12	1,83E-12	5,99E-07
13	Ni electroplating	1,0	0,157	7,45E-06	7,63E-12	7,63E-12	1,02E-06
14		1,0	0,150	2,80E-06	1,81E-11	1,81E-11	6,48E-06
15		1,5	0,152	3,66E-06	2,02E-11	2,02E-11	5,52E-06
16		1,5	0,154	2,76E-06	1,10E-11	1,10E-11	3,99E-06
17		2,0	0,156	2,24E-06	1,23E-11	1,23E-11	5,49E+00
18		2,0	0,163	3,58E-06	1,47E-11	1,47E-11	4,09E-06
19	Pallamerse	1,0	0,157	5,35E-06	2,80E-12	2,80E-12	5,24E-07
20		1,0	0,139	3,31E-06	3,07E-12	3,07E-12	9,24E-07
21		1,5	0,151	2,91E-06	9,10E-12	9,10E-12	3,13E-06
22		1,5	0,164	2,39E-06	3,71E-12	3,71E-12	1,55E-06
23		2,0	0,156	2,19E-06	3,03E-12	3,03E-12	1,38E-06

Tabla 25.- Parámetros difusivos obtenidos en los ensayos finales.

PRUEBA	Material	Susceptibilidad al HIC	Espesor (cm)	D_{eff} (cm ² seg ⁻¹)	J_{max} (mol cm ⁻² seg)	C_o (mol cm ⁻³)
1a	X 56	Susceptible	0,154	9,610E-07	4,5595E-12	4,74E-06
1b			0,154	6,620E-07	3,3471E-12	5,06E-06
2a			0,440	2,240E-06	8,7700E-12	3,97E-06
2b			0,144	1,140E-06	6,7900E-12	5,95E-06
3a	X 60		0,154	3,100E-06	4,6730E-12	1,51E-07
3b			0,154	2,810E-06	2,9010E-12	1,03E-06
4a	X 56		0,152	2,480E-06	3,4196E-12	1,38E-06
4b			0,152	1,690E-06	3,5230E-12	2,08E-06
5a	X 60		0,153	3,440E-06	1,9139E-11	5,56E-06
5b			0,153	2,350E-06	1,4010E-11	5,91E-06
6a	X 56		0,143	1,890E-06	3,8960E-12	2,06E-06
6b			0,143	2,400E-06	5,6780E-12	2,37E-07
7a	X 60	0,149	3,420E-06	1,3761E-11	4,05E-06	
7b		0,149	2,440E-06	2,4060E-11	9,86E-06	
8a	X 56	0,154	2,320E-06	6,5181E-12	2,81E-06	
8b		0,154	2,300E-06	1,9616E-12	9,65E-07	
521a		No susceptible	0,155	2,470E-06	9,5440E-12	3,86E-06
521b			0,155	2,220E-06	4,6321E-12	2,11E-06
522a	X 70	0,154	1,092E-05	8,7970E-12	8,05E-07	
522b		0,154	2,171E-06	1,2180E-11	5,61E-07	

Tabla 26.- Extracto de resultados de los ensayos finales.

MATERIAL	Unidad	Definición	Composición	Función	HRB	CS	Mf	S	Índice de tamaño de grano	% Mn	Esfuerzo Máximo (Mpa)	Índice de alargamiento %SR	Índice de alargamiento %CLR	Índice de alargamiento %STR
X56	4.89E-12	8.82E-07	1.62E-11	9.9	87	0.07	1.09	0.009	9.75	36.6	568	0.348	8.798	2.716
X56	3.32E-12	7.01E-07	1.41E-11	9.9	87	0.07	1.08	0.009	9.75	38.6	568	0.348	8.798	2.716
X56	8.70E-12	2.01E-06	5.09E-11	18.6	84	0.07	1.2	0.015	9.75	29.47	555	0.122	4.581	0.885
X60	6.83E-12	1.43E-06	1.99E-11	18.6	84	0.07	1.2	0.015	9.75	29.47	555	0.122	4.581	0.885
X60	4.73E-12	2.67E-06	6.67E-08	23.7	85	0.06	1.19	0.015	9.75	38.98	569	0.225	5.79	1.213
X60	2.90E-12	2.81E-06	6.41E-08	23.7	85	0.06	1.19	0.015	9.75	38.98	569	0.225	5.79	1.213
X56	3.42E-12	2.48E-06	1.74E-11	14.1	85	0.07	1.22	0.015	10	29.54	561	0.527	14.89	1.18
X56	3.52E-12	1.69E-06	1.74E-11	14.1	85	0.07	1.22	0.015	10	29.54	561	0.527	14.89	1.18
X60	5.24E-12	3.44E-06	3.42E-11	4.9	85	0.06	1.22	0.015	10	33.66	585	0.571	21.85	1.805
X60	5.73E-12	2.16E-06	3.04E-11	4.9	85	0.06	1.22	0.015	10	33.66	585	0.571	21.85	1.805
X60	3.90E-12	1.89E-06	2.05E-11	11.4	87	0.07	1.28	0.015	10	31.63	599	0.355	11.1	1.067
X60	5.69E-12	2.40E-06	2.05E-11	11.4	87	0.07	1.28	0.015	10	31.63	599	0.355	11.1	1.067
X60	8.97E-12	3.42E-06	3.14E-11	9.1	86	0.07	1.26	0.015	9.25	28.08	560	0.141	3.665	1.284
X60	1.524E-11	2.03E-06	3.07E-11	9.1	86	0.07	1.26	0.015	9.25	28.08	560	0.141	3.665	1.284
X56	6.53E-12	2.32E-06	1.90E-11	20.2	85	0.07	1.29	0.016	9.25	28.08	565	0.149	3.371	1.033
X56	1.96E-12	2.03E-06	1.39E-11	20.2	85	0.07	1.29	0.016	9.25	28.08	565	0.149	3.371	1.033
X56	9.54E-12	2.47E-06	1.52E-11	4.7	77	0.24	0.76	0.004	9.25	25.37	489	0	0	0
X56	1.98E-12	6.01E-06	1.71E-11	4.7	77	0.24	0.76	0.004	9.25	25.37	489	0	0	0
X70	8.79E-12	9.22E-06	2.01E-11	9.1	86	0.27	0.94	0.004	9.75	25.37	565	0	0	0
X70	6.99E+12	1.87E-06	3.15E-11	9.1	86	0.27	0.94	0.004	9.75	25.37	565	0	0	0



5.4. MODELACIÓN ESTADÍSTICA.

Con el propósito de determinar el efecto ponderado de cada una de las variables independientes sobre la permeación del hidrógeno, se realizó un análisis estadístico de correlación lineal multivariable. Los datos utilizados son los parámetros de permeación, así como las características metalúrgicas de los materiales evaluados, estos datos se muestran en la tabla 26.

Se aislaron los resultados de los parámetros de permeación, para que así fuera más sencillo realizar los estudios adecuados.

Tabla 27.- Coeficiente de difusión.

Coeficiente de Difusión			
1a	6.60E-05	6a	7.10E-05
1b	6.00E-05	6b	3.00E-05
2a	3.10E-04	7a	3.20E-05
2b	7.30E-05	7b	6.60E-05
3a	1.70E-04	8a	2.30E-05
3b	5.00E-04	8b	6.50E-06
4a	2.70E-05	521a	4.50E-05
4b	6.90E-05	521b	5.90E-05
5a	5.70E-05	522a	4.50E-05
5b	4.90E-05	522b	2.00E-05

cm²/seg.

Tabla 28.- Concentración de hidrógeno sub-superficial

1a	6.90E-08	6a	3.30E-08	mol/cm ³
1b	2.50E-08	6b	8.10E-08	
2a	1.30E-08	7a	1.90E-07	
2b	6.80E-08	7b	1.30E-07	
3a	1.20E-08	8a	1.30E-07	
3b	1.50E-08	8b	1.80E-07	
4a	5.80E-08	521a	2.80E-08	
4b	2.70E-08	521b	3.60E-08	
5a	1.50E-07	522a	3.00E-08	
5b	1.30E-07	522b	2.80E-07	

Tabla 29.- Difusividad efectiva de hidrógeno

1a	2.60E-07	6a	5.40E-07	mm ² /seg.
1b	2.30E-07	6b	3.80E-07	
2a	9.20E-07	7a	4.90E-07	
2b	3.30E-07	7b	5.70E-07	
3a	5.40E-07	8a	3.40E-07	
3b	4.30E-07	8b	1.60E-07	
4a	4.30E-07	521a	4.30E-07	
4b	5.60E-07	521b	4.90E-07	
5a	6.50E-07	522a	4.60E-07	
5b	5.40E-07	522b	3.40E-07	

Tabla 30.- Masa de hidrógeno que cruza el espesor de la muestra.

1a	2.40E-06	6a	2.90E-07	gr.
1b	7.10E-07	6b	5.20E-07	
2a	8.10E-07	7a	1.50E-06	
2b	6.80E-07	7b	2.50E-06	
3a	3.00E-07	8a	6.80E-07	
3b	2.70E-06	8b	3.90E-07	
4a	4.30E-07	521a	1.70E-07	
4b	4.60E-07	521b	7.60E-07	
5a	5.70E-06	522a	6.70E-07	
5b	3.20E-06	522b	1.40E-07	

Tabla 31.- Flujo de hidrógeno a través de la muestra.

1a	2.90E-11	6a	1.60E-11	mol/seg. Cm ²
1b	1.00E-11	6b	1.70E-11	
2a	2.86e-11	7a	4.10E-11	
2b	2.03e-11	7b	5.90E-11	
3a	1.40E-11	8a	1.90E-11	
3b	4.90E-11	8b	7.80E-12	
4a	1.04e-11	521a	8.20E-12	
4b	1.20E-11	521b	1.30E-11	
5a	5.70E-11	522a	3.60E-11	
5b	4.20E-11	522b	2.50E-11	

Nomenclatura

DEFF.- Coeficiente de difusión.

JMAX.- Flujo Máximo de hidrógeno.

S.- Azufre.

MN.- Manganeso.

ESFMAX.- Esfuerzo máximo.

ESFCED.- Esfuerzo de cedencia.

TAMGRAN.- Tamaño de grano ferrítico.

HRB.- Dureza (Hardness Rockwell-B)

INC.- Porcentaje de inclusiones por unidad de área.

PER.- Porcentaje de perlita.

CU.-Cobre.

MN:S.- Los dos puntos significan interacción entre las variables.

Introducción.

Se planteó el problema de modelar el comportamiento estadístico de las variables *DEFF* (coeficiente de difusión de hidrógeno), *Jss* (flujo de hidrógeno en estado estable) y *JMAX* (flujo de hidrógeno máximo) en función de las variables independientes (entre paréntesis el método de medición):

- S, Mn, Cu (Espectrofotómetro).
- % inclusiones por unidad de área, % perlita, tamaño de grano ferrítico (Metalográfico).
- Esfuerzo de cedencia, esfuerzo máximo, dureza (Ensayo de Tensión).

La medición de *DEFF*, *Jss* y *JMAX* de forma efectiva es un problema principal en la industria petrolera, por tal motivo es conveniente tener una estimación de estas variables a partir de covariables cuya medición es más directa.

A continuación se explica de manera breve la metodología del análisis y los resultados que corresponden a la base de datos obtenida en la última fase del estudio.

Análisis

Básicamente se utilizaron modelos de regresión lineal. Un ejemplo de modelo de este tipo es

$$E(DEFF) = B_0 + B_1 INC + B_2 MN + B_3 S:INC, \quad (40)$$

en el cual el valor esperado de la variable aleatoria *DEFF* se obtiene, dados los valores de *INC*, *MN* y *S*, por la ecuación anterior. En este modelo se usa la variable *S:INC* que representa el efecto de la interacción de *S* con *INC*.

Un análisis de regresión consiste en encontrar una función que permita modelar estadísticamente las interrelaciones que existen entre las variables (dependiente e independientes). Dichos modelos deben satisfacer supuestos que permitirán inferencias sobre la variable dependiente. Por ejemplo el modelo anterior es válido siempre y cuando se cumpla la relación

$$DEFF = B_0 + B_{1,1}INC + B_2MN + B_3S:INC + \varepsilon \quad (41)$$

donde ε es un error aleatorio cuya distribución típicamente se supone que es Normal con media cero y varianza constante para las distintas combinaciones de valores de las variables independientes, esto último se llama homocedasticidad.

Para la selección de un modelo se deben satisfacer los supuestos con respecto a ε previamente mencionados. El ajuste del modelo a los datos (estimación de los coeficientes) se realiza con el método de mínimos cuadrados. Una vez estimados los parámetros y verificados los supuestos del modelo, se procede a probar la significancia de los coeficientes mediante una prueba T y la significancia del modelo mediante una prueba F.

Los criterios para la selección de un modelo son:

- Cumplimiento de los supuestos de regresión
- Valor de R^2 y significancia de los coeficientes y modelo.

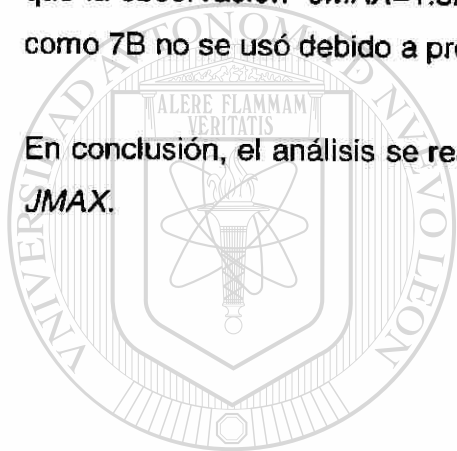
Para la estimación de los parámetros, análisis exploratorio y gráficas se utilizó el Software Estadístico S-Plus 2000 con doble precisión.

Datos

El transcurso del estudio involucró diversas fases en las que sucesivamente se modificaron y validaron los datos, hasta llegar a una base de datos consistente con los requerimientos para la obtención de una solución del problema y con un tamaño de muestra deseable, dentro de las posibilidades del cliente.

La base de datos de la tabla 24 se utilizó para los análisis, con la salvedad de que la observación $JMAX=1.524E-11$ correspondiente al material X60 marcado como 7B no se usó debido a problemas en el método de medición.

En conclusión, el análisis se realizó con 25 observaciones para *DEFF* y 24 para *JMAX*.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Resultados

La tabla 32 muestra las correlaciones lineales de las variables independientes, una a una, con el coeficiente de difusión y el flujo en estado estable.

Tabla 32.- Correlaciones muestrales.

Tabla de correlaciones

	DEFF	JSS
INC	-0.22	-0.14
HRB	-0.52	0.10
MN	-0.25	0.13
S	-0.10	0.09
TAMGRAN	-0.32	-0.28
PER	-0.47	-0.15
ESFMAX	-0.42	-0.01
ESFCED	-0.10	0.07

Se realizó un análisis exploratorio para conocer las correlaciones entre las variables independientes y se determinaron tentativamente las variables que se podrían excluir del estudio. Con base en esto y en los criterios mencionados para la selección de los modelos más adecuados, se llegó a que las covariables más significativas fueron: *INC*, *MN*, *S:INC*, *MN:S* para la respuesta *DEFF* (ver tabla de nomenclatura). Para *JMAX* la situación es diferente, las observaciones no ofrecen información suficiente para la modelación, al menos con la técnica de regresión lineal.

Dos modelos propuestos para *DEFF* son:

➤ Modelo DEFF1: $E(DEFF) = \beta_0 + \beta_1 INC + \beta_2 MN + \beta_3 S:INC$

Coefficients:

Coefficiente	Valor	Error estándar	Valor t	Pr(> t)
β_0	1.3324456×10^{-5}	2.588157×10^{-6}	5.148240461095	4.2270139×10^{-5}
β_1	-8.47409×10^{-7}	1.97668×10^{-7}	-4.287040987545	$3.27073626 \times 10^{-4}$
β_2	-8.064784×10^{-6}	2.098591×10^{-6}	-3.842951694711	$9.45148221 \times 10^{-4}$
β_3	5.1657898×10^{-5}	1.2285868×10^{-4}	4.204659971098	$3.98303505 \times 10^{-4}$

Residual standard error: 8.73168712903e-007 on 21 degrees of freedom

Multiple R-Squared: **0.500636400497**

F-statistic: 7.01784192314 on 3 and 21 degrees of freedom, the p-value is 0.00190111578032

Por lo tanto, la ecuación obtenida por este modelo es:

$$Deff = 1.3324456 \times 10^{-5} - 8.47409 \times 10^{-7}INC - 8.064784 \times 10^{-6}MN + 5.1657898 \times 10^{-5}S:INC \quad (42)$$

➤ Modelo DEFF2 : $E(DEFF) = \beta_0 + \beta_1 INC + \beta_2 MN + \beta_3 MN:S$

Coefficients:

Coefficiente	Valor	Error estándar	Valor t	Pr(> t)
β_0	1.8081883×10^{-5}	3.657363×10^{-6}	4.943966981131	6.8424008×10^{-5}
β_1	-7.6944×10^{-8}	3.5960×10^{-8}	-4.219851285272	$3.84091172 \times 10^{-4}$
β_2	$-2.0203500 \times 10^{-5}$	4.787728×10^{-6}	-4.219851285272	$3.84091172 \times 10^{-4}$
β_3	$5.57496077 \times 10^{-4}$	$1.36818825 \times 10^{-4}$	4.074702996889	$5.43481226 \times 10^{-4}$

Residual standard error: 8.85572833093e-007 on 21 degrees of freedom

Multiple R-Squared: 0.486347838001

F-statistic: 6.62789941884 on 3 and 21 degrees of freedom, the p-value is 0.00252555416637

Por lo tanto la ecuación obtenida para este modelo es:

$$Deff = 1.8081883 \times 10^{-5} - 7.6944 \times 10^{-8}INC - 2.02035 \times 10^{-5}MN + 5.57496077 \times 10^{-4}Mn:S$$

Los apéndices 2 y 3 muestran los valores totales obtenidos del programa de computo (9 y 5)

5.5. DISCUSIÓN

De acuerdo con la bibliografía, y de los intentos que se realizaron para dominar la técnica de Devanathan, se observó que ésta es muy susceptible a cambios mínimos en las condiciones en las que se realiza, por lo tanto, se realizó un primer diseño experimental para determinar las condiciones óptimas para llevar la etapa experimental.

En este caso, se observará la consistencia de los datos obtenidos así como la facilidad de interpretar los resultados en las gráficas que se obtienen del equipo.

Durante esta etapa se observó que el equipo no solo es susceptible a las condiciones de operación, sino a los movimientos y la temperatura.

Como parte de la primera fase experimental, se realizó un diseño de experimentos para definir las condiciones más adecuadas a las cuales se deberá llevar todo el estudio, variando los parámetros de carga catódica y tipos de recubrimientos existentes y recomendados de acuerdo a la literatura. La tabla 22 muestra el diseño experimental.

En esta experimentación inicial se determinó que las condiciones más adecuadas para llevar a cabo la experimentación del proyecto es con el Pallamers y con un amperaje de 2.0 mA

Posterior a la experimentación, se realizó un análisis metalográfico, el cual no reveló cambio alguno, en ninguna de las muestras estudiadas.

En los anexos I y II, se muestran las gráficas obtenidas del equipo de ensayo, a partir de estas gráficas se realizaron los cálculos para determinar los parámetros de difusión de acuerdo al procedimiento indicado en el apartado de bibliografía.

Permeación de hidrógeno.

La corriente de carga catódica es soportada por la reacción de evolución de hidrógeno, que toma lugar en la superficie de entrada de la membrana, es decir:



Donde H_{ads} refiere al hidrógeno atómico adsorbido en la superficie del metal. Las dos reacciones anteriores representan el mecanismo de descarga-recombinación de la reacción de evolución de hidrógeno. Una fracción de este hidrógeno adsorbido (H_{ads}) se absorbe hacia la red cristalina del metal (H_{abs}) a través de la reacción superficial:



Esta reacción de absorción de hidrógeno llega a establecer una concentración finita (C) de átomos de hidrógeno adsorbido cargando la superficie de la membrana.

De esta manera, el hidrógeno adsorbido que difunde en la membrana, llega a un recubrimiento de paladio donde se oxida a una velocidad tal, que es medida por la corriente de permeación, i_p . Para el sistema que se estudia se ha presentado que la velocidad del proceso de permeación esta controlada por la difusión del hidrógeno atómico, adyacente a la membrana, de acuerdo a:

$$i_{\infty} = (FDC^{\circ})/L \quad (46)$$

donde F es la constante de Faraday, D es la difusividad del hidrógeno adyacente a la membrana, L es el espesor e i es el valor de I_p al estado estable. La figura 78 ilustra este mecanismo.

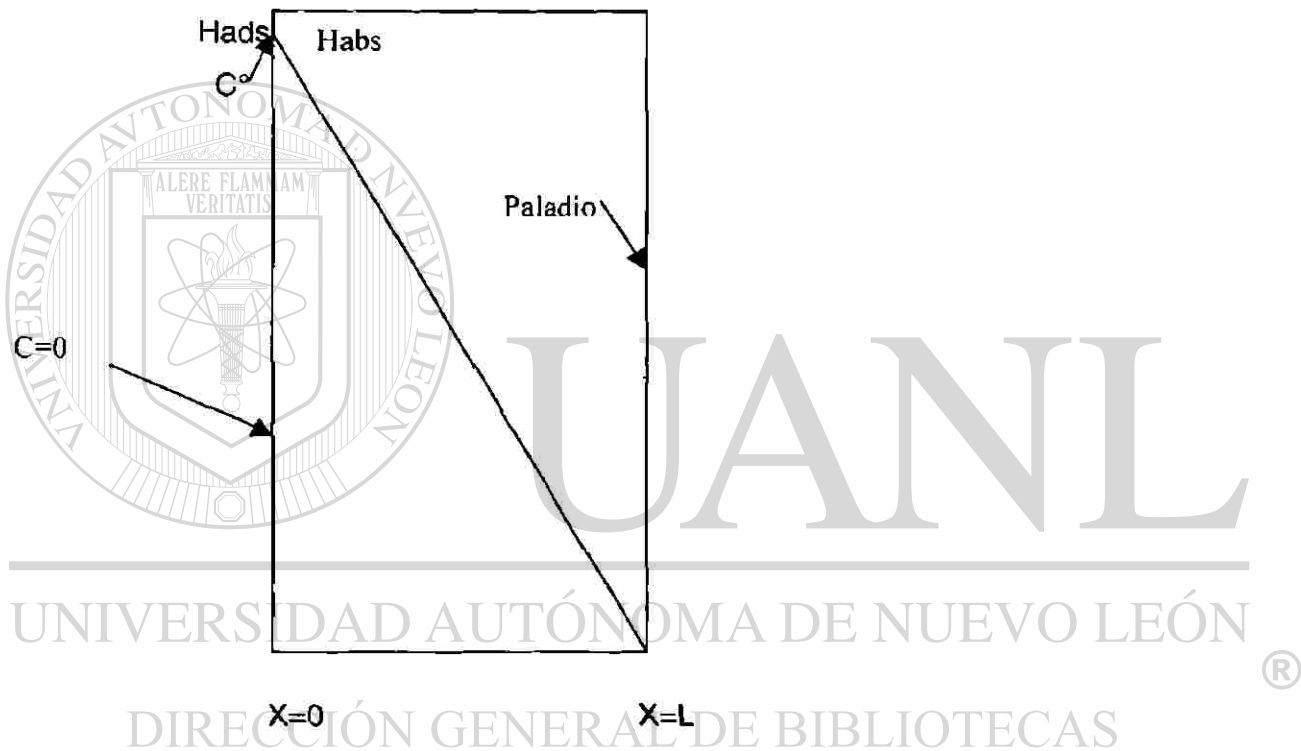


Figura 73.- Esquema ilustrando la condición de la entrada de hidrógeno (Carga en $X=0$) y el lado se la salida ($X=L$). C° y C son las concentraciones de hidrógeno en la membrana a $X=0$ y a $X=L$ respectivamente.

El hidrógeno que penetra en la red va encontrando trampas del tipo reversible e irreversible que provocan el diferencial de concentración y la diferencia de potencial, lo cual permite medir un flujo de salida y calcular un perfil de concentración. Las trampas pueden ser reversibles e irreversibles de acuerdo a

las condiciones de temperatura del sistema. En este caso se realizó la experimentación a condiciones de temperatura ambiente por lo que no se considera el efecto de ésta.

En los análisis posteriores al ensayo no se detectaron cambios en la microestructura, salvo la parte de las grietas, lo que indica que los mecanismos se llevan a cabo a nivel atómico, por lo que con los ensayos tradicionales no fue posible detectarlos. Para lograr esto, es recomendable realizar estudios en TEM.

Las trampas, como se comentó anteriormente, son reversibles o irreversibles, sin embargo, éstas pueden cambiar de un estado a otro dependiendo de la energía que tengan en el momento. Esto sucede con cambios de temperatura, presión y concentración de la solución. En este estudio la generación de hidrógeno se realizó por carga catódica, ya que con esto se controla mejor la cantidad de hidrógeno a generar, además que el equipo no requiere de sistemas de seguridad complejos, como en el caso de cargar por medio de H_2S .

Existen diferencias entre generar hidrógeno por carga catódica y por H_2S , principalmente en lo concierne a la cinética del daño, es decir, se generará más hidrógeno por H_2S que por carga catódica, lo cual provoca que el estado estable se llegue antes cuando se carga por H_2S . Esto en el ensayo realizado provocó que el estado estable tardara algunos días en llegar y que el agrietamiento no se manifestara en la superficie. Cuando el agrietamiento se manifiesta en la superficie, se mide la concentración de hidrógeno en ese instante, y ésta es la concentración crítica para el material específico que se está estudiando.

En el estudio no se determinó la concentración crítica, ya que no está incluida en los alcances, sin embargo para propósitos prácticos es de gran interés, ya que es el dato que se correlaciona con los obtenidos en campo y así determinar

la susceptibilidad a que el equipo analizado se agriete por el mecanismo de HIC.

Este método indica que la localización de la membrana metálica (esto es la muestra) de interés, así entre las celdas de carga de hidrógeno y la de oxidación. En laboratorio la celda de carga contiene el medio de interés. Los átomos de hidrógeno se generan en la superficie de la membrana expuesta a este ambiente. Para medidas en campo o planta, la pared de la tubería o recipiente, funciona como membrana, a través de la cual se mide el flujo de hidrógeno. Dado que los procesos actuales generan ambientes de carga para la membrana, se elimina la necesidad de aplicar una celda de carga.

En ambientes gaseosos, los átomos de hidrógeno se generan por adsorción y disociación de la especie gaseosa. En ambientes acuosos, los átomos de hidrógeno se generan por reacciones electroquímicas. En ambos casos algunos de los átomos de hidrógeno difunden a través de la membrana y se oxidan al salir, al otro lado del metal, en la celda de oxidación.

La condición en el lado de la oxidación de la membrana esta controlada dado que la superficie del metal es pasiva o inmune a la corrosión. La condición de corriente establece que antes del transporte de hidrógeno ésta debe ser relativamente constante y pequeña comparada con la corriente de oxidación de los átomos de hidrógeno.

El potencial de electrodo de la muestra en la celda de oxidación se controla a un valor suficientemente positivo, para asegurar que la cinética de oxidación de los átomos de hidrógeno esté limitada por el flujo de átomos de hidrógeno, esto es, la densidad de corriente de oxidación está limitada por difusión.

La corriente total de oxidación se monitorea como una función del tiempo e incluye la corriente de fondo y la corriente resultante de la oxidación de los átomos de hidrógeno. Esta última es la corriente de permeación.

El espesor de la muestra se selecciona dependiendo del tipo de medida que se desea hacer con respecto a un flujo controlado. Las muestras delgadas podrían ser utilizadas para evaluar el efecto de superficie en la entrada y salida de hidrógeno (cinética de absorción o transporte en películas de óxido)

En metales razonablemente puros y libres de defectos (por ejemplo monocristales), con una densidad de sitios de atrapamiento microestructurales relativamente baja, el transporte de los átomos de hidrógeno a través del metal esta controlado por difusión en la red.

Los defectos cristalinos y microestructurales, tales como dislocaciones, límites de grano, inclusiones y partículas precipitadas, pueden actuar como sitios de atrapamiento de hidrógeno, decayendo así el transporte del mismo. Estas trampas pueden ser reversibles o irreversibles, dependiendo de la energía asociada con la trampa en particular, comparada con la energía asociada con la migración de hidrógeno en la red del metal.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se dice, y se ha registrado en normas internacionales (NACE MR 0175), que una de las principales características de los aceros, que rige la susceptibilidad a dañarse por hidrógeno, y obviamente que controla el transporte de éste a través de la red cristalina, es la dureza Sin embargo en esta investigación se encontró que no es así, por lo menos para aceros de resistencias medias, en las que el efecto de la dureza es despreciable. La norma NACE MR 0175 indica que materiales con durezas mayores a 22 HRC se consideran susceptibles a que sufran daño pro hidrógeno, sin embargo de los múltiples ensayos de HIC que se han realizado, y como se demostró en el coeficiente de correlación individual, la dureza no presenta una correlación lineal con respecto a los

parámetros de HIC, como se observa en la figura 79, y esto se vió con todos las variables al determinar su relación individual. Uno de los parámetros importantes es la globulización, sin embargo también se encontró que solo con valores mayores al 95% se asegura que el material cumpla con el ensayo de HIC, y a valores inferiores no existe correlación lineal alguna, como se ve en las figuras 80, 81 y 82.

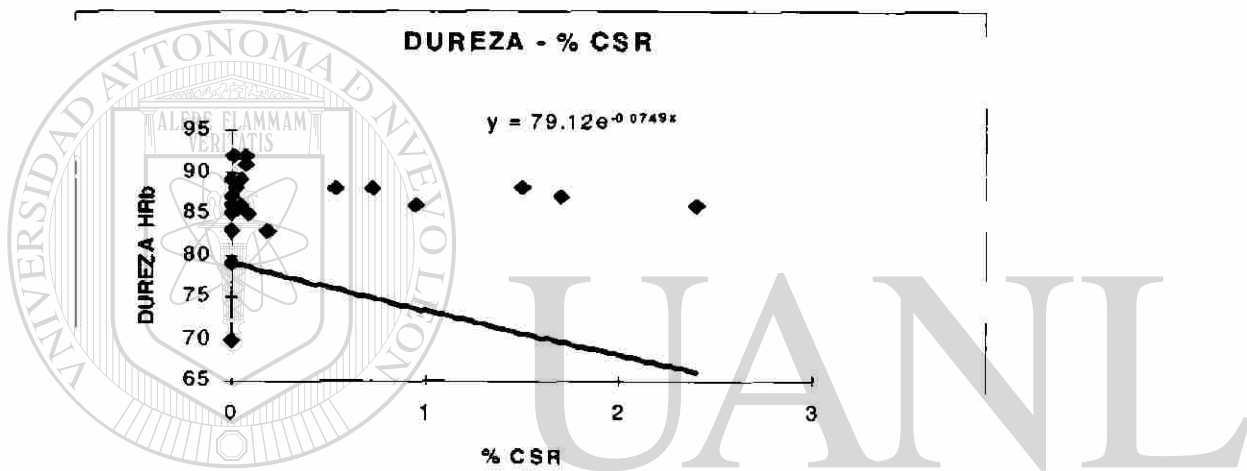


Figura 74.- Gráfica de dureza contra % de CSR en aceros al carbono

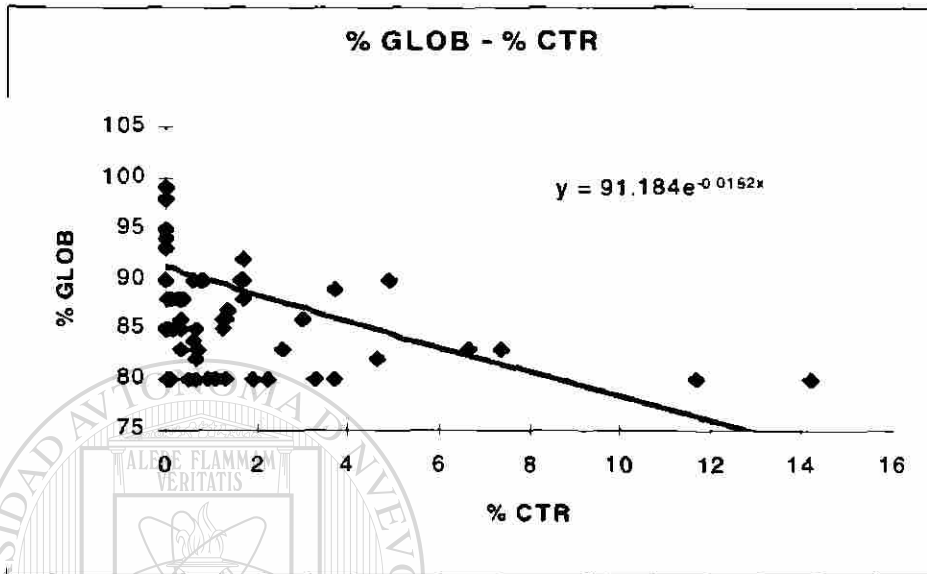


Figura 75.- Relación de % de Globulización vs %CTR

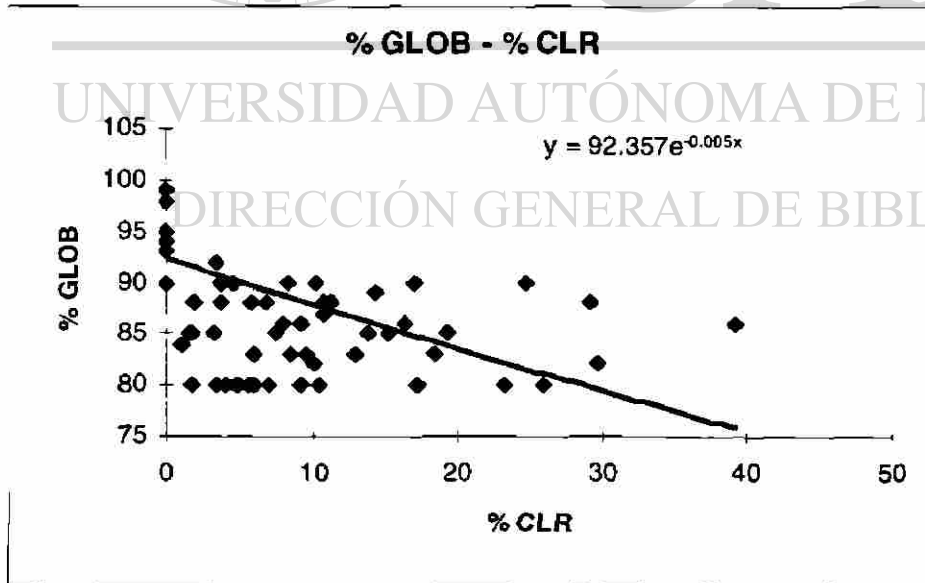


Figura 76.- Relación de % de Globulización vs %CLR

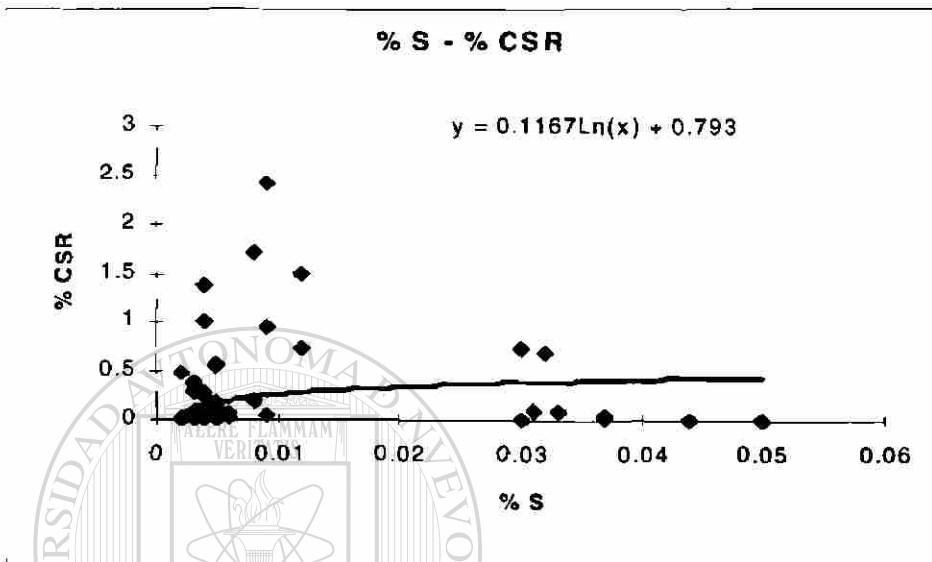


Figura 77.- Relación de % de Globulización vs %CSR

La velocidad del transporte de los átomos de hidrógeno a través del metal, durante la primera permeación podría ser afectada, tanto por las trampas reversibles como las irreversibles, así como por la reducción de cualquier óxido presente en la superficie de carga. Al estado estable, todas las trampas irreversibles son ocupadas, Si los átomos de hidrógeno móvil se eliminan y se realiza un nuevo ensayo de permeación, la diferencia entre el primero y segundo transitorio de permeación puede ser utilizado para evaluar la influencia de las trampas irreversibles en el transporte, asumiendo que la reducción del óxido es despreciable.

Las condiciones en el lado de carga de la muestra pueden ser alteradas en algunos ambientes, induciendo una caída de la corriente de oxidación después de llegar al estado estable. La velocidad de decaimiento puede determinarse por difusión y atrapamiento reversible solamente, de esta manera se puede

utilizar para evaluar el efecto de las trampas irreversibles en el transporte durante el primer transitorio.

La Comparación entre los transitorios de permeación repetidos, con los obtenidos para metales puros se puede utilizar para evaluar el efecto de las trampas reversibles en el transporte del hidrógeno atómico. Esta práctica es aplicable para sistemas en los cuales los átomos de hidrógeno se generan uniformemente sobre la superficie de carga de la membrana, y no es aplicable para evaluar sistemas corrosivos, en los cuales ocurre ataque por picaduras, al menos que el ambiente de la celda de carga esté diseñado para simular corrosión localizada por picadura y toda la superficie de carga del metal sea activa.

La practica aquí descrita puede ser utilizada para materiales a lo que se les a aplicado carga (con esfuerzos) o sin aplicación de carga, solo que al ensayar los materiales con esfuerzos debe tomarse en cuenta el método de carga.

En cuanto a las relaciones estadísticas, los modelos propuestos para *DEFF* ofrecen un buen comportamiento de residuales, es decir, la heterocedasticidad (varianza no constante) es leve y no hay evidencia en contra de distribución normal. Los P-valores mostrados indican que los coeficientes son significativos a un nivel del 95% de confianza; aunque los valores de R^2 obtenidos son pequeños, indicando que a lo más un 50% de la variabilidad de *DEFF* es explicada mediante estos modelos.

Algunas variables fueron excluidas del estudio porque no proporcionaban información significativa. Algo no esperado es que para *JMAX* no se pudo hallar un modelo de regresión, ni siquiera utilizando las mismas variables que en los modelos para *DEFF*.

Es posible que los resultados obtenidos sean una consecuencia directa del experimento, esto es, las combinaciones de valores de las variables independientes bajo las cuales se midieron las variables *JSS* y *DEFF*.

Se presentan dos modelos para *DEFF* que proporcionan una explicación de a lo más el 50% de la variabilidad. Ambos modelos satisfacen los supuestos de un modelo de regresión y pueden utilizarse para estimar *DEFF* para ciertos valores de las variables independientes correspondientes, pero con la precaución necesaria dado el porcentaje de variabilidad explicada.

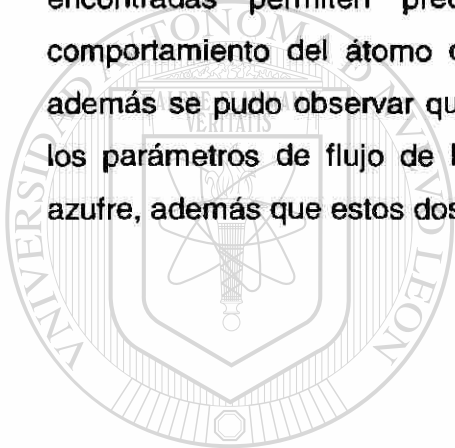
Para *JMAX* no fue posible obtener un modelo de regresión significativo. El no obtener un modelo (para *JMAX*) o el solo explicar a lo más el 50% de la variabilidad (para *DEFF*) puede ser consecuencia directa de las distintas combinaciones de valores de las variables independientes, esto es, el diseño del experimento. Por tanto es posible que mediante algún otro diseño, que tome en cuenta el objetivo de ajustar un modelo de segundo grado mediante regresión, se obtengan mejores resultados. También es posible que los resultados obtenidos se deben a la cantidad de datos con que se realizó el análisis.

Con los análisis estadísticos se logró ponderar el efecto de las diferentes variables metalúrgicas de los aceros analizados sobre el parámetro de difusión de hidrógeno, lo que permite mediante cálculos matemáticos tener una idea clara del comportamiento que tendrán éstos en campo.

Lo anterior permitirá contar con planes más adecuados de monitoreo de los equipos que manejan hidrógeno, así como los planes de inspección, además de que la técnica de permeación de hidrógeno es mucho más adecuada para monitorear equipos, que las técnicas convencionales. La técnica de permeación permite monitorear los equipos en forma continua o intermitente, ya que las celdas pueden ser colocadas de forma permanente y mediante un equipo de

adquisición de datos lograr tener información continua de la concentración y flujos de hidrógeno a través de las paredes de lo equipos.

Las relaciones de correlación encontradas muestran que el flujo de hidrógeno, no es función de unos cuantos parámetros, sino que se requiere de todo un escenario para poder correlacionar o predecir el efecto del hidrógeno en el material. Las relaciones encontradas muestran una mayor ponderación del nivel de inclusiones sobre el resto de los parámetros a evaluar. Las relaciones encontradas permiten predecir con una grado de confianza alto el comportamiento del átomo de hidrógeno dentro de la membrana del metal, además se pudo observar que los parámetros que más influencia tienen sobre los parámetros de flujo de hidrógeno, son las inclusiones y el contenido de azufre, además que estos dos parámetros tienen relación entre sí.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

6. CONCLUSIONES

Con el trabajo realizado, se concluye:

6.1. La difusión del hidrógeno a través de una membrana de acero al carbono, no depende solo de una variable como se ha pensado hasta ahora, sino que es una variable dependiente de un conjunto de eventos metalúrgicos.

6.2. Se obtuvo una relación multivariable que cuantifica los efectos ponderados de las diferentes variables metalúrgicas con los parámetros de flujo de hidrógeno.

6.3. Con lo mencionado en el punto anterior, y en conjunción con la concentración crítica de hidrógeno en un acero se podrá determinar cualitativamente si éste sufrirá agrietamiento inducido por hidrógeno cuando se encuentre en servicio en ambiente amargo.

6.4. Con las ecuaciones obtenidas se podrá determinar el coeficiente de difusión de hidrógeno de un acero al carbono del tipo API 5L, desde que sale de fabricación, de tal forma que al entrar en servicio se tendrá además de su caracterización normal, su comportamiento en ambiente amargo.

6.5. Es importante fijar las condiciones de prueba ya que las variables electroquímicas tienen un efecto fuerte sobre los resultados obtenidos.

7. TRABAJOS POSTERIORES.

Se recomienda continuar con estudios sobre:

- Flujo de hidrógeno en soldadura y zona afectada por el calor, en aceros al carbono.
- Estudios de permeación de hidrógeno en aceros inoxidables, tanto en metal base como en soldadura.
- Estudios de relación del flujo de hidrógeno con el factor de intensidad de esfuerzos K_{ISSC} , para aceros de alta resistencia.
- Aplicación de la técnica de permeación de hidrógeno, para sistemas de protección catódica.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Fontana, M.G. and Green, N.D.; CORROSION ENGINEERING; Second Edition; p. 1-18, 109-115.
- 2) P.F. Timmins; Hydrogen Damage in Steels; ASM International; The Materials Information Society.
- 3) Reyes, F.A., Solis, S.G., Marchetti, S.V.; HIC; Presentación
- 4) Cayard, M.S.; Kane, R.D.; Joia, C.J.B.; Correia, L.A.; Methodology for the application of hydrogen flux monitoring devices to assess equipment operating in wet H₂S service; CORRION 98, San Diego, CA.
- 5) Hydrogen Flux Monitoring of Steel Equipment in H₂S Contact
- 6) Timmins, P.F.; Solution to Hydrogen Attack in Steels; ASM International; p. 51-99.
- 7) Oriani, R.A.; Hydrogen in Metals; Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking; Staehle, A.J. Forty, and Van Roogen D.; Ed. NACE, 1967; p. 32-50
- 8) G.M. Pressouyre, " Current Solutions to Hydrogen Problems," presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steels (Washington, D.C.), American Society for Metals, 1982
- 9) Metals Hándbook, 7th ed., American Society for Metals, 1948, p 1208
- 10) M.L. Hill and E.W. Johnson The Solubility of Hydrogen in Alpha Iron, Trans. AIME, Vol. 221 (No. 12), Dec 1961, p 622-629
- 11) W. Geller and T. Sun, Influence of Alloy Additions on Hydrogen Diffusion in Iron and Contributions to the system Iron-Hydrogen, Arch. Eisenhüttenwes, Vol. 21, 1950, p 423-430
- 12) L.S. Darken and R.P Smith, Behavior of Hydrogen in Steel during and after Immersion in Acid, Corrosion, Vol. 5, 1949. p 1-16
- 13) J.R. Manning, and Theory of Diffusion, Diffusion, American Society for Metals, 1973, p 1-24
- 14) E.W. Johnson and M.L. Hill, The Diffusivity of Hydrogen in Alpha Iron, Trans. AIME, Vol. 218, Dec 1960, p 1104-1112.

- 15) J.D. Hobson, the Diffusion of Hydrogen in Steel at Temperatures of – 78°C to 200°C, J. Iron Steel Inst., Vol. 189, 1958, p 315 –321
- 16) J. Volkl and G. Alfred, Diffusion of Hydrogen in Metals, Hydrogen in Metals, Vol.1, Basic Properties, G. Alfred and J. Volkl, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1978, p 327-329.
- 17) C.A. Wert, Trapping of Hydrogen in Metals, Hydrogen in Metals, Vol. 2, Application Oriented Properties, G. Alfred and J. Volkl, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1978. p 305-330
- 18) A. McNabb and P.K. Foster, A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels, Trans. AIME, Vol. 227, June 1963, p 618-627}
- 19) H. Johnson, N. Quick, and A.J. Kumnick, Hydrogen Trapping Mechanisms by Permeation Techniques, Scr. Metall., Vol. 13, 1979, p 67-72
- 20) G.M. Pressouyre, A Classification of Hydrogen Traps in Steel, Metall. Trans., Vol. 10A, Oct 1979, p 1571-1579.
- 21) P.K. Foster, A. McNabb, and C.M. Payne, On the Rate of Loss of Hydrogen from Cylinders of Iron and Steel, Trans. AIME, Vol. 233, 1965, p 1022-1031.
-
- 22) A.J. Kumnick and H.H. Johnson, Steady State Hydrogen Transport through Zone Refined Irons, Metall. Trans., Vol. 6A, May 1975, p 1087-1091.
- 23) W.E. Erwin and J.G. Kerr, The Use of Quenched and Tempered 21/4Cr-1Mo Steel for Thick Wall Reactor Vessels in Petroleum Research and Application, Weld. Res. Counc. Bull., No. 275, Feb 1982; Welding Refinery Processes: An Interpretive Review of 25 Years of Research and Application, Weld. Res. Counc. Bull., No. 275, Feb 1982.
- 24) W.W. Johnson and S.J. Hudak, Hydrogen Embrittlement of Austenitic Steels Steel Weld Metal with Special Consideration Given to the Effects of Sigma Phase, Weld. Res. Counc. Bull., No. 240, Aug 1978.
- 25) R. Coe and J. Moreton, Estimation of Diffusivity Coefficients for Hydrogen in Ferrous Materials, Br. Weld. J., Vol. 14 (No. 6), June 1967, p 313-320.

- 26) G.H. Geiger and O.F. Angeles, The Relationship between Shutdown Procedures and Possible Hydrogen-Induced Flaking in Thick-Wall Hydrogenation Reactors, Proc. API Div. Refining, Vol. 50, 1970, p 892-921.
- 27) F.W. Vitovec, paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steels (Washington, DC), American Society for Metals, 1982.
- 28) P.G. Shewman, Hydrogen Attack of Carbon Steel, Metall. Trans., Vol.7A, 1976, p 279-286
- 29) C.G. Interrante, G.A. Nelson, and C.M. Hudgens, Interpretive Report on Effect of Hydrogen in pressure Vessel Steels, Weld. Res. Counc. Bull., No. 145, Oct 1969, p 33-42.
- 30) R.M. Latanision, H.G. Gastine, and C.R. Compeau, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement: Differences and Similarities, Environment – Sensitive Fracture of Engineering Materials, 1977, p 48-70
- 31) A.W. Thompson and I.M. Bernstein, Metallurgical Variables in Hydrogen-Assisted Environmental Fracture ,Adv. Corros. Sci. Technol., Vol 7, 1980, p 53-175.
- 32) R. S. Treseder, Influence of Yield Strength on Anodic Stress Corrosion Cracking Resistance of Weldable Carbon and Low Alloy Steels with Yield Strengths Below 100 ksi, Weld. Res. Counc- Bull., Nov. 1978, p 27-33
- 33) B.F Brown "Stress Corrosion Cracking and Related Phenomena in High Strength Steels, Report 6041, National Research Laboratory, 6 Nov 1963

- 34) E.H. Phelps Mechanism of Cracking of High Strength Martensitic Stainless Steels in Sodium Chloride Solutions Proc. Conf, Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, R.W Staehle, A.J. Forty, and D. van Roogen, Ed, National Association of Corrosion Engineers, 1967, p 398.
- 35) C.G. Interrante, G.A. Nelson, and C.M. Hudgens, Interpretive Report on, Effect of Hydrogen in Pressure Vessel Steels, Weld. Res. Counc, Bull., No. 145, Oct 1969, p 26-29.
- 36) M.R. Louthan, - Jr, and R.P. McNitt, The Role of Test Technique in Evaluating Hydrogen Embrittlement Mechanisms, Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, A.W. Thompson and I.M. Bernstein, Ed., TMS-AIME, 1976, p 496-506
- 37) C.A. Zapffe and C.E. Sims, Hydrogen Embrittlement, internal Stress and Defects in Steel, Trans AIME Vol. 145, p 145, 1941 p 225-259.
- 38) A.R. Troiano, The role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Trans. ASM, Vol. 52, 1960, p 54-80
- 39) R.A. Oriani A Mechanistic Of Hydrogen Embrittlement of Steels, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol 76, 1972, p 848-857.
-
- 40) N.J. Petch and P. Stables, Delayed Fracture of Metals under Static Load, Nature, Vol 169, 1952, p 842-843
- 41) N.J. Petch Lowering of the Fracture Stress due to Surface Adsorption, philos. Mag., Vol 1, 1956, p 331-335
- 42) C.D. Beachem, A New Model for Hydrogen Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement"), Metall Trans., Vol 3 (No. 2) Feb 1972, p 437-451
- 43) D.G. Westlake, A Generalized Model for Hydrogen, Embrittlement, ASM, Vol 62, 1969, p 1000-1006
- 44) P. Bastien and P. Azou, Effect of Hydrogen Deformation and Fracture of and Steel in Simple Tension, Proc. 1ST World Metallurgical Congress, American. Society for Metals, 1951, p 535-552

- 45) J.K. Tien, S.V. Nair, and R.R. Jensen, Dislocation Sweeping of Hydrogen and Hydrogen Embrittlement, Hydrogen effects in Metals, I.M. Bernstein and A.W. Thompson Ed., TMS-AIME, 1980, p 37-56.
- 46) G.M. Pressoyre, Industrial Implications of Hydrogen, 3rd *Int. Congress on Hydrogen and Materials*, Vol 1, P. Azou, Ed., Ecole Centrale, Paris, 1982, p 1-30
- 47) J.D. Hobson and C. Sykes, Effect of Hydrogen on the Properties of Low-Alloy Steels, *J. Iron Steel Inst.*, Vol 169, Oct 1951, p 209-220
- 48) T. Toh and W.M. Baldwin, Ductility of Steel with Varying Concentrations of Hydrogen, *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, w.d. Robertson Ed., John Wiley & Sons, 1956, p 176-186
- 49) J.T. Brown and W.M. Baldwin, Jr. Hydrogen Embrittlement of Steels, *J. Met.*, Vol 6, Feb 1954, p 298-303
- 50) R.P. Wei, K. Klier, G.W. Simmons, and Y.T. Chou, "Fracture Mechanics and Surface Chemistry Investigation of Environment-Assisted Crack Growth," presented at A.R. Troiano Festschrift on Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Case Western Reserve University, 2-3 June 1980
-
- 51) J.M. Hodge, M.A. Orehoski, and J.E. Steiner, Effect of Hydrogen Content on Susceptibility to Flaking, *Trans AIME*, Vol 230, Aug 1964, p 1182-1192
- 52) J.E. Steiner, "Control of Flaking and Other Hydrogen Problems in Heavy Forgings," presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steels (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 53) J.A. Kargol and C.G. Interrante, paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steels (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 54) D.D. Perlmutter and B.F. Dodge, Effects of Hydrogen on Properties of Metals, *Ind Eng, Chem.*, Vol 48 (No. 5), May 1956, p 885-893.

- 55) W. Hofmann and W. Rauls, Ductility of Steel under the Influence of External High Pressure Hydrogen, *Weld. J.*, Vol 44 (No.5), May 1965, p 225s-320s
- 56) G.G. Hancock and H.H. Johnson, Hydrogen, Oxygen, and Subcritical Crack Growth in a High-Strength Steel, *Trans. AIME*, Vol 236, April 1966, p 513-516
- 57) R.A. Oriani, Hydrogen Embrittlement of Steels, *Ann. Rev Mater. Sci.*, 1978, p 327-357
- 58) Terminology for Fracture Testing," E 616-82, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 10, ASTM, 1982.
- 59) W. Thompson and I.M. Bernstein, in *Hydrogen Effects in Metals*, I.M. Bernstein and A.W. Thompson, Ed., TMS-AIME, 1980, p291
- 60) C.G. Interrante, paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steel (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 61) G.M. Presssoure, paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steel (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 62) H.W. Pickering and M. Zamanzadeh, in *Hydrogen Effects in Metals*, I.M. Bernstein and A.W. Thompson, Ed., TMS-AIME, 1980, p143
-
- 63) Work by C. Ouichi en al., cited in *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, A.W. Thompson and I.M. Bernstein, Ed., TMS-AIME, 1976, p41
- 64) M. Iino et al., paper presented at ASM Conf Hydrogen Damage in Steel (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 65) G. Philipponneau et al., paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steel (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 66) K.G. Schmitt-Thomas et al., in *2nt Int. Congress Hydrogen in Metals*, Paper 4A6, Pergamon Press, 1977
- 67) G.G.Hancock and E.E. Johnson, *Trans. AIME*, Vol 236, 1966, p207
- 68) R. Clermont et al., in *2nd Int. Congress Hydrogen in Metals*, Paper 1A2, Pergamon Press, 1977

- 69)McBreen and M.A. Genshaw, in *Proc. Conf. Fundamental Aspects of SCC*, Oh State University, 1967, p51
- 70)K.Suzuki et al., Paper S473, presented at 101st Iron Steel Inst. Meeting, 1981
- 71)World Oil, July 1974
- 72)F.F.Lyle, Jr., et al., *Mater. Perform.* Vol 231,1978, p24
- 73)G. Herbsleb et al., *Corrosion*, Vol 36, 1981, p247
- 74)Y.S. Agarwala and J.J.Deluccia, Paper 226, presented at Corrosion '79, Nation Association Of Corrosion Engineers, 1979
- 75)Saito et al., in *Proc. 2nd JIM Int. Symp. Hydrogen in Metals*, Japan Institute Metals, 1979, p 469
- 76)S.S. Chatterjee and H.W. Pickering, in *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials* A.W. Thompson and I.M. Bernstein, Ed., TMS-AIME, 1976, p182
- 77)Singh, in *2nd Int. Congress Hydrogen in Metals*, Paper 3E3, Pergamon Press, 19
- 78)B.J. Berkowitz, *Scr. Metall.*, Vol 10, 1976, p871
-
- 79)Ogunleye, in *2nd Int. Congress Hydrogen in Metals*, Paper 1F6, Pergamon Press 1977
- 80)Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press. Oxford, U.K., 1956
- 81)W.J. Tropf and D. Kuhlmann-Wilsdorf, in *Proc. Int. Conf. Hydrogen in Metals*, I.M. Bernstein and A.W. Thompson, Ed., American Society for Metals, 1974, p739
- 82)D. Dubois et al., paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steel (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 83)B. Vialatte, paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steel (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 84)Kinoshita et al., paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steel (Washington, DC), American Society for Metals, 1982

- 85) J.W. Thomas and E.W. Klechka, in *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, A.W. Thompson and I.M. Bernstein, Ed., TMS-AIME, 1976, p542
- 86) J.P. Hirth, *Metall. Trans. A*, Vol 11, 1980, p 861
- 87) C.A. Wert, *Trapping of Hydrogen in Metals*, Vol 2, *Application Oriented Properties*, G. Alefeld and J. Volkl, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1978, 305.330
- 88) G.M. Pressouyre, *Metall. Trans.*, Vol 10A, Oct 1979, p 1571
- 89) U.P. Levchenko et al., *Cemaja Metall.*, Vol 10, 1975, p116
- 90) A.A. Sheinker, Tech. Report ONR, No. ER-7814-4, Creusot-Loire, 1978
- 91) W.F. Savage, paper presented at Int. Symp. Sulfide Inclusions in Steel (Rochest NY), 1974
- 92) Y.M. Tupilko et al., *Izv. V.UZ. Chernaya Metall.*, Vol 4, 1976, p 131
- 93) T. Inoue et al., in *Proc. 2nd JIM Int. Symp. Hydrogen in Metals*, Japan Institute Metals, 1979, p 433
- 94) Fukuzuka et al., *Tetsu-to-Hagané (J. Iron Steel Inst. Jpm.)*, Vol 64, 1978, p s_837
-
- 95) J.A. Brooks and A.W. Thompson, in *Proc. Int. Conf. Hydrogen in Metals*, I.M. Bernstein and A.W. Thompson, Ed., American Society for Metals, 1974, p 527
- 96) R. Gibala and D.S. De Miglio, in *Hydrogen Effects in Metals*, I.M. Bernstein and A.Thompson, Ed., TMS-AIME, 1980, p 113
- 97) M.F. Stevens et al., in *2nd Int. Congress Hydrogen in Metals*, Pergamon Press, 1977
- 98) G.M. Pressouyre, *Acta Metall.*, Vol 28, 1980, p 895
- 99) G.M. Pressouyre and I.M. Bernstein, *Metall. Trans.*, Vol 12A, 1981, p 835
- 100) G.M. Pressouyre and I.M. Bernstein, *Acta Metall.*, Vol 27, 1979, p 89
- 101) H.Y. Yu and J.C.M. Li, *Nucl. Met.* Vol 20, 1976, p 872
- 102) Shibata and K. Ono, *Mater. Sci. Eng.*, Vol 34, 1978, p 131

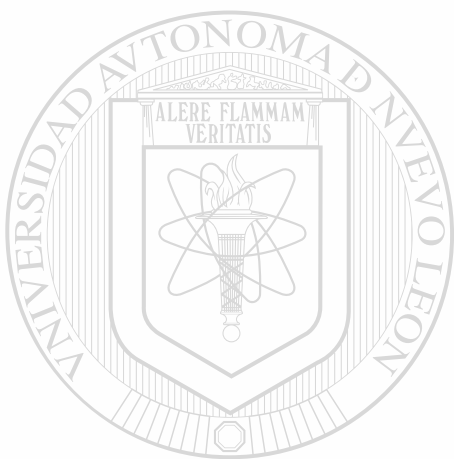
- 103) Iino, *Metall. Trans.*, Vol 9 A, 1978, p 1581
- 104) J.C.M. Li, *Metall. Trans.*, Vol 9 A, 1978, p 1353
- 105) Y. Ito et al., *Tetsu-to-Hagame* (J. Iron Steel Inst. Jpn.) Vol 66, 1980, p 647
- 106) F. Terasaki et al., *Sumitomo Search*, No. 19, 1978, p 103
- 107) T. Taira et al., *Corrosion*, Vol 37, 1981, p 5
- 108) Beguinot and G.M. Pressouyre, C.L. Tech. Rep. No. 80528, Creusot-Loire, 1980
- 109) P.E. Waudby, *Int. Met. Rev.*, Vol 2, 1978, p 74
- 110) Sanbongi, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, Vol 19, 1979, p 1
- 111) Luyck et al., *Metall. Trans.*, Vol 1, 1970, p 3341
- 112) Y. Nakai et al., *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, Vol 19, 1979, p 401
- 113) I.G. Davies et al., *Met Technol.*, Vol t, 1974, p 241
- 114) T. Taira et al., paper presented at ASM Conf. Hydrogen Damage in Steel (Washington, DC), American Society for Metals, 1982
- 115) W.G. Wilson, *AIME Electrical Furnace Conf.*, Vol 31, 1973, p 154
- 116) G.M. Pressouyre and C.Zmudzinski, paper presented at 4th World Hydrogen Energy Conf. (Pasadena), International Association for Hydrogen Energy, 1982
- 117) D.D. Mason, *Philos. Mag.*, Vol 39, 1979, p 455
- 118) C.J. MacMahon et al., in *Proc. Int. Conf. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, National Association of Corrosion Engineers, 1973, p 649
- 119) Broek, David; **ELEMENTARY ENGINEERING FRACTURE MECHANICS**; Fourth revised edition; Klumber Academic Publishers.
- 120) I.M. Bernstein and B.B. Rath, *Metall. Trans.*, Vol 4, 1973, p 1545
- 121) Ikeda, A.; Kaneko, T.; Terasaki, F.; *Influence of Environmental Conditions and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Cracking of Line Pipe Steel*; Central Research laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.; NACE CORROSION 80; Mrch 3-7, 1980 palmer House Chicago, Illinois.

- 122) Yoshino, Y.; Metallurgical Influences on the Hydrogen Uptake by Steel in H₂S Environment; CORROSION-NACE, Vol. 39, No. 11, November, 1983; pp 435-444.
- 123) Hay, M.G.; Correlation of laboratory hydrogen induced cracking test environments with field sour gas environments using hydrogen permeation measurements; CORROSION 91; The NACE annual conference; Cincinnati, Ohio.
- 124) Boellinghaus, Th.; Hoffmeister, H.; Klemme, J.; Alzer, H.; Hydrogen Permeation in a Low carbon Martensitic Stainless Steel Exposed to H₂S Containing Brines at Free Corrosion; CORROSION NACEExpo99; San Antonio, TX; April 25-30
- 125) ASTM Designation G 148-97; Standard practice for hydrogen uptake, permeation and transport in metals by an electrochemical technique.
- 126) Morris, D.R.; Sastri, V.S.; Elboudani, M.; Revie, R.W.; Electrochemical sensors for monitoring hydrogen in steel; CORROSION ENGINEERING; 1994; NACE International.
-
- 127) Manolatos, P.; Jerome, M.; Galland, J.; Necessity of palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurement on iron.
- 128) Abayarathna; Ali Naragi; Overview of hydrogen permeation measurement and monitoring techniques; CORROSION 98.
- 129) Hay, M.G.; Rider, W.; Integrity management of a HIC-damaged pipeline and refinery pressure vessel through hydrogen permeation measurements; CORROSION 98.
- 130) Yépez, O.; Báez, V.; Vera, J.R.; A new concept for hydrogen permeation monitoring; CORROSION 99.
- 131) Yamakawa, K.; Nishimura, R.; Hydrogen permeation of carbon steel in weak alkaline solution containing hydrogen sulfide and cyanide ion.; Corrosion Science and Technology, NACE International 1999.

9. LISTADO DE TABLAS

- 1) Ejemplos de inhibidores.
- 2) Dependencia del coeficiente de difusión aparente (D_{app}) con el pH de la solución corrosiva⁽¹²⁵⁾
- 3) Determinación de la concentración crítica para iniciación de daño por hidrógeno a 25°C.
- 4) Coeficientes de difusión promedio del acero 13%Cr modificado a temperaturas elevadas.
- 5) Condiciones de ensayos preliminares
- 6) Condiciones de ensayos finales
- 7) Análisis químico de la placa ASTM A36 para ensayos preliminares
- 8) Pruebas mecánicas de la placa ASTM A36 para ensayos preliminares
- 9) Análisis metalográfico de la placa ASATM A36 para ensayos preliminares
- 10) Análisis químico de los saceros para ensayos finales
- 11) Pruebas mecánicas de los saceros para los ensayos finales.
- 12) Análisis metalográfico de los aceros para ensayos finales.
- 13) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno de acero ASTM A36 para ensayos preliminares
- 14) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #1.
- 15) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #2.
- 16) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #3.
- 17) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #4.
- 18) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #5.
- 19) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #6.
- 20) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #7.
- 21) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #8.
- 22) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #9
- 23) Evaluación del agrietamiento inducido por hidrógeno muestra #10.
- 24) Parámetros difusivos obtenidos en ensayos preliminares.
- 25) Parámetros difusivos de los ensayos finales.

- 26) Extracto de resultados de los ensayos finales
- 27) Coeficientes de difusión
- 28) Concentración de hidrógeno sub-superficial.
- 29) Difusividad efectiva de hidrógeno.
- 30) Masa de hidrógeno que cruza el espesor de la muestra.
- 31) Flujo de hidrógeno a través de la muestra
- 32) Correlaciones muestrales.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

10. LISTADO DE FIGURAS.

- 1) Esquema que ilustra la definición (c) concerniente a la metalurgia extractiva.
 - 2) Esquema del mecanismo general de la corrosión.
 - 3) Líneas de conducción en Alaska. (Trans Alaska).
 - 4) Aspecto de una refinería.
 - 5) Plataforma marina de producción petrolera.
 - 6) Aspecto de daños por corrosión, tanto macros como micros.
 - 7) Aspecto de un tramo de tubo dañado por ampollamiento por hidrógeno
 - 8) Esquema de la penetración del hidrógeno a través de la pared de acero.
 - 9) Relación de tamaños del átomo de hidrógeno, y los espacios intersticiales de la red del Fe.
 - 10) Aspecto de una tubería dañada por HIC. Corte transversal.
 - 11) Efecto de la forma de las inclusiones de FeS en la permeación de hidrógeno.
-
- 12) Diagrama de equilibrio para el sistema hierro-hidrógeno
 - 13) Solubilidad del hidrógeno en α hierro a 100 atm de gas hidrógeno
 - 14) Difusividad del hidrógeno en hierro
 - 15) Esquema de las trampas de hidrógeno
 - 16) Efecto del contenido de Hidrógeno en la reducción de área para un acero 3Cr-Mo tratado térmicamente a varios niveles de resistencia. Los valores adyacentes a las curvas representan la resistencia a la tensión.
 - 17) Ductilidad de un acero SAE 1020 en función de la relación de esfuerzo y temperatura. Superior, recosido a 675°C por 168 hrs. Inferior, Cargado catódicamente a 1A/cm por 1 hora en una solución al 4% de H₂SO₄, conteniendo Poisons de Fósforo y Azufre.
 - 18) Efecto del hidrógeno en defectos. B) Ejemplos de defectos.
 - 19) Parámetros para el grupo de defectos que atraparán Hidrógeno

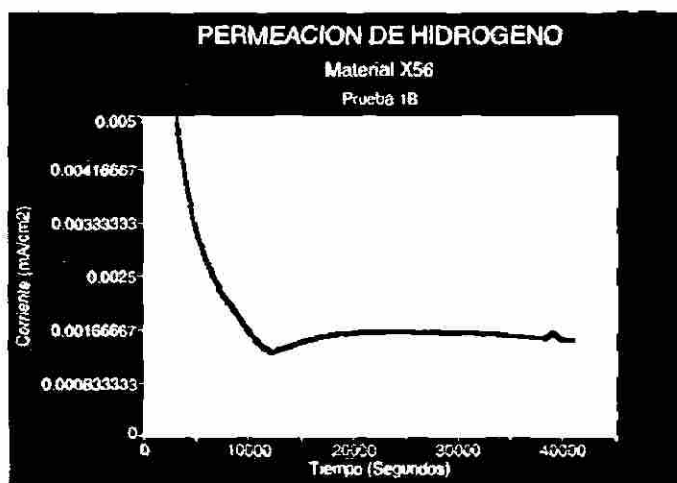
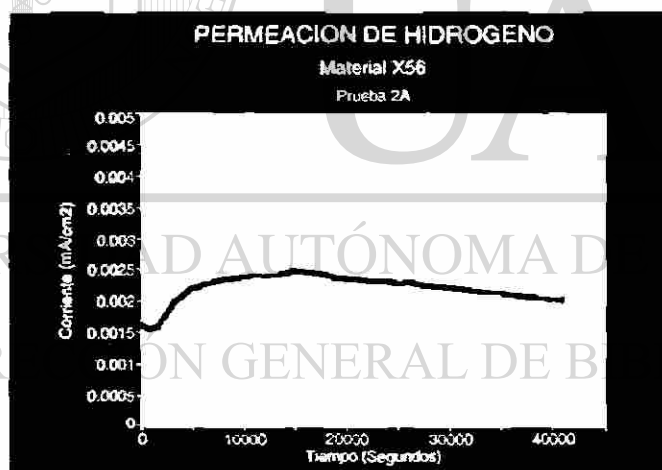
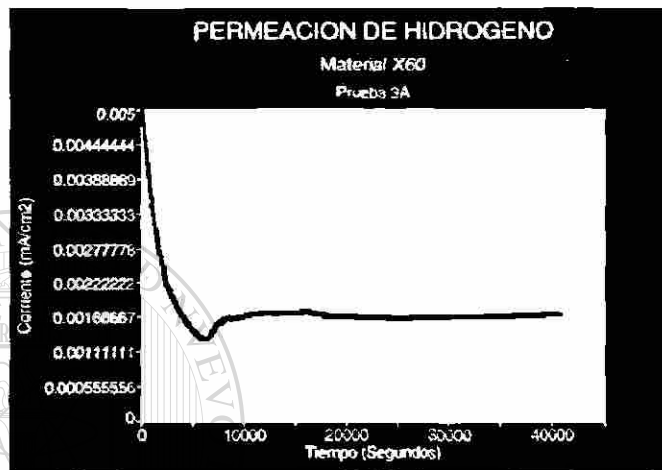
- 20) Efectos de la superficie
- 21) Niveles de desgasificación para niveles de esfuerzos aplicados en servicio
- 22) Ejemplo de tratamiento característico de Ca-RE
- 23) Influencia del contenido de sulfuro del acero en forma de MnS
- 24) Relación entre la densidad del HIC y la densidad del MnS
- 25) Relación de susceptibilidad al daño por hidrógeno, dependiendo del tipo de tratamiento térmico y microestructura.
- 26) a).- Curva de crecimiento de grieta; b).- Curva de resistencia residual.
- 27) Los campos de acción de la mecánica de fractura.
- 28) Los tres modos de carga.
- 29) Una grieta en un cuerpo arbitrario.
- 30) Superficie de fractura intergranular por corrosión bajo esfuerzos, en una aleación de Aluminio 7079 (Cortesía de Van Leeuwen).
- 31) Corrosión bajo esfuerzos de una aleación de aluminio 7079 en agua con sal (izquierda) y en aire húmedo (derecha) (Cortesía de Hartman).
- 32) Técnicas de Monitoreo Intrusivas y No Intrusivas
- 33) Comportamiento del flujo de hidrógeno en el experimento de Kane.
- 34) Diagrama esquemático del circuito experimental. *M* representa la membrana, *cathode* representa el lado catódico de la membrana ($X = 0$), y el opuesto *anode*, es el lado anódico de la membrana ($X = L$). *R_i* se refiere al electrodo de referencia conectado a través de un capilar de Luggin.
- 35) Esquema experimental para medición de la permeación de hidrógeno usando la técnica convencional propuesta por Devanathan y Stachurski
- 36) Cámara de recubrimiento al alto vacío Denton Vacuum Desk II
- 37) Celda Hull para determinar los parámetros de electrodeposición
- 38) Técnica de electrodeposición
- 39) Aplicación del recubrimiento Pallamarse
- 40) Sistema de medición de permeación de hidrógeno a través de membranas

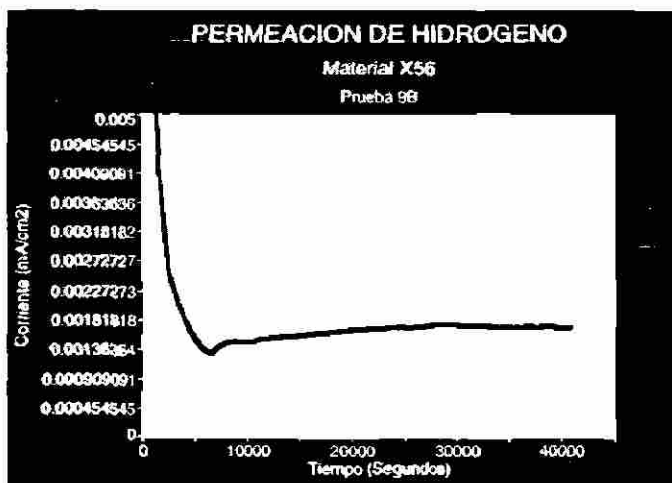
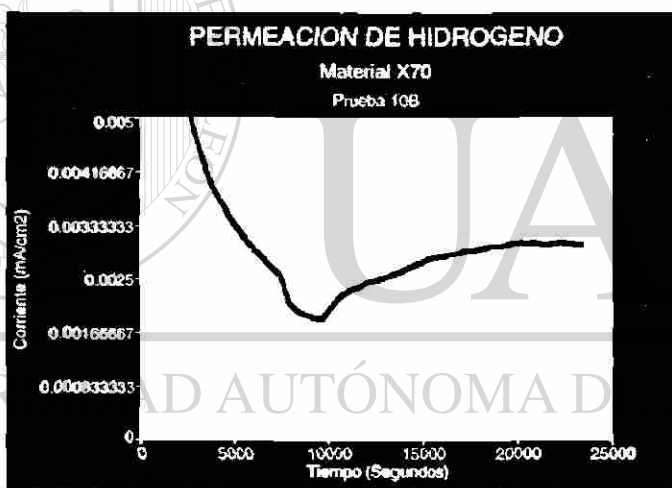
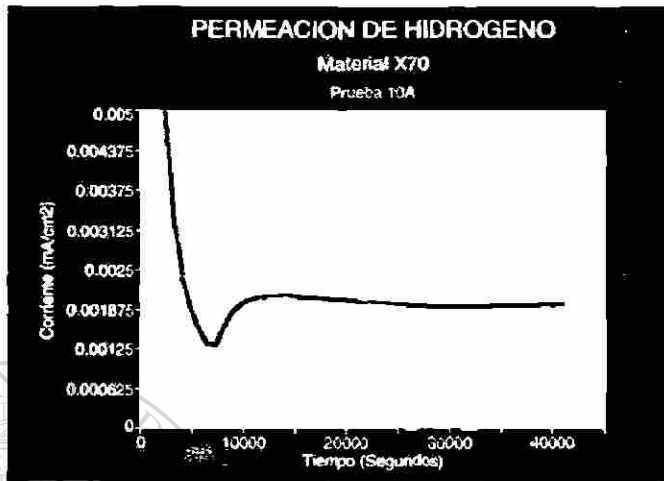
- 41) Celda electroquímica de difusión
- 42) Esquema que muestra los diferentes parámetros a encontrar en el método gráfico.
- 43) Nivel de inclusiones de la placa ASTM A36. 100X
- 44) Microestructura de la placa ASTM A36. 100X. Atacada con nital.
- 45) Nivel de inclusiones de la muestra 1. 100X
- 46) Nivel de inclusiones de la muestra 2. 100X
- 47) Nivel de inclusiones de la muestra 3. 100X
- 48) Nivel de inclusiones de la muestra 4. 100X
- 49) Nivel de inclusiones de la muestra 5. 100X
- 50) Nivel de inclusiones de la muestra 6. 100X
- 51) Nivel de inclusiones de la muestra 7. 100X
- 52) Nivel de inclusiones de la muestra 8. 100X
- 53) Nivel de inclusiones de la muestra 9. 100X
- 54) Nivel de inclusiones de la muestra 1 Nivel de inclusiones de la muestra 10. 100X.
- 55) Microestructura de la muestra 1. 100X. Atacada con nital
- 56) Microestructura de la muestra 2. 100X. Atacada con nital
- 57) Microestructura de la muestra 3. 100X. Atacada con nital
- 58) Microestructura de la muestra 4. 100X. Atacada con nital
- 59) Microestructura de la muestra 5. 100X. Atacada con nital
- 60) Microestructura de la muestra 6. 100X. Atacada con nital
- 61) Microestructura de la muestra 7. 100X. Atacada con nital
- 62) Microestructura de la muestra 8. 100X. Atacada con nital
- 63) Microestructura de la muestra 9. 100X. Atacada con nital
- 64) Microestructura de la muestra 10. 100X. Atacada con nital
- 65) Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #1 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.
- 66) Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #2 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.

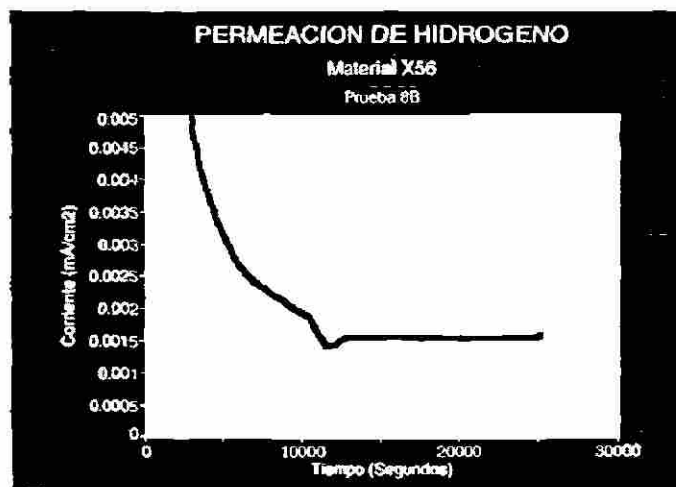
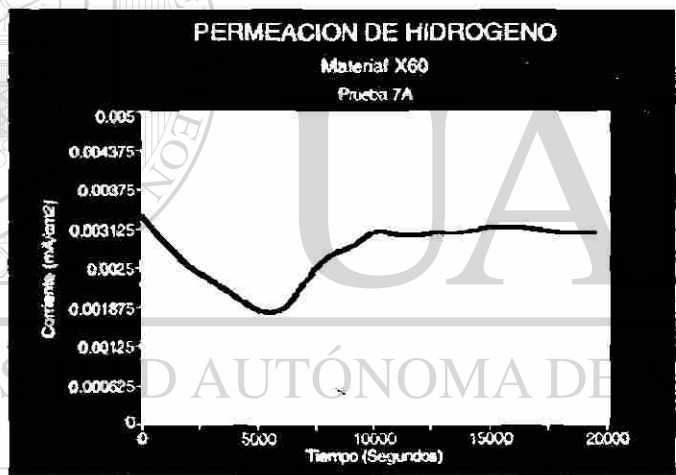
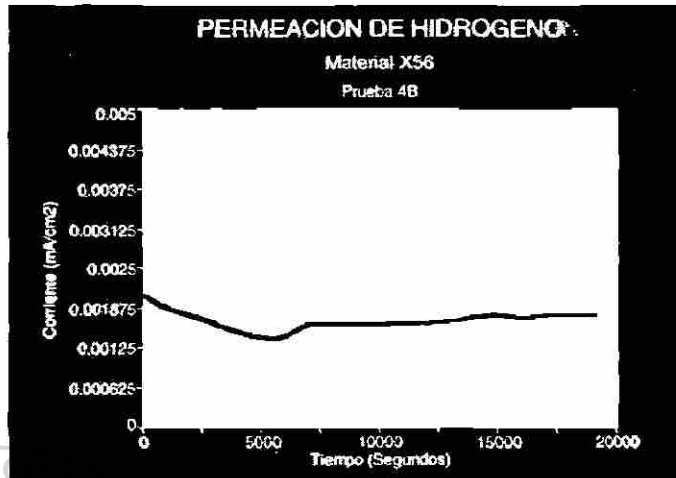
- 67) Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #3 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.
- 68) Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #4 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.
- 69) Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #5 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.
- 70) Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #6 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.
- 71) Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #7 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.
- 72) Aspecto de las grietas encontradas en la muestra #8 después del ensayo de HIC. 100X. Atacada con Nital.
- 73) Esquema ilustrando la condición de la entrada de hidrógeno (Carga en $X=0$) y el lado de la salida ($X=L$). C^o y C son las concentraciones de hidrógeno en la membrana a $X=0$ y a $X=L$ respectivamente.
- 74) Relación de la dureza con el daño por hidrógeno
- 75) Relación de la globalización con el daño por hidrógeno
- 76) Relación de la globalización con el daño por hidrógeno
- 77) Relación de la globalización con el daño por hidrógeno

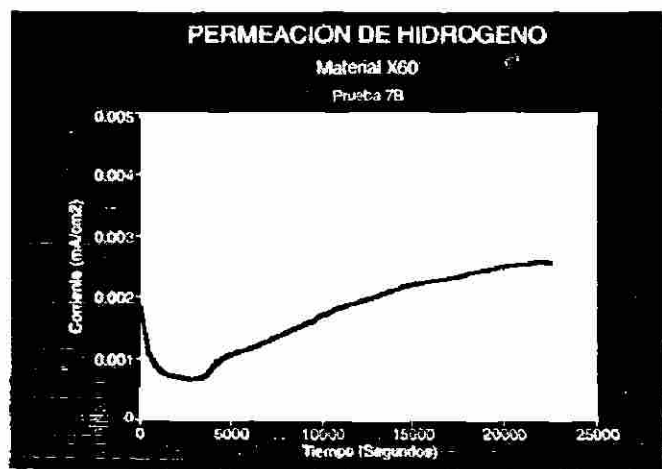
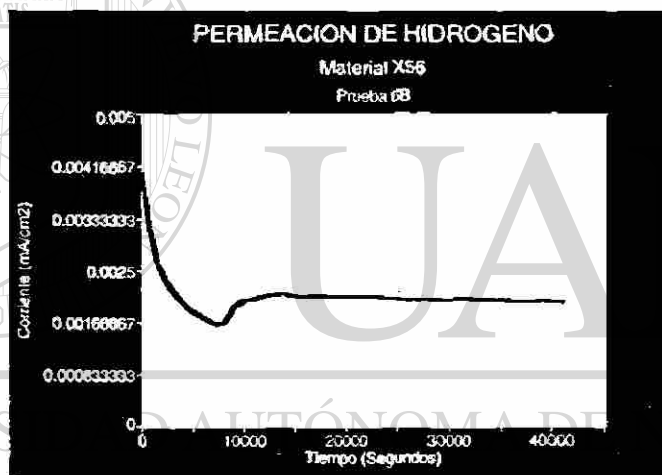
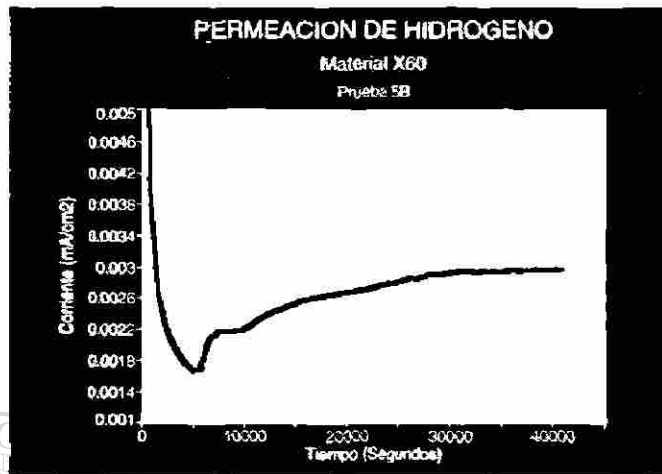
11 APÉNDICES.

11.1. Apéndice 1.- Algunas gráficas obtenidas en el equipo electroquímico, durante la fase experimental.

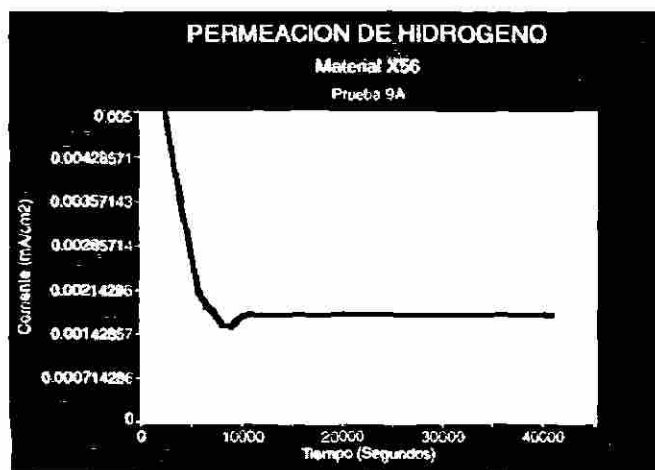
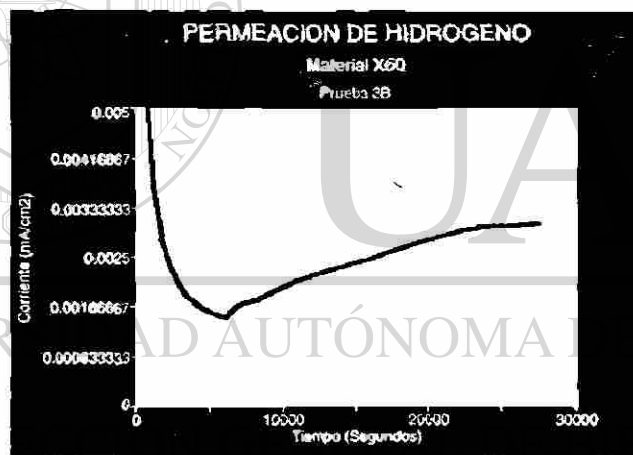
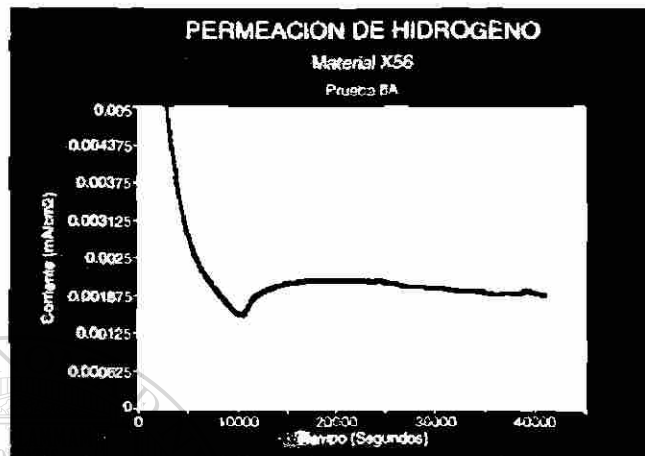






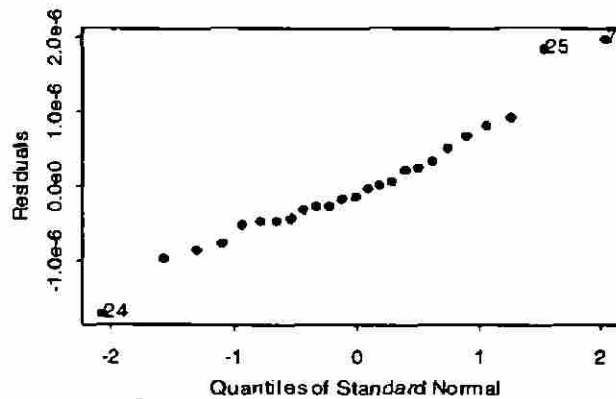
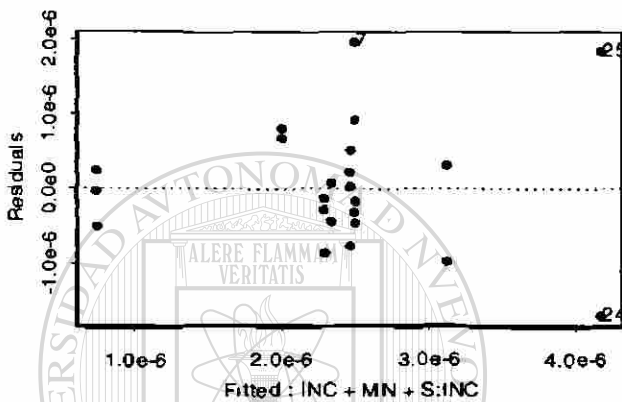


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

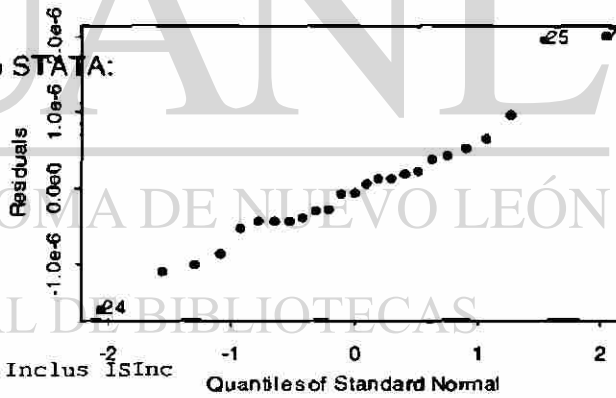
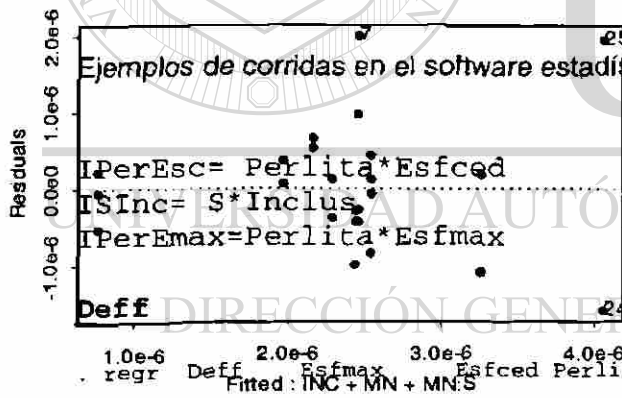


11.2. Apéndice 2.- Diagramas para modelos de DEFF: valores ajustados vs. residuales y de papel normal para residuales.

PRIMER MODELO PARA DEFF: $E(DEFF) = \beta_0 + \beta_1 INC + \beta_2 MN + \beta_3 S:INC$



SEGUNDO MODELO PARA DEFF: $E(DEFF) = \beta_0 + \beta_1 INC + \beta_2 MN + \beta_3 MN:S$



Ejemplos de corridas en el software estadístico STATA:

```

IPerEsc= Perlita*Esfcad
ISInc= S*Inclus
IPerEmax=Perlita*Esfmax
Deff
    
```

Source	SS	df	MS
Model	7.8953e-12	5	1.5791e-12
Residual	1.9978e-12	11	1.8162e-13
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13

```

Number of obs = 17
F( 5, 11) = 8.69
Prob > F = 0.0015
R-squared = 0.7981
Adj R-squared = 0.7063
Root MSE = 4.3e-07
    
```

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
Esfmax	-5.43e-08	1.06e-08	-5.142	0.000	-7.76e-08 -3.11e-08
Esfcad	4.01e-08	1.35e-08	2.977	0.013	1.05e-08 6.97e-08
Perlita	2.73e-07	5.69e-08	4.801	0.001	1.48e-07 3.99e-07
Inclus	-1.20e-06	1.88e-07	-6.357	0.000	-1.61e-06 -7.83e-07
ISInc	.000007	.0000109	6.400	0.000	.000046 .0000941
_cons	.0000102	4.02e-06	2.530	0.028	1.32e-06 .000019


```
. regr Deff IPerEsc Esfmax Esfced Includ ISInc
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	17
Model	7.8849e-12	5	1.5770e-12	F(5, 11) =	8.64
Residual	2.0081e-12	11	1.8256e-13	Prob > F =	0.0015
				R-squared =	0.7970
				Adj R-squared =	0.7048
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13	Root MSE =	4.3e-07

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
IPerEsc	6.65e-10	1.39e-10	4.783	0.001	3.59e-10 9.70e-10
Esfmax	-5.40e-08	1.05e-08	-5.122	0.000	-7.72e-08 -3.08e-08
Esfced	1.89e-08	1.15e-08	1.639	0.129	-6.48e-09 4.43e-08
Includ	-1.20e-06	1.90e-07	-6.332	0.000	-1.62e-06 -7.84e-07
ISInc	.0000702	.000011	6.375	0.000	.000046 .0000944
_cons	.0000187	4.67e-06	4.008	0.002	8.44e-06 .000029

```
. regr Deff Esfmax IPerEsc Includ ISInc
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	17
Model	7.3946e-12	4	1.8486e-12	F(4, 12) =	8.88
Residual	2.4985e-12	12	2.0821e-13	Prob > F =	0.0014
				R-squared =	0.7475
				Adj R-squared =	0.6633
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13	Root MSE =	4.6e-07

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
Esfmax	-4.57e-08	9.88e-09	-4.627	0.001	-6.73e-08 -2.42e-08
IPerEsc	5.98e-10	1.42e-10	4.214	0.001	2.89e-10 9.07e-10
Includ	-1.11e-06	1.93e-07	-5.733	0.000	-1.53e-06 -6.87e-07
ISInc	.0000648	.0000112	5.776	0.000	.0000403 .0000892
_cons	.0000225	4.33e-06	5.207	0.000	.0000131 .0000319

```
. regr Deff IPerEmax Esfmax Includ ISInc
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	17
Model	6.3592e-12	4	1.5898e-12	F(4, 12) =	5.40
Residual	3.5339e-12	12	2.9449e-13	Prob > F =	0.0101
				R-squared =	0.6428
				Adj R-squared =	0.5237
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13	Root MSE =	5.4e-07

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
IPerEmax	3.12e-10	1.04e-10	3.006	0.011	8.58e-11 5.38e-10
Esfmax	-4.10e-08	1.20e-08	-3.410	0.005	-6.71e-08 -1.48e-08
Includ	-8.96e-07	2.00e-07	-4.473	0.001	-1.33e-06 -4.59e-07
ISInc	.0000526	.0000117	4.511	0.001	.0000272 .000078
_cons	.0000216	5.50e-06	3.927	0.002	9.61e-06 .0000336

```
. regr Deff Esfmax Esfced S Includ Perlita
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	17
				F(5, 11) =	3.91

Model	6.3291e-12	5	1.2658e-12	Prob > F	= 0.0278
Residual	3.5640e-12	11	3.2400e-13	F-squared	= 0.6197
-----				Adj R-squared	= 0.4760
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13	Root MSE	= 5.7e-07

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Esfmax	-9.17e-08	2.37e-08	-3.868	0.003	-1.44e-07	-3.95e-08
Esfced	6.81e-08	2.32e-08	2.941	0.013	1.71e-08	1.19e-07
S	.0006486	.0001523	4.258	0.001	.0003133	.0009838
Inclus	-1.64e-07	4.55e-08	-3.611	0.004	-2.65e-07	-6.42e-08
Perlita	2.52e-07	7.88e-08	3.191	0.009	7.81e-08	4.25e-07
_cons	.0000113	5.50e-06	2.048	0.065	-8.42e-07	.0000234

Jss

. regr Jss Perlita Esfmax Esfced S Inclus

Source	SS	df	MS
Model	6.0136e-22	5	1.2027e-22
Residual	8.0462e-23	11	7.3147e-24
Total	6.8182e-22	16	4.2614e-23

Number of obs = 17
F(5, 11) = 16.44
Prob > F = 0.0001
R-squared = 0.8820
Adj R-squared = 0.8283
Root MSE = 2.7e-12

Jss	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Perlita	1.31e-12	3.75e-13	3.494	0.005	4.84e-13	2.13e-12
Esfmax	-4.05e-13	1.13e-13	-3.596	0.004	-6.53e-13	-1.57e-13
Esfced	2.09e-13	1.10e-13	1.902	0.084	-3.29e-14	4.52e-13
S	3.98e-09	7.24e-10	5.505	0.000	2.39e-09	5.58e-09
Inclus	-1.53e-12	2.16e-13	-7.053	0.000	-2.00e-12	-1.05e-12
_cons	8.77e-11	2.61e-11	3.357	0.006	3.02e-11	1.45e-10

. regr Jss Esfmax IPerEsc S Inclus

Source	SS	df	MS
Model	5.9025e-22	4	1.4756e-22
Residual	9.1570e-23	12	7.6308e-24
Total	6.8182e-22	16	4.2614e-23

Number of obs = 17
F(4, 12) = 19.34
Prob > F = 0.0000
R-squared = 0.8657
Adj R-squared = 0.8209
Root MSE = 2.8e-12

Jss	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Esfmax	-3.07e-13	8.02e-14	-3.833	0.002	-4.82e-13	-1.33e-13
IPerEsc	2.54e-15	7.54e-16	3.364	0.006	8.94e-16	4.18e-15
S	3.43e-09	5.70e-10	6.020	0.000	2.19e-09	4.67e-09
Inclus	-1.38e-12	1.85e-13	-7.468	0.000	-1.79e-12	-9.81e-13
_cons	1.33e-10	3.15e-11	4.217	0.001	6.42e-11	2.01e-10

. regr Jss Esfmax Esfced Perlita Inclus ISInc

Source	SS	df	MS			
Model	5.3646e-22	5	1.0729e-22	Number of obs =	17	
Residual	1.4536e-22	11	1.3215e-23	F(5, 11) =	8.12	
Total	6.8182e-22	16	4.2614e-23	Prob > F	= 0.0020	
				R-squared	= 0.7689	
				Adj R-squared	= 0.6899	
				Root MSE	= 3.6e-12	

Var	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Esfmax	-8.33e-14	9.01e-14	-0.924	0.375	-2.82e-13	1.15e-13
Esfced	-3.53e-14	1.15e-13	-0.307	0.765	-2.88e-13	2.18e-13
Perlita	9.50e-13	4.86e-13	1.956	0.076	-1.19e-13	2.02e-12
Inclus	-6.01e-12	1.61e-12	-3.739	0.003	-9.55e-12	-2.47e-12
ISInc	3.21e-10	9.33e-11	3.444	0.005	1.16e-10	5.27e-10
_cons	7.05e-11	3.43e-11	2.057	0.064	-4.94e-12	1.46e-10

11.3. Apéndice 3. Ejemplos de corridas en el software estadístico STATA

`IPerEsc= Perlita*Esfced`
`ISInc= S*Inclus`
`IPerEmax=Perlita*Esfmax`

Deff

```
. regr Deff Esfmax Esfced Perlita Inclus ISInc
```

Source	SS	df	MS			
Model	7.8953e-12	5	1.5791e-12	Number of obs =	17	
Residual	1.9978e-12	11	1.8162e-13	F(5, 11) =	8.69	
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13	Prob > F	= 0.0015	
				R-squared	= 0.7981	
				Adj R-squared	= 0.7063	
				Root MSE	= 4.3e-07	

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Esfmax	-5.43e-08	1.06e-08	-5.142	0.000	-7.76e-08	-3.11e-08
Esfced	4.01e-08	1.35e-08	2.977	0.013	1.05e-08	6.97e-08
Perlita	2.73e-07	5.69e-08	4.801	0.001	1.48e-07	3.99e-07
Inclus	-1.20e-06	1.88e-07	-6.357	0.000	-1.61e-06	-7.83e-07
ISInc	.00007	.0000109	6.400	0.000	.000046	.0000941
_cons	.0000102	4.02e-06	2.530	0.028	1.32e-06	.000019

```
. regr Deff IPerEsc Esfmax Esfced Inclus ISInc
```

Source	SS	df	MS			
Model	7.8849e-12	5	1.5770e-12	Number of obs =	17	
Residual	2.0081e-12	11	1.8256e-13	F(5, 11) =	8.64	
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13	Prob > F	= 0.0015	
				R-squared	= 0.7970	
				Adj R-squared	= 0.7048	
				Root MSE	= 4.3e-07	

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
IPerEsc	6.65e-10	1.39e-10	4.783	0.001	3.59e-10	9.70e-10
Esfmax	-5.40e-08	1.05e-08	-5.122	0.000	-7.72e-08	-3.08e-08
Esfcad	1.89e-08	1.15e-08	1.639	0.129	-6.48e-09	4.43e-08
Inclus	-1.20e-06	1.90e-07	-6.332	0.000	-1.62e-06	-7.84e-07
ISInc	.0000702	.000011	6.375	0.000	.000046	.0000944
_cons	.0000187	4.67e-06	4.008	0.002	8.44e-06	.000029

```
. regr Deff Esfmax IPerEsc Inclus ISInc
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	17
Model	7.3946e-12	4	1.8486e-12	F(4, 12) =	8.88
Residual	2.4985e-12	12	2.0821e-13	Prob > F	= 0.0014
				R-squared	= 0.7475
				Adj R-squared	= 0.6633
				Root MSE	= 4.6e-07
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13		

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Esfmax	-4.57e-08	9.88e-09	-4.627	0.001	-6.73e-08	-2.42e-08
IPerEsc	5.98e-10	1.42e-10	4.214	0.001	2.89e-10	9.07e-10
Inclus	-1.11e-06	1.93e-07	-5.733	0.000	-1.53e-06	-6.87e-07
ISInc	.0000648	.0000112	5.776	0.000	.0000403	.0000892
_cons	.0000225	4.33e-06	5.207	0.000	.0000131	.0000319

```
. regr Deff IPerEmax Esfmax Inclus ISInc
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	17
Model	6.3592e-12	4	1.5898e-12	F(4, 12) =	5.40
Residual	3.5339e-12	12	2.9449e-13	Prob > F	= 0.0101
				R-squared	= 0.6428
				Adj R-squared	= 0.5237
				Root MSE	= 5.4e-07
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13		

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
IPerEmax	3.12e-10	1.04e-10	3.006	0.011	8.58e-11	5.38e-10
Esfmax	-4.10e-08	1.20e-08	-3.410	0.005	-6.71e-08	-1.48e-08
Inclus	-8.96e-07	2.00e-07	-4.473	0.001	-1.33e-06	-4.59e-07
ISInc	.0000526	.0000117	4.511	0.001	.0000272	.000078
_cons	.0000216	5.50e-06	3.927	0.002	9.61e-06	.0000336

```
. regr Deff Esfmax Esfcad S Inclus Perlita
```

Source	SS	df	MS	Number of obs =	17
Model	6.3291e-12	5	1.2658e-12	F(5, 11) =	3.91
Residual	3.5640e-12	11	3.2400e-13	Prob > F	= 0.0278
				R-squared	= 0.6397
				Adj R-squared	= 0.4760
				Root MSE	= 5.7e-07
Total	9.8930e-12	16	6.1831e-13		

Deff	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
------	-------	-----------	---	------	----------------------	--

Esfmax	-9.17e-08	2.37e-08	-3.868	0.003	-1.44e-07	-3.95e-08
Esfced	6.81e-08	2.32e-08	2.941	0.013	1.71e-08	1.19e-07
S	.0006486	.0001523	4.258	0.001	.0003133	.0009838
Inclus	-1.64e-07	4.55e-08	-3.611	0.004	-2.65e-07	-6.42e-08
Perlita	2.52e-07	7.88e-08	3.191	0.009	7.81e-08	4.25e-07
_cons	.0000113	5.50e-06	2.048	0.065	-8.42e-07	.0000234

Jss

. regr Jss Perlita Esfmax Esfced S Inclus

Source	SS	df	MS	Number of obs = 17		
Model	6.0136e-22	5	1.2027e-22	F(5, 11) =	16.44	
Residual	8.0462e-23	11	7.3147e-24	Prob > F =	0.0001	
Total	6.8182e-22	16	4.2614e-23	R-squared =	0.8821	
				Adj R-squared =	0.8283	
				Root MSE =	2.7e-12	

Jss	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Perlita	1.31e-12	3.75e-13	3.494	0.005	4.84e-13	2.13e-12
Esfmax	-4.05e-13	1.13e-13	-3.596	0.004	-6.53e-13	-1.57e-13
Esfced	2.09e-13	1.10e-13	1.902	0.084	-3.29e-14	4.52e-13
S	3.98e-09	7.24e-10	5.505	0.000	2.39e-09	5.58e-09
Inclus	-1.53e-12	2.16e-13	-7.053	0.000	-2.00e-12	-1.05e-12
_cons	8.77e-11	2.61e-11	3.357	0.006	3.02e-11	1.45e-10

. regr Jss Esfmax IPerEsc S Inclus

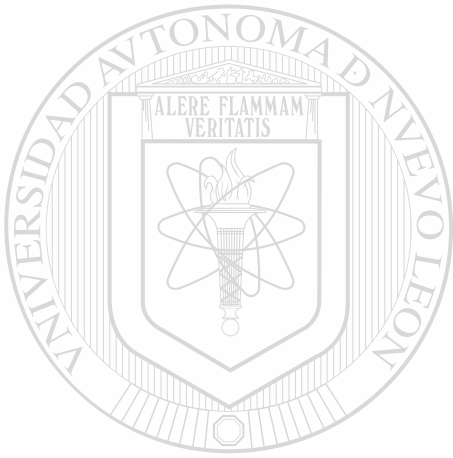
Source	SS	df	MS	Number of obs = 17		
Model	5.9025e-22	4	1.4756e-22	F(4, 12) =	19.34	
Residual	9.1570e-23	12	7.6308e-24	Prob > F =	0.0000	
Total	6.8182e-22	16	4.2614e-23	R-squared =	0.8657	
				Adj R-squared =	0.8209	
				Root MSE =	2.8e-12	

Jss	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Esfmax	-3.07e-13	8.02e-14	-3.833	0.002	-4.82e-13	-1.33e-13
IPerEsc	2.54e-15	7.54e-16	3.364	0.006	8.94e-16	4.18e-15
S	3.43e-09	5.70e-10	6.020	0.000	2.19e-09	4.67e-09
Inclus	-1.38e-12	1.85e-13	-7.468	0.000	-1.79e-12	-9.81e-13
_cons	1.33e-10	3.15e-11	4.217	0.001	6.42e-11	2.01e-10

. regr Jss Esfmax Esfced Perlita Inclus ISInc

Source	SS	df	MS	Number of obs = 17		
Model	5.3646e-22	5	1.0729e-22	F(5, 11) =	8.12	
Residual	1.4536e-22	11	1.3215e-23	Prob > F =	0.0020	
Total	6.8182e-22	16	4.2614e-23	R-squared =	0.7869	
				Adj R-squared =	0.6899	
				Root MSE =	3.6e-12	

Jss	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
Bofmax	-8.33e-14	9.01e-14	-0.924	0.375	-2.82e-13	1.15e-13
Eofeed	-3.53e-14	1.15e-13	-0.307	0.765	-2.88e-13	2.18e-13
Perlita	9.50e-13	4.86e-13	1.956	0.076	-1.19e-13	2.02e-12
Inclus	-6.01e-12	1.61e-12	-3.739	0.003	-9.55e-12	-2.47e-12
ISinc	3.21e-10	9.33e-11	3.444	0.005	1.16e-10	5.27e-10
cons	7.05e-11	3.43e-11	2.057	0.064	-4.94e-12	1.46e-10



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

12. RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.

Nombre: Felipe Arturo Reyes Valdés.

Grado que se desea obtener: Doctorado en Ingeniería de Materiales.

Título de la tesis: EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS CONDICIONES DE FLUJO DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE ACEROS AL CARBONO.

Campo profesional: Materiales y corrosión.

Lugar y fecha de nacimiento: Saltillo, Coahuila. 14 de octubre de 1965.

Nombre de los padres: Magdalena Valdés Vela y Jose Refugio Reyes

Rodriguez.

Trayectoria Académica:

Profesional: Ingeniero metalurgico, egresado del Instituto Tecnológico de Saltillo.

Maestría: Maestro en Ciencias en Metalurgia No Ferrosa, Especialidad Fundición de No Ferrosos, egresado del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, del IPN, Unidad Saltillo.

Diplomado 1: Diplomado en Ingeniería Cerámica, egresado de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, de la UANL.

Diplomado 2: Diplomado en Administración, egresado de COMIMSA y Universidad Autónoma de Coahuila.

Diplomado 3: Diplomado en Desarrollo de Capacidades Gerenciales, egresado del Instituto de Formación y Desarrollo Empresarial (IMI)

Experiencia profesional:

Encargado del control estadístico de calidad en CIFUNSA pta. #2.

Ingeniero de calidad en INYECT DIESEL.

Jefe del taller de fundición del ITS

Investigador del CIDESI

Analista de fallas en COMIMSA

Jefe de corrosión en COMIMSA

Gerente de Corrosión en COMIMSA

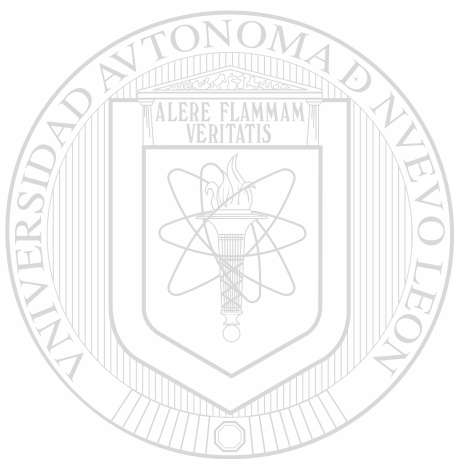
Gerente de Investigación y desarrollo en COMIMSA

Coordinador de Investigación y Desarrollo en COMIMSA

Sub-Gerente de Estudios Estratégicos.

Sub-Gerente de Laboratorios

Organizaciones Profesionales: National Association of Corrosion Engineers
(NACE) Internacional.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

