

00149
27

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTA DE INGENIERIA

**METODOLOGIA PARA EL MONITOREO DEL
DEBITAMIENTO CAUSADO POR EL FLUJO
DE HIDRÓGENO EN DUCTOS DE ACERI**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA**

P R E S E N T E

JULIO CESAR MARTINEZ ESPIOSA

DIRECCIÓN DE TESIS:

DR. FEDERICO MÉNDEZ LAVIELLE

**TRABAJO AUSPICIADO Y DERECHOS RESERVADOS
POR:**

**COMIMSA PEMEX
IIPPSA SETECSA**

MEXICO, D.F. 2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

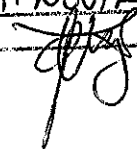
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A Violeta, Julieta y Angélica,

Que son la fuente de inspiración y
compromiso para mis trabajos.

Agradezco de manera muy especial a mis padres el
invaluable apoyo que siempre me han dado...

... y a Cesar Treviño por la excelente formación académica
que me obsequió.

Envío a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: MARTINEZ ESPINOSA
JULIO CESAR
FECHA: 191 NOV 2002
FIRMA: 

Agradecimientos...

... a los patrocinadores el permiso para la presentación del trabajo...

... al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA, Saltillo, Coah.), por permitir el uso de sus instalaciones y equipos para la realización de los trabajos.

... al personal de laboratorios de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales (COMIMSA, Saltillo, Coah.) por su eficaz apoyo...

... al Instituto de Capacitación en Esayos No Destructivos (ICAEND, Villahermosa, Tab.) por sus directrices operativas...

... al Dr. Alejandro Zaragoza Ayala y al Dr. Federico Méndez Lavielle por su apoyo y contribuciones al presente trabajo...

... al Dr. Enrique Martínez Martínez (IMICORR), por sus comentarios y recomendaciones sobre la selección de equipos y materiales...

... a la M. en C. Claudia Saucedo Salazar por invitarme a participar como líder de proyecto en los trabajos realizados durante la estancia en COMIMSA...

... a los donadores de materiales mencionados en el capítulo II...

... a todos aquellos que directa o indirectamente colaboraron o influyeron en la realización de los trabajos y que he omitido sin la menor intención...

GRACIAS.

“Metodología para el Monitoreo del Debilitamiento Causado por el Flujo de Hidrógeno en Ductos de Acero ”

por

Julio Martínez

RESUMEN

Atendiendo a la imperante necesidad de comprender el fenómeno del flujo de hidrógeno a través del acero en los ductos que transportan derivados del petróleo con un alto contenido de compuestos de azufre (ambiente amargo), y con la finalidad de establecer técnicas de monitoreo y previsión del debilitamiento que dicho fenómeno produce en el material, se llevó a cabo un análisis electroquímico de permeación de hidrógeno utilizando los aceros con las especificaciones requeridas por norma API-5L. Adicionalmente se simuló el medio agresivo de los procesos de refinería.

Del estudio anterior se encontró gran dependencia de la generación de hidrógeno con respecto de la concentración de H_2S y se pudo precisar una concentración crítica. Se detectó un proceso de inhibición del flujo de hidrógeno para altas concentraciones de azufre y se propone el mecanismo que lo describe para ser utilizado en las líneas de conducción que se encuentren protegidas catódicamente. Parámetros como la temperatura y el campo de esfuerzos, fueron estudiados para comprender la dependencia de la permeación de hidrógeno con respecto a ellos. Las propiedades mecánicas de los aceros se ven seriamente afectadas cuando se alcanza y se rebasa la concentración crítica de hidrógeno en el interior del material y se presentan gráficas de su comportamiento que no habían sido reportadas en la literatura. La metodología para el monitoreo y la explicación de distintos comportamientos del fenómeno son presentados durante el desarrollo del presente trabajo.

Cabe mencionar que los trabajos se realizaron con el patrocinio de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales (COMIMSA) y Servicios Técnicos Especializados (STE), empresas dedicadas a prestar servicios a Petróleos Mexicanos bajo el esquema de inspección basada en el riesgo. Debido a ello no se presentan en su totalidad los resultados obtenidos para cumplir con el contrato de confidencialidad en respeto de la ley de Patentes. Además de llevarse a cabo bajo la normativa existente para el sector.

Contenido.

NOMENCLATURA.....	3
INDICE DE FIGURAS.....	¡ERROR!MARCADOR NO DEFINIDO.
I. ANTECEDENTES.....	4
I.1 Principales Tipos de Corrosión.....	6
I.2 Debilitamiento por Hidrógeno.....	10
I.2.1 Ampollamiento.....	12
I.2.2 Fragilización.....	14
I.2.3 Decarburización.....	18
I.2.4 La Presencia de Sulfuros y la Evolución del Hidrógeno.....	19
I.3 Ambiente Amargo.....	21
II. ANÁLISIS EXPERIMENTAL.....	23
II.1 Descripción del Equipo Utilizado.....	23
II.2 Preparación del Espécimen de Prueba.....	24
II.3 Preparación de las Soluciones.....	26
II.4 Procedimiento de Prueba.....	27
II.5 Procedimiento de Análisis de Resultados.....	28
II.5.1 Parámetros Críticos (C_{cr} , J_{cr} y J_{mxad}).....	30
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	34
III.1 Efecto de la Carga Catódica.....	34
III.2 Efecto de la Concentración de Sulfuros en la Solución.....	36
III.3 Comportamiento del Recubrimiento de Paladio.....	37
III.4 Efecto de la Temperatura.....	39
III.5 Influencia del Campo de Esfuerzos en el Material.....	41
III.6 Efecto del Hidrógeno sobre las Propiedades Mecánicas del Material.....	42
IV. MEDICIONES DE CAMPO.....	47
IV.1 Sensores y Mediciones de Campo.....	47
IV.2 Pruebas Piloto.....	54
V. CONCLUSIONES.....	58
REFERENCIAS.....	60

Nomenclatura.

A	Area
a	Longitud característica
C	Concentración
C_0	Concentración en la superficie de carga.
C_{cr}	Concentración crítica
$C(Fe)$	Carbono tomado de la estructura del acero
D_a	Coefficiente de difusión aparente
D_{ef}	Coefficiente de difusión efectiva
E	Potencial electroquímico.
E_Y	Módulo de Young.
e	Carga del electrón.
F	Fuerza
F_M	Fuerza máxima de cohesión.
F_F	Constante de Faraday, $9.6485 \times 10^4 C / mol$
I	Corriente de permeación.
i	Densidad de corriente A / m^2
J	Flujo
J_{ss}	Flujo en estado estacionario
J_{cr}	Flujo Crítico.
L	Espesor del metal
M	Ion metálico
N	Número de átomos
n	Número de electrones.
R	Constante universal de los gases
S	Energía superficial.
T	Temperatura.
t	Tiempo
X	Coordenada de localización de fallas.
z	Carga
ρ	Radio de curvatura.
σ	Esfuerzo normal
τ	Esfuerzo cortante
\bar{V}	Volumen parcial.

I. Antecedentes.

La corrosión es el ataque destructivo de un material mediante reacciones químicas o electroquímicas con el medio circundante. La electroquímica tanto como la corrosión tienen un impacto económico masivo, la tecnología asociada a la primera afecta a la sociedad actual en 2 principales rubros: (a) Producción y refinamiento de materiales y (b) Tecnología asociada a diferentes procesos industriales (por ejemplo, control de la corrosión, saneamiento de aguas, terminado de materiales, etc

Los procesos electroquímicos son utilizados para la purificación y refinamiento de metales, la producción electrolítica de reactivos, la transformación de energía química en energía eléctrica, la producción de acumuladores y celdas combustibles, el proceso de materiales cerámicos y plásticos para dispositivos electrónicos, y el uso de electrodos para la medición y monitoreo de especies químicas además de la evaluación de daños estructurales. Ultimamente se suman las aplicaciones ambientales, ya que este tipo de procesos son considerados “Procesos Verdes” o lo que es igual, que no generan subproductos contaminantes ni afectan al medio ambiente.

Los procesos antes descritos comprenden una novena parte del total de las actividades asociadas a la industria química en los Estados Unidos y consumen alrededor del 15 % de la energía eléctrica generada en el mismo país.

Sin embargo el costo asociado a la corrosión en los Estados Unidos es del orden del 4 % del PIB. por año, es decir; a mas de \$ 1000 dólares per capita, siendo esta la mayor y más importante aplicación de la electroquímica en la actualidad. Los ejemplos más comunes son el deterioro del reforzamiento de las estructuras de concreto, así como el ocurrido en equipo y estructuras metálicas de la industria. Dentro de los giros más afectados se pueden mencionar la industria química, las plantas de generación de energía, la industria marítima, las plantas procesadoras de alimentos, la transportación, la producción de dispositivos electrónicos y quizás la más importante, la industria petroquímica

Como se puede ver; el ámbito que impacta principalmente la corrosión es el económico. En un lugar no menos importante, tenemos la seguridad industrial ya que la corrosión puede provocar fallos en los equipos y estructuras con consecuencias catastróficas. Por último la conservación y aprovechamiento de recursos, tanto naturales como humanos, que se destinan para reparar estructuras dañadas, los cuales en otro caso se podrían aprovechar para otros fines

Asociado a los comentarios anteriores, aparecen las pérdidas económicas se pueden dividir en dos categorías: a) pérdidas directas y b) pérdidas indirectas. Por perdidas directas se

debe entender el reemplazar estructuras, equipos o componentes dañados por la corrosión, por ejemplo, ductos con falla mecánica, tubos en intercambiadores de calor, carcazas, baleros, etc. Otro tipo de pérdida directa es la inversión en sistemas de protección (sistemas de protección catódica, pinturas y recubrimientos), cuyo principal fin es la prevención o el control de la corrosión y que en la mayoría de los casos los costos son importantes. También en esta categoría se deben incluir aquellos asociados al uso de metales y aleaciones cada vez más resistentes y en muchos casos más caros.

Las pérdidas indirectas son más difíciles de especificar pero lo cierto es que en suma agregan varios billones de dólares al monto de las directas. Ejemplos de pérdidas indirectas podrían ser: a) suspensión de un proceso debido a un fallo o a un reemplazo provocado por la corrosión, b) pérdidas del producto o materia prima, c) pérdida de eficiencia, d) contaminación del producto, e) sobrediseño.

Las áreas potenciales de mercado que se considera tendrán en materia de electroquímica un gran impacto económico a corto plazo (menos de 10 años) son las siguientes en orden decreciente:

- 1) Corrosión: Monitoreo, prevención y control.
- 2) Procesos electroquímicos de superficie: Preparación de nuevos materiales monolíticos o compósitos, recubrimientos, electroplastia, y dispositivos microelectrónicos.
- 3) Saneamiento de contaminantes y utilización de desechos: Procesos electrolíticos, electrodeósitos, síntesis electro-orgánica, potabilización de aguas.
- 4) Recubrimientos y películas: Recubrimientos anticorrosivos, encapsulados para dispositivos electrónicos, electro-catálisis, micro-encapsulación de componentes electro-activos.
- 5) Sensores: Problemas asociados a sensores para aplicaciones ambientales, de sistemas clínicos e industriales.
- 6) Acumuladores y celdas combustibles: Transformación de energía.
- 7) Aplicaciones Biomédicas: Electrophoresis, biocatálisis.
- 8) Membranas: Estabilidad de membranas para transporte molecular.

1.1 Principales Tipos de Corrosión.

La corrosión puede ser entendida como la destrucción de un metal por medio de reacciones químicas o electroquímicas entre el metal y el medio circundante. La figura 1.1 muestra esquemáticamente este fenómeno de superficie. En un medio acuoso (los cuales suelen ser los más agresivos), éste se caracteriza por lo menos con dos tipos de reacciones electroquímicas¹:

1. **Oxidación** del metal: $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^{-}$, libera electrones y destruye el metal.
2. **Reducción** de al menos un elemento del medio circundante, como $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ que acepta electrones.

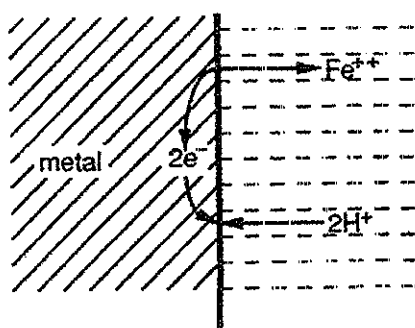


Figura 1.1 Representación esquemática de la corrosión.

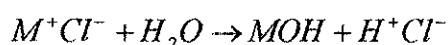
La palabra corrosión en forma general puede denotar la destrucción espontánea de todos los materiales, incluyendo cerámicos y plásticos. En este trabajo se considerará la definición de Uhlig y Revie² que limita la corrosión al ataque químico entre el metal y el medio circundante, lo cual excluye los efectos por causas mecánicas como la erosión y el uso. Las siguientes secciones se concretan en exponer las formas más comunes de corrosión electroquímica de los metales.

1.1.1 Corrosión por Picadura o Pitting.

La corrosión por picadura o *pitting* es un tipo de corrosión localizada que en su proceso destructivo logra perforar el material del equipo. De cualquier forma picaduras pequeñas que no perforan los equipos son aceptados en la ingeniería de diseño por razones económicas. Esto no es sorprendente si se toma en cuenta la gran inversión en infraestructura material y humana detrás del desarrollo de nuevos y mejores materiales³

Una vez que se inicia la picadura, ésta continua su crecimiento gracias a un mecanismo autosustentable⁴. El inicio de la picadura ha sido objeto de gran estudio y de numerosas teorías. Considerando una superficie idealmente perfecta (no inclusiones, estructura homogénea), se ha intentado explicar el inicio de la picadura como un interacción entre algunos elementos específicos del medio circundante (e.g. iones cloruro) y la capa pasiva en la superficie del metal. Una de las teorías de Szlarska³ propone un mecanismo cinético que se traduce en una competencia entre la absorción de cloruros y la de oxígeno, y concluye que el potencial de picado E_p , se presenta cuando se logra alcanzar el equilibrio entre los iones de cloruro y el óxido⁵. La propagación de la picadura se basa en la disolución del material y en mantener un alto grado de acidez en el fondo de la misma debido a la hidrólisis de los iones de metal⁴. La propagación de la picadura está esquematizada en la figura 1.2 para un acero inoxidable en una solución neutra aireada de cloruro de sodio⁶. La reacción anódica de disolución de metal en el fondo de la picadura, $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$, es balanceada por la reacción catódica en la superficie adyacente, $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ donde M es el elemento base del metal y n el número de electrones.

El incremento de los iones M^+ dentro de la picadura obliga a la migración de los iones cloruro Cl^- para mantener la neutralidad. El cloruro del metal M^+Cl^- reacciona con el agua generando hidróxido y ácido.



La generación de este ácido puede reducir el pH del fondo a valores cercanos a cero, y la concentración de iones de cloruro a concentraciones de 6 molar o mayores. Estos valores de pH no es posible alcanzarlos con la simple hidrólisis del metal, es necesario entonces asumir que la gran concentración de iones de cloruro, incrementa la actividad de los iones H^+ , resultando en los valores tan bajos obtenidos. Es importante notar que la capa de sal mostrada en la figura 1.2, se cree controla la cinética de la propagación de la picadura por medio de su disolución.

1.1.2 Corrosión en Cavidades o *Crevice*.

Corrosión en Cavidades o *Crevice* es otra forma de corrosión localizada que se presenta dentro de grietas, rajaduras o superficies cubiertas en las cuales existe una solución estacionaria. Como las hendiduras se dan tanto en uniones metal - metal y metal - no metal, esta se relaciona con uniones mecánicas, soldadura e incrustaciones marinas y como puede afectar la integridad mecánica de la estructura, es considerada como una forma de corrosión

localizada muy problemática. Esto no es exclusivo de los aceros, se presenta en un gran número de aleaciones metálicas inclusive con las de titanio, aluminio y cobre^{7, 8}.

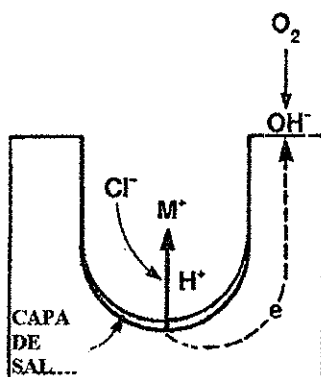


Figura 1.2 Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento de la picadura.

Al igual que en la picadura, la corrosión por hendidura se propaga gracias al inicio de la disolución del metal y se mantiene por la alta acidificación de la solución dentro de la hendidura debido a la hidrólisis de los iones del metal⁴. El proceso de propagación de la hendidura se muestra en la figura 1.3, para un acero inoxidable inmerso en una solución aireada de cloruro de sodio. La reacción anódica de disolución del metal dentro de la hendidura, $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$, se balancea con la reacción catódica de la superficie adyacente, $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$. El incremento en la concentración de M^{+} , provoca la migración de iones de cloruro (Cl^{-}) para mantener la neutralidad.

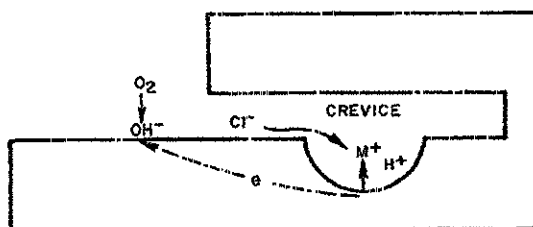
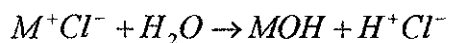


Figura 1.3 Esquema del mecanismo de propagación de la cavidad.

El cloruro del metal $M^{+}Cl^{-}$, es hidrolizado mediante la reacción:



El ácido producido dentro de la hendidura mantiene valores del *pH* menores de 2, mientras fuera de la misma se mantiene neutral. Los estudios se han concentrado en identificar las reacciones que dan origen a estos grados de acidez⁹, por medio del análisis que identifiquen las especies presentes en la solución extraída de hendiduras de aceros y su posterior comparación con la reacciones de hidrólisis termodinámicamente posibles. Estudios posteriores¹⁰ han reportado la importancia de los iones de Cromo en la acidificación de la solución.

I.1.3 Corrosión Intergranular.

Durante la solidificación del material, se forman cristales que crecen dejando entre ellos regiones desordenadas donde se concentran las impurezas. Estas regiones son conocidas como *límites de grano*, y son menos estables que los cristales, están en un estado de mayor energía y en consecuencia más reactivas y susceptibles a la corrosión¹¹.

La forma de corrosión que se presenta preferencialmente en los límites de grano es llamada corrosión intergranular y es causa de falla en la integridad de la estructura.

I.1.4 Corrosión por Esfuerzos. SCC (Stress Corrosion Cracking)

Este tipo de corrosión es la falla de un metal por fractura causada por el efecto combinado de un medio corrosivo y esfuerzos de tracción. En algunos casos el esfuerzo es provocado por la acumulación de productos de la corrosión del mismo metal. Como en el caso de las tuercas, las cuales en un ambiente corrosivo fallan por la tracción provocada por la acumulación de los productos de corrosión que suelen ocupar mayor volumen que el que originalmente ocupaba el metal¹². Los principales factores que intervienen son (a) la composición de la aleación (b) factores metalúrgicos, como los tratamientos térmicos y los trabajados en frío. (c) los esfuerzos de tracción, derivados del uso de la estructura y (d) el ambiente circundante.

I.1.5 Corrosión por Fatiga.

Fatiga es la tendencia de un metal a fracturarse después de repetidos ciclos de esfuerzos de tracción y compresión. En un ambiente corrosivo la combinación del ataque químico y el mecánico disminuye significativamente la resistencia del metal, y la falla ocurrirá a un menor nivel de esfuerzo¹³.

I.1.6 Corrosión Galvánica.

Esta forma de corrosión también se conoce como corrosión bimetalica y ocurre cuando dos metales distintos están en contacto eléctrico e inmersos en una solución corrosiva. En este caso el metal más noble no se corroe (cátodo), en cambio el más activo (ánodo) sufre un incremento en su grado de corrosión⁸. Esto afecta severamente a la industria metalmeccánica cuando no se tiene el cuidado de evitar pares galvánicos entre los equipos de proceso que manejan soluciones agresivas.

I.1.7 Corrosión por Erosión y Cavitación.

Este tipo de corrosión se caracteriza como el ataque acelerado causado por el flujo a altas velocidades de un líquido corrosivo que algunas veces contiene partículas sólidas capaces de provocar erosión¹⁴. Es una de las combinaciones más efectivas de ataque químico-mecánico. Uno de los factores que pueden agravar el efecto de la erosión es la turbulencia del flujo.

En el caso de la cavitación, esta se presenta cuando en las líneas o equipos de proceso se alcanzan velocidades muy altas y presiones por debajo de la presión de vapor del fluido, entonces este cavita deteriorando el metal¹⁵, si además el fluido es agresivo para el metal, este ataque puede tener consecuencias graves.

I.1.8 Corrosión Generalizada.

La corrosión generalizada es el término utilizado para describir el ataque relativamente uniforme en toda la superficie de una aleación. El material se adelgaza tanto debido a la corrosión hasta que ocurre la falla del material. Los aceros inoxidable pueden presentar corrosión generalizada en sustancias fuertemente ácidas o alcalinas¹⁶. Este tipo de falla es menos peligrosa ya que se puede observar, predecir y controlar. Sin embargo la corrosión localizada es la que atrae la atención debido a sus implicaciones en el diseño técnico de los equipos y estructuras.

I.2 Debilitamiento por Hidrógeno.

Es conocido desde hace mucho tiempo que el hidrógeno es un gas con alto potencial tecnológico, por ejemplo en procesos de gasificación de carbón y diseño de celdas combustibles entre otros. El hidrógeno es generado de manera directa o indirecta en muchos procesos industriales (fabricación de acero, procesos de soldaduras, industria petrolera, industria química, recubrimientos electrolíticos, sistemas de protección catódica, etc.) como producto de reacciones en forma gaseosa, en medios acuosos ácidos (ambiente amargo). Sin embargo, los materiales expuestos al hidrógeno pueden presentar problemas

de degradación mecánica, lo cual afecta la integridad estructural de los equipos, siendo el caso más crítico el evento de una falla catastrófica

Aunque el problema no es puramente de corrosión (ya que no existe la disolución del material), si son los científicos e ingenieros en corrosión los que han tomado la iniciativa en el estudio del fenómeno. Los problemas que afectan estructuralmente instalaciones y equipos se han catalogado como problemas de Integridad Estructural, y de esta área de estudio, la corrosión impacta en su apéndice de Integridad Mecánica. Lo anterior explica el porque se identifica el debilitamiento por hidrógeno como un problema de Integridad Mecánica.

La manera mas simple de seguir el efecto de un posible ataque por hidrógeno en un acero, es mediante la medición de sus propiedades mecánicas a temperatura ambiente. En acero al carbono, la formación de fisuras siempre se da y causa un cambio sensible en dichas propiedades. El efecto es más pronunciado en pruebas de impacto, seguido en la ductilidad, la resistencia última a la tracción y el esfuerzo de cedencia.

Para propiciar el debilitamiento del metal se requieren temperaturas y presiones elevadas de hidrógeno (síntesis de amoníaco, procesos de gasificación de carbón etc.). También, el ataque por hidrógeno puede presentarse como resultado de reacciones químicas de un proceso de corrosión y un material susceptible.

Antes que el hidrógeno pueda penetrar en un metal, este debe ser primero adsorbido en la superficie del mismo como hidrógeno atómico, en esta forma tiene gran capacidad de penetrar en la red cristalina del material. En forma atómica, el hidrógeno puede combinarse para formar hidrógeno molecular en defectos estructurales del material como pueden ser poros, vacancias, dislocaciones, fronteras de grano, inclusiones no metálicas o microfisuras. Estos defectos son conocidos como trampas y una vez formado el hidrógeno molecular permanece atrapado.

El comportamiento del hidrógeno dentro del metal esta en función de su solubilidad y difusividad. La solubilidad depende de si el metal se encuentra en fase sólida o líquida, de la composición de la aleación, la temperatura y la presión parcial del hidrógeno en el medio. Una vez dentro del material, el hidrógeno provocará alteraciones en la estructura al grado de no poderse revertir el fenómeno.

Algunos métodos mediante los que se logra aumentar la velocidad de paso del hidrógeno a través del material para evitar que se acumule en la estructura del mismo son:

- Incrementos de temperatura en el rango de 100°C a 400°C esto resulta en un escape efectivo del hidrógeno.

- Tratamientos de calentamiento en el rango de 955°C a 1 125°C resultan efectivos para remover hidrógeno del acero, sin embargo se modifican sus propiedades mecánicas.

En términos generales, el daño por hidrógeno se ha generalizado y clasificado en los siguientes términos:

- Ampollamiento.
- Fragilización.
- Decarburización.

Los efectos del hidrógeno en el comportamiento mecánico del material son en general controlados por: a) la forma en que ingresa el hidrógeno al material (atómico), y b) el nivel de resistencia mecánica y estado de esfuerzos en que se halle el material. Por ejemplo, aceros en estado de recocido con niveles de esfuerzos por debajo del punto de cedencia serán afectados por ampollamientos. En el caso contrario, aceros endurecidos, con trabajo en frío o aceros de alta resistencia mecánica son más susceptibles a fragilización y fisuramiento.

A continuación se presenta un panorama general de los procesos de deterioro por hidrógeno mencionados anteriormente, pero ahora nos referiremos al material como acero ya que el presente trabajo se refiere a los daños específicamente en ese material.

1.2.1 Ampollamiento.

El hidrógeno atómico se adsorbe en la superficie, entra y difunde a través del acero. Este proceso continúa hasta que encuentra un hueco o defecto, donde le es posible combinarse con otro átomo de hidrógeno y formar una molécula. A medida que el hidrógeno molecular sigue formándose, la presión en el defecto se incrementa en relación directa con el régimen de difusión, provocando una separación de las capas del material. El crecimiento del defecto interno continúa a tal grado que es posible observarlo en la parte externa del material, una ampolla es el daño más evidente por difusión de hidrógeno. (figura 1.4)

En la etapa anterior, el material fluye durante su deformación adelgazándose y perdiendo la capacidad de soportar los esfuerzos propios de la operación. Es importante tener presente que en muchas instancias prácticas los fluidos se conducen dentro de los ductos en forma recíproca, se tienen una carga de esfuerzos cíclica y por ende también se presentan fallas por fatiga. La simultaneidad de los efectos del daño causado por la corrosión del material y

por el ampollamiento debido al flujo de hidrógeno se puede explicar cualitativamente de la siguiente manera: ya que el esfuerzo cortante τ se define como el cociente de la fuerza y el área de la sección transversal de material sobre el cual ejerce acción dicha fuerza, al disminuir el espesor del material se tiene una disminución del tal área, provocando el obligado aumento en la magnitud del esfuerzo cortante a valores que en la mayoría de los casos rebasa el esfuerzo nominal del material ocurriendo la falla. Gracias al sobrediseño, se tiene algún tiempo para detectar el problema y remediarlo, sin embargo en la práctica, el tiempo no es suficiente y se conoce el problema debido a sus terribles consecuencias. En la mayoría de los casos derrames de petróleo o de sus derivados afectando gravemente el equilibrio ecológico Figura 1.5.

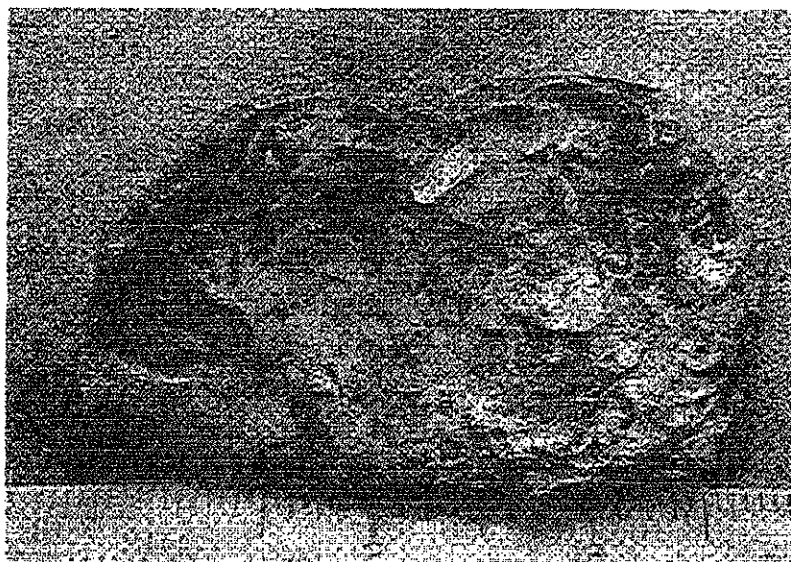
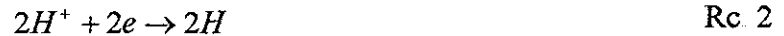


Figura 1.4 Ampollamiento en un tubo.

Para que el ampollamiento se produzca, se requiere un material susceptible así como las condiciones que promuevan la entrada de hidrógeno. Algunos ejemplos de esto último pueden ser: a) exceso de inclusiones no metálicas en el material y defectos en la estructura cristalina (dislocaciones, deslizamiento planar, etc.) b) Condiciones ácidas (en particular en presencia de “venenos” o ambiente amargo) promueven la entrada de hidrógeno en el acero y c) hidrógeno a alta presión.

El ampollamiento también puede resultar de una corrosión continua del acero. En este caso, el daño será por hidrógeno atómico subproducto de una reacción de corrosión (en vez de evolución a partir de la disociación de una sustancia más compleja dependiendo del proceso involucrado) en la forma:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Para prevenir el ampollamiento en los aceros se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- 1) Aceros limpios: seleccionar un proceso de fabricación del acero que minimice la presencia de defectos internos. Aceros con un máximo de 0.01% S ofrecen buena resistencia.
- 2) Tratamiento termo-mecánico: es preferible emplear aceros rolados en caliente o recocidos que en condición de rolado en frío
- 3) Corrosión: cuando un proceso de corrosión es la fuente de hidrógeno, debe considerarse el empleo de un revestimiento de acero inoxidable (cladding) o el uso de inhibidores cuando sea posible
- 4) Control de calidad: para minimizar ampollamientos en defectos planares i.e. laminaciones o inclusiones, la placa de acero debe ser inspeccionada de acuerdo a normas ASTM E1 14 y A578 y cumplir con API 5L.

1.2.2 Fragilización.

El hidrógeno puede entrar al acero a partir de una fase gaseosa o una fase acuosa. En el primer caso, las reacciones involucradas son adsorción de hidrógeno molecular u otro gas tal como H_2S , como en la industria petroquímica, la disociación del mismo para producir hidrógeno atómico adsorbido en la superficie y la subsecuente difusión del hidrógeno en la red de la estructura cristalina del acero

Para el segundo caso, generalmente se acepta que la reacción que lo produce ocurre en dos etapas principales: la primera etapa es la transferencia de carga inicial para producir un átomo de hidrógeno adsorbido. En una solución ácida, esta involucra la reducción de un ion hidrógeno:



En soluciones neutras o alcalinas, donde la concentración de iones de hidrógeno es muy baja, la reacción cambia e involucra la reducción de H_2O .

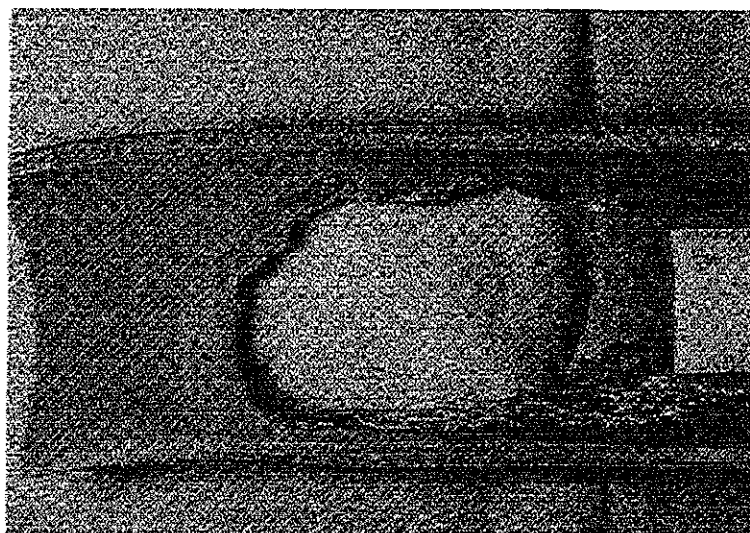
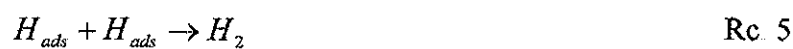


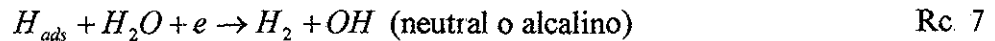
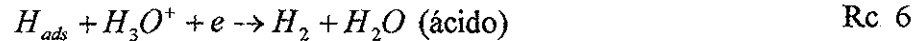
Figura 1.5 Falla de un tubo por ampollamiento.

La segunda etapa de la reacción para producir H_2 puede darse de dos formas: la primera, conocida como recombinación química, dos átomos de hidrógeno adsorbido se combinan para producir una molécula de H_2 .



Alternativamente, el hidrógeno atómico adsorbido puede participar en una segunda reacción conocida como desorción (proceso contrario a la adsorción) electroquímica:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



El mecanismo exacto de fragilización por hidrógeno no está cabalmente definido, existen varias teorías que intentan explicar este fenómeno, entre ellas pueden mencionarse: la teoría de la *presión planar*, la teoría de *energía superficial*, y la teoría de *decohesión*

1.2.2.1 Teoría de la Presión Planar.

Esta teoría postula que cuando el hidrógeno atómico se difunde en la red del acero y encuentra imperfecciones, es retenido en éstas y después se recombina químicamente para formar hidrógeno molecular. Al aumentar la concentración, la presión interna se incrementa ocasionando que las imperfecciones en el acero aumenten de tamaño, produciendo de esta forma esfuerzos localizados de tipo triaxial (figura 1.6). Estos esfuerzos inhiben el flujo plástico en el material, así como la deformación localizada en la parte externa del material. Esto conduce a la formación de fisuras en los sitios de imperfecciones.

1.2.2.2 Teoría de la Energía Superficial.

Esta teoría tiene su base en la teoría de Griffith sobre fractura frágil, y postula que la adsorción de hidrógeno en una fisura ya existente en el material puede reducir la energía superficial de la misma, S , disminuyendo con esto el esfuerzo a la fractura, y causando con ello la fragilización del material.

La dependencia del esfuerzo de fractura sobre la energía superficial de la fisura y la longitud de la misma, está dado por:

$$\sigma_f = \left(\frac{2ES}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 1$$

donde E es el módulo de Young y a la longitud característica de la fisura existente

1.2.2.3 Teoría de Decohesión.

Esta teoría propone que altas concentraciones de hidrógeno disuelto se acumulan en regiones de altos esfuerzos triaxiales como los límites de grano. Aquí, el hidrógeno baja el esfuerzo de tracción requerido para la separación de átomos, nucleando en esta forma una grieta frágil. Esta avanza fuera de la región de acumulación de hidrógeno y se detiene hasta que se encuentra con una zona de deformación plástica. Su posterior avance dependerá de

una nueva acumulación de hidrógeno. Entonces, la propagación de una grieta inducida por hidrógeno ocurre cuando el esfuerzo de tracción local en el fondo de la grieta es igual a la resistencia de enlace reducida de los átomos. Esto puede ser expresado por:

$$2\sigma\left(\frac{L}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} = nF_M C_H \quad 2$$

donde σ es el esfuerzo aplicado externamente, L es la longitud de la fisura, ρ es el radio de curvatura del fondo de la fisura, n es el número de átomos del metal por unidad de área en la superficie, F_M es la fuerza de cohesión máxima y C_H es la concentración de hidrógeno

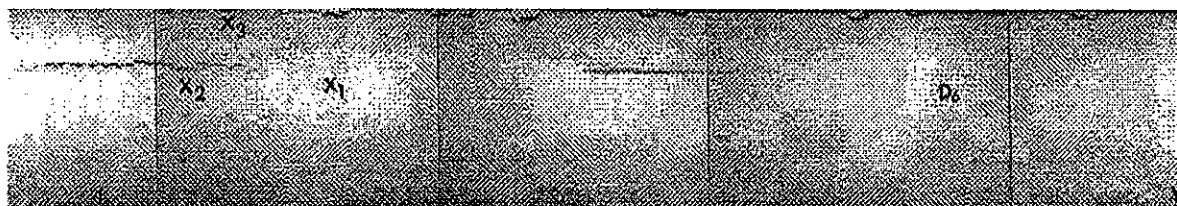


Figura 1.6 Propagación de fractura en dirección preferencial. Cupones distintos del mismo tubo.

En la 1.6 se observa que al ensayar pruebas de HIC en cupones distintos de un mismo tubo se localizan con gran exactitud las direcciones preferenciales para el desarrollo de las fisuras.

Dentro de los aceros que pueden ser afectados se encuentran los siguientes:

- 1) Acero estructural, aceros inoxidable ferríticos (405, 430, y 446), aceros inoxidable austeníticos (301, 302, y 304) en condición de un severo trabajado en frío.
- 2) Aceros al carbono o aleados tratados térmicamente para dar resistencias a la tracción mayores de 120,000 psi o durezas por arriba de 23 Ac.
- 3) Aceros inoxidable martensíticos (410 y 17-4PH) tratados térmicamente para dar resistencias a la tracción mayores de 120,000 psi o durezas por arriba de 23 Ac.
- 4) Soldaduras en aceros con contenidos de carbono > 0.22% en aceros estructurales, y en soldaduras de acero inoxidable 410 cuando son empleadas sin tratamiento de re-elevo de esfuerzos. Lo anterior es debido a que durante el proceso de soldadura ocurren

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

transformaciones de fase en condiciones fuera del equilibrio que originan la zona de riesgo por calor esta zona es muy susceptible dada su microestructura no homogénea.

Para propiciar este tipo de debilitamiento se requiere un material susceptible y condiciones de fabricación o proceso que promuevan la entrada del hidrógeno en el material. Por ejemplo, recubrimientos por electrodeposición, limpieza ácida, un medio ambiente con altas presiones y reacciones de corrosión con liberación catódica de hidrógeno.

En general, es comúnmente reportado que los problemas de fragilidad por hidrógeno se presentan a temperatura ambiente (T_a) y a velocidades de deformación bajas. Existe mucha controversia para explicar lo anterior; pero se ha reportado²⁹ que a altas velocidades de deformación, el hidrógeno disuelto en el acero no tiene efecto en su comportamiento, ya que el movimiento de dislocaciones es más rápido comparado con la difusión de hidrógeno, sin embargo es seguro que la presencia de éste estuvo involucrado en el inicio de la deformación.

A temperaturas por debajo de T_a , la velocidad de difusión de hidrógeno es baja. A temperaturas por arriba de T_a , hay mayor posibilidad de que el hidrógeno escape del acero tan rápido como entra. Sin embargo debe considerarse que el acero cargado con hidrógeno a temperaturas arriba de 650°C puede mostrar fragilización si es sometido a bajas velocidades de deformación (por ejemplo en un paro repentino del equipo).

1.2.3 Decarburización.

En procesos a alta temperatura, la mayoría de las corrientes de gases contienen hidrógeno. Un efecto de este gas en materiales expuestos, es la decarburización o remoción de carbono del material base. Si la aleación basa su resistencia mecánica en el contenido de carbono intersticial o la formación de carburos, un proceso de decarburización resultará en una reducción dramática de la resistencia a la tracción, así como un incremento en la ductilidad y la velocidad de deformación plástica.

Cuando el acero es expuesto a hidrógeno a altas temperaturas, se activa la siguiente reacción:



El carbono disuelto o carburos en la aleación, $C(Fe)$, reaccionan con el hidrógeno disuelto, H para formar metano, CH_4 . La velocidad de la reacción depende de la cantidad de

hidrógeno y metano en fase gas y el contenido de carbono disuelto (o carburos) de la aleación.

En muchos casos, la corriente de gases puede contener vapor de agua y otras reacciones pueden darse. Por ejemplo, el vapor de agua puede decarburizar el acero vía la reacción:



En vapor de agua a alta temperatura, también puede darse la reacción:



entonces, en ambientes $H_2 - H_2O$ decarburización y oxidación pueden ocurrir simultáneamente agravando el efecto de deterioro.

1.2.4 La Presencia de Sulfuros y la Evolución del Hidrógeno.

En el contexto de la industria petroquímica, se conoce como *Ambiente Amargo*, a la presencia de sulfuros en el crudo o derivado del petróleo que se conduce (en la siguiente sección se define ambiente amargo de manera más explícita). Por ello, que una forma de llamar al defecto provocado por la presencia de estos compuestos en contacto con materiales sujetos a esfuerzos sea “Falla por Esfuerzos en Presencia de Sulfuros” SSC (Sulfide Stress Cracking) y al defecto específico provocado por la evolución del hidrógeno en el material sea “Falla Inducida por Hidrógeno” HIC (Hydrogen Induced Cracking). Los mecanismos de deterioro: Ampollamiento, Fragilización y Decarburización mencionados anteriormente serían consecuencia de alguno de estos dos defectos mecánicos.

Muchos autores como Yamakawa y Nishimura¹⁷, han estudiado la forma como se disocia el hidrógeno de sustancias más complejas como el H_2S dejando una capa de hidrógeno atómico sobre la superficie del metal.

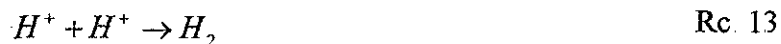
El mecanismo de sulfuración en la superficie del acero, dadas las altas concentraciones de H_2S cerca de la pared, y las condiciones propicias, se inicia mediante la siguiente reacción:



El hidrógeno atómico se adsorbe de inmediato, mientras en la misma escala de tiempo se crea una capa de HS^- ¹⁸, la cual una vez transcurrido el tiempo necesario permite que continúe el mecanismo de disociación vía la reacción:



en esta reacción se adsorbe de nuevo el ion de hidrógeno para su subsecuente recombinación dentro del material una vez que encuentre un sitio o defecto en la estructura mediante la reacción:



De igual forma en fase acuosa se tiene un mecanismo que incrementa la concentración de hidrógeno adsorbido:



y cuando se alcanza la presión parcial adecuada del hidrógeno,



la cual se da sólo en lugares con suficiente espacio como son los defectos o espacios intersticiales

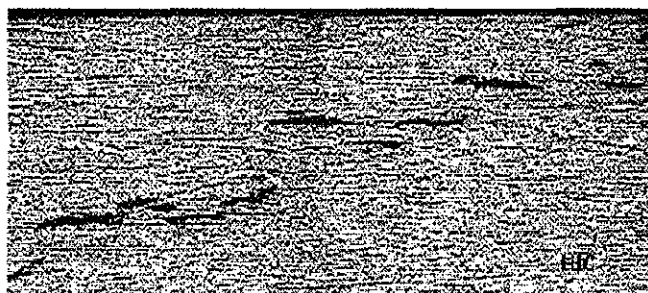


Figura 1.7. Microfractura debida a la fragilización por hidrógeno.

En la figura 1 7 se muestra el daño inducido por hidrógeno (HIC), esto es en los estratos internos del material donde los sulfuros no están presentes.

La figura 1.8, muestra la microfractura cerca de la superficie donde los sulfuros se encuentran presentes.

Para apreciar la falla por SSC, se tiene una prueba de tracción en un ambiente con H_2S 0.3 molar

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 1.8 Microfisuras en estratos superficiales.

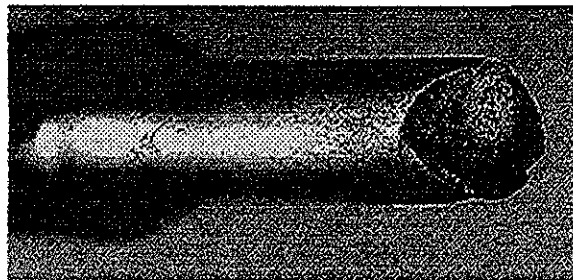


Figura 1.9 Daño por SSC en una prueba de tracción.

1.3 Ambiente Amargo.

Se define ambiente amargo como aquel compuesto que contiene agua (líquida o vapor) como sustancia base y H_2S . Estas condiciones promueven un medio agresivo para los materiales metálicos, principalmente para los aceros al carbono que por sus propiedades mecánicas son los más utilizados en la industria petroquímica. Para el caso particular del fenómeno del flujo de hidrógeno, las condiciones del ambiente amargo son promotoras de la generación de hidrógeno atómico en la superficie del material. Aunado a esto la evolución del hidrógeno por efecto de la carga catódica de los sistemas de protección anticorrosiva en ductos, permite que se den las condiciones críticas para que se considere el fenómeno del flujo de hidrógeno como un mecanismo agresivo y de gran deterioro para el material¹⁹ como se comprobará más adelante

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El fenómeno de deterioro se controla por la compleja interacción de distintos parámetros tales como: la composición química del metal, propiedades mecánicas y microestructura, pH, concentración y presión parcial del H_2S , temperatura y tiempo

Por otro lado cuando el agua en forma de vapor arrastra H_2S , se le conoce como gas amargo y en este tipo de ambientes se debe tener especial atención para estudiar la evolución del hidrógeno. Presiones totales mayores de 65 psia o parcial del H_2S mayor a 0.05 psia, promueven el mecanismo de descomposición y por ende la formación de hidrógeno atómico en las paredes material. El buen manejo de las presiones de proceso evitan la incidencia del daño por hidrógeno lo cual no sucede con el ambiente amargo líquido.

En el caso de las líneas de crudo, se encuentra un extracto acuoso denso formado por agua como base, hidrocarburos y un contenido muy considerable de H_2S , al cual por su consistencia se le ha llamado aceite amargo este extracto al ser sometido a los esfuerzos viscosos en la pared de los ductos genera una configuración estratificada multifase para la cual se han identificado ciertos parámetros que promueven la evolución del hidrógeno atómico como son: el porcentaje de la fase gaseosa, la concentración de H_2S , en forma de gas (superior al 15% se considera crítico)¹⁹, la configuración del flujo en las cercanías de la pared del material y otros factores que se estudiaron en el presente trabajo cuyo efecto se reporta en la sección de resultados.

II. Análisis Experimental.

A fin de investigar experimentalmente el efecto del hidrógeno en el comportamiento de un material, es necesario introducirlo antes en la muestra de estudio *mediante cargado catódico*²⁰ empleando soluciones que se aproximen a las sustancias reales de proceso, la temperatura adecuada, con especímenes de espesor del orden de 0.5mm.

Para llevar a cabo lo anterior se utilizó una celda electroquímica de doble compartimento similar a la propuesta por Devanathan y Stachursky²¹, el hidrógeno se genera al polarizar catódicamente la superficie del espécimen en contacto con el electrolito en la celda de carga (Figura). El hidrógeno se adsorbe y difunde a través del espécimen. Mediante la medición de la energía que disipa la reacción de oxidación en una solución de *NaOH* se obtiene un valor muy aproximado del hidrógeno que pasa a través y por ende del que se queda atrapado dentro del metal además del tiempo que tarda en completar su trayecto desde la superficie de carga hasta la de oxidación para distintos regímenes de carga. En el trabajo clásico de Devanathan y Stachursky²¹ se establecen los lineamientos del experimento para la medición del flujo de hidrogeno a través de metales y se tomó como norma para esta actividad (G148 ASTM)²².

A continuación de forma estructurada se presentan los pasos de preparación para la realización de las pruebas de permeabilidad de hidrógeno y las particularidades consideradas para los experimentos de control del presente trabajo

II.1 Descripción del Equipo Utilizado.

El aparato consiste, como ya se ha mencionado, en dos celdas de pyrex el presente trabajo caso fueron elaboradas a base de dos matraces de esfera a los cuales se les soldaron boquillas para albergar: electrodo de referencia, contraelectrodo, burbujero, termopar, dren y las dos boquillas encontradas para localizar al espécimen (electrodo de trabajo), todo ello se sostuvo mediante pinzas y soportes universales. Figura 2.1.

Se utilizó un potencióstato - galvanostato Gill 8 AC de ACM Instrumentes UK, el cual permite desde la misma computadora controlar la carga catódica y cuantificar la respuesta en la celda de oxidación mediante el software de ACM. Los electrodos utilizados son:

- Electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE)
- Contraelectrodos de grafito

- Electrodo de trabajo (placas de prueba)

En la figura 2.2 se muestra un diagrama del arreglo eléctrico

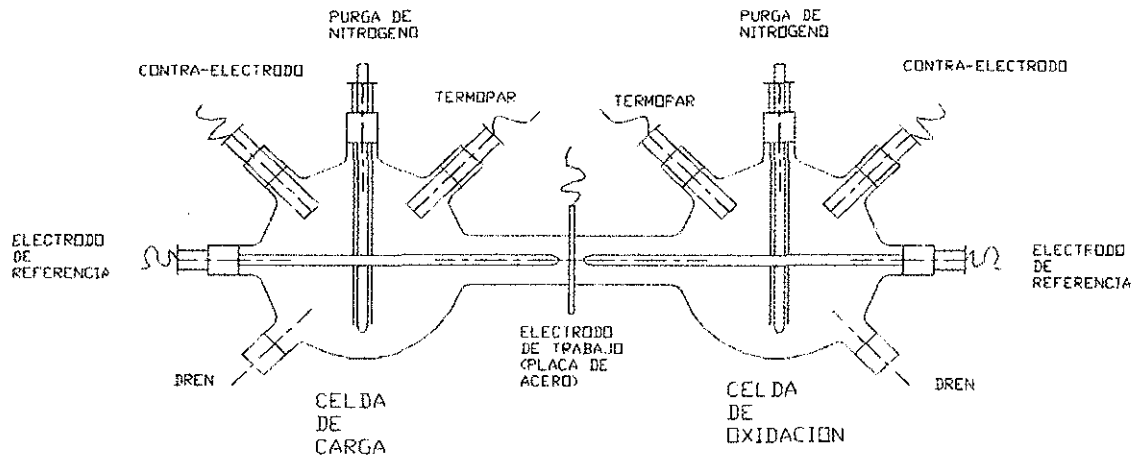


Figura 2.1 Esquema de la doble celda a partir del diseño de Devanathan.²¹

II.2 Preparación del Espécimen de Prueba.

II.2.1 Selección del Material.

Los aceros para tubería obedecen a las normas API, ASTM y NOM, pero la especificación TSA 001 Revisión 4 de PEMEX, marzo 1984, documenta los estándares y especificaciones de las tuberías de acero comúnmente utilizadas en sistemas de conducción. Los aceros que se utilizaron para los experimentos son los siguientes:

API 5L Grados	X42
	X46
	X52
	X56
	X60

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.2.2 Dimensiones de las Muestras.

Las placas de prueba son cuadrados de espesor pequeño, comparado con las otras dimensiones, por donde circula preferencialmente el flujo de hidrógeno. Los especímenes fueron cortados de la siguiente manera:

- Cupones con dimensiones 50 mm x 50 mm x espesor variable de 1 mm a 30 mm
- Preparación metalográfica de la superficie de oxidación, con papel abrasivo número 80, 100, 240, 360, 400 y 600, para obtener una superficie homogénea y evitar las irregularidades en las mediciones del flujo de hidrógeno.

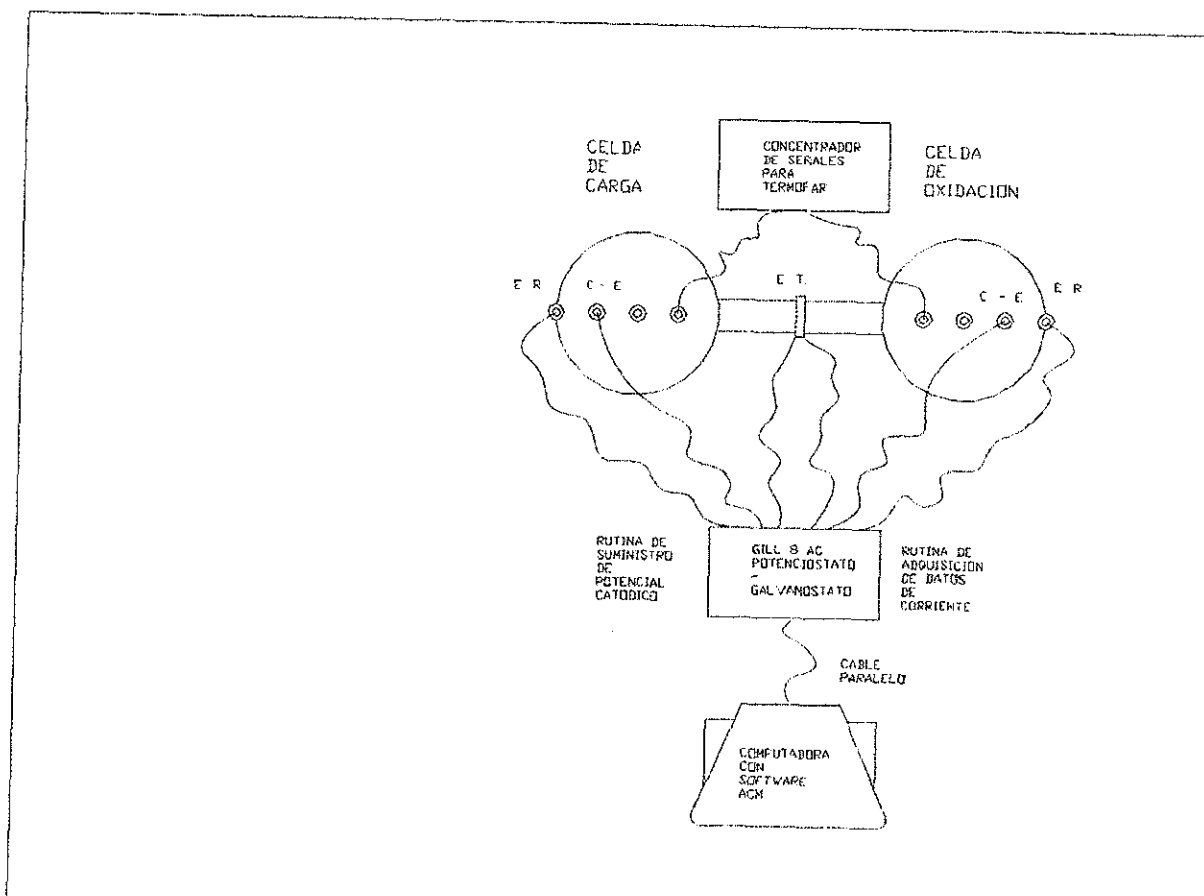


Figura 2.2 Esquema eléctrico.

II.2.3 Limpieza y Recubrimiento del Espécimen de Prueba.

Las piezas previamente a montarse en la doble celda, fueron desengrasadas utilizando benceno a 40°C y limpieza ultrasónica. Posteriormente se recubrió la superficie que sería expuesta a la celda de oxidación con una ligera capa de Paladio utilizando dos métodos, electrodeposición y micro-spray, en ambas es posible controlar la cantidad y el espesor del recubrimiento. El paladio se emplea para evitar las inestabilidades en la superficie del metal y la recombinación del hidrógeno a la salida. El procedimiento es el siguiente:

1. Baño desengrasante (benzeno 40°C)
2. Limpieza Ultrasónica
3. Recubrimiento de Paladio en superficie de oxidación

II.3 Preparación de las Soluciones.

II.3.1 Solución para la Celda de Oxidación.

La solución en la celda de oxidación es 1 molar de $NaOH$ R.A. y agua bidestilada.

II.3.2 Soluciones de Control para la Celda de Carga.

La solución de control es aquella en la cual se comprobó la estabilidad y repetibilidad en la generación del hidrógeno en la celda de carga y con la cual se elaboraron las curvas de calibración entre la corriente de carga y la concentración de hidrógeno en la superficie del espécimen. Estas soluciones fueron de igual forma en base de agua bidestilada y 0.1 molar $NaOH$, 0.5 M $NaOH$ y 1M $NaOH$.

II.3.3 Soluciones de Prueba para la Celda de Carga.

Con la finalidad de reproducir un ambiente amargo similar al que existe en las líneas de conducción, se utilizaron soluciones base agua bidestilada y 0.1 M H_2S y 0.5 M H_2S .

II.3.4 Purificación y Deaireación de las Soluciones.

Se tuvo mucha atención en la purificación de las soluciones, la pre-electrólisis fue llevada a cabo en una celda aparte. Ello con la finalidad de eliminar impurezas que afecten las condiciones del experimento en forma de ruido en la señal de salida.

Una vez las soluciones en sus respectivas celdas, se eliminó el oxígeno en ellas mediante el burbujeo de N_2 de alta pureza antes de iniciar la prueba.

II.4 Procedimiento de Prueba.

El procedimiento de prueba debe apegarse a la norma ASTM G 148, donde se dan los lineamientos para realizar las mediciones de flujo de hidrógeno a través de metales utilizando carga catódica y midiendo corrientes de permeación.

El espécimen fue preparado, medido y limpiado tal como se indicó anteriormente, las soluciones tanto de carga como de oxidación se prepararon y purificaron para evitar el ruido en las mediciones debidas a contaminantes. El pH de las mismas fue medido antes de las pruebas.

Los electrodos de referencia se revisaron y se comprobó no tener un error mayor a $\pm 5mV$. En este caso se usaron de calomel saturado SCE (Saturated Calomell Electrode). Las celdas se acoplan y sellan apropiadamente y se realizan todas las conexiones necesarias (ver Figura y Figura)

La solución de la celda de oxidación se vacía en la misma y se purga vigorosamente con nitrógeno para eliminar el oxígeno. El voltaje fue fijado en el valor de referencia (para 1 molar de $NaOH$ se utiliza comúnmente $+300mV$ SCE). Los valores de densidad de corriente registrados deben ser menores a $0.1\mu A/cm^2$, valores más altos indicarían una actividad anormal en la celda. En las pruebas a temperatura se utilizó un baño de aceite para evitar los choques térmicos y así no perturbar la estabilidad en la celda de oxidación.

Establecido lo anterior se debe purgar la celda de carga para eliminar el oxígeno pero con las consideraciones pertinentes al uso de sustancias nocivas (H_2S) para lo cual se utiliza una campana para lavado de gases. Para calcular el flujo de hidrógeno la corriente de oxidación debe ser monitoreada constantemente con respecto al tiempo hasta que se alcance de nuevo el estado estacionario. El potencial de carga catódica se experimentó previamente para conocer su efecto y encontrar el potencial adecuado para la prueba. Para el presente trabajo se experimentaron distintos regímenes de carga y los resultados se reportan más adelante, donde se midió volumétricamente la generación de hidrógeno en función del régimen de carga.

Durante las pruebas de permeación de hidrógeno se deben registrar la densidad de corriente en la celda de oxidación en dos estados: (a) el flujo en estado estacionario (I_{ss}) y el flujo

máximo (J_{max}) Esto permite compararlos y saber si la prueba va por buen camino o ha sucedido algo como la formación de una capa pasiva en la superficie o la recombinación del hidrógeno atómico en la superficie de oxidación. Para distinguir trampas o acumulaciones reversibles dentro del material, se reduce la corriente de carga a cero durante un tiempo suficiente para que termine de difundir el hidrógeno cargado. Si después de este tiempo se sigue obteniendo una lectura errática en la corriente de permeación, significa que las trampas están liberando al hidrógeno atrapado. En la sección de sensores se muestran las aplicaciones de este efecto. Las mediciones de transitorios al inicio, durante y al final de la prueba nos servirán para identificar los defectos y trampas irreversibles. Para comprobar la linealidad del régimen de flujo, se ensayó en al menos 3 espesores de prueba distintos.

Durante las pruebas se monitoreó en tiempo real la formación de fallas en el material mediante registros de emisión acústica y se corroboró usando microscopía electrónica de barrido. Se registraron las condiciones y parámetros en que sucedía siendo el más importante la concentración crítica (C_{cr}).

II.5 Procedimiento de Análisis de Resultados.

El análisis se ocupa tanto del estado estacionario como del transitorio, y para ello es necesario utilizar analogías entre el flujo de masa y su efecto en la disipación de energía en la celda de oxidación, la cual se registra por medio de la densidad de corriente i .

La ley de Faraday para electroquímica²³, establece que la corriente eléctrica i es proporcional al flujo de las especies que reaccionan. Esto se basa en la consideración de que los iones son portadores de carga y por lo tanto el flujo de estos iones se puede medir en forma de corriente eléctrica. La ecuación para la corriente i quedaría como:

$$i = F \sum z_j N_j \quad 3$$

donde F es la constante de Faraday ($9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$), z_j y N_j la carga y el régimen de flujo de la especie j a través de una determinada región, respectivamente. En un análisis integral y en estado estacionario la ecuación anterior se puede escribir como:

$$I_{ss} = FJ_{ss}A \quad 4$$

siendo I_{ss} la corriente de permeación, J_{ss} el flujo en estado estacionario y A el área que atraviesa el flujo. Comparando la ecuación anterior con Ley de Fick, se obtiene lo siguiente,

$$J_{ss} = \frac{D_a \Delta C}{L}, \quad J_{ss} = \frac{1}{F} \frac{I_{ss}}{A} \quad 5 \text{ y } 6$$

donde A es el área expuesta a la solución de la celda de oxidación, L el espesor del espécimen y D_a el coeficiente de difusión aparente y C_0 la concentración de hidrógeno atómico en la superficie de carga.

En el caso de la presencia de trampas reversibles, se debe considerar un coeficiente de difusión efectiva D_{ef} que es un promedio de los efectos combinados de retención los cuales disminuyen el valor del coeficiente de difusión en condiciones ideales (es decir, un material homogéneo y sin defectos) de tal forma que,

$$J_{ss} = \frac{D_{ef} C_0}{L} \quad 7$$

El coeficiente de difusión efectiva, se puede encontrar en base al tiempo de inflexión (t_{nf}), que es cuando el cociente $J(t)/J_{ss} = \ln(2) = 0.693$ es decir, un cálculo de la condición media logarítmica debido al comportamiento exponencial del fenómeno²⁴, vía la ecuación,

$$D_{ef} = \frac{L^2}{6t_{nf}} \quad 8$$

o bien, en base a la pendiente de graficar en escala logarítmica $\log(|J_{ss} - J(t)|)$ vs $1/t$

Los valores del coeficiente de difusión efectiva calculada por los métodos anteriores debe acercarse lo suficiente a un valor promedio si la Ley de Fick es aplicable. En caso de no coincidir, significaría que se tiene alguna perturbación en el sistema que afecta las reacciones electroquímicas de oxidación, o bien el material es anisotrópico y requiere de otra hipótesis para su estudio. Sin embargo los materiales que se estudiaron, están sujetos a las especificaciones API 5L y deben ser isotrópicos y su estructura homogénea por lo cual en caso de no tener perturbaciones se desechaba el material considerado fuera de especificación y el método utilizado fue el del tiempo de inflexión.

Para verificar la aplicabilidad de la Ley de Fick al transitorio de la permeación se grafica el transitorio en la forma de flujo normalizado ($J(t)/J_{ss}$) contra el logaritmo del tiempo normalizado τ donde,

$$J(t) = \frac{I(t)}{AF} \text{ y } \tau = \frac{D_{ef}t}{L^2} \quad 9 \text{ y } 10$$

Se compara el valor del flujo normalizado con la expresión expandida en serie a partir de Fick²⁴ como,

$$\frac{J(t)}{J_{ss}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad 11$$

donde una sumatoria de 1 a 6 es suficiente para un estudio estadístico de con 95% de confianza y un erro máximo permisible de 5%.

Se deben realizar pruebas escalonadas de permeación (disminuir el potencial catódico a cero y posteriormente elevarlo al de prueba), para obtener transitorios en serie y poder analizar el comportamiento de las trampas irreversibles o bien pruebas de larga duración para que se estudien las variaciones en el ruido del estado estacionario. Un valor del transitorio de permeación mayor que el valor obtenido con Fick, indica la posible existencia de una trampa irreversible. Mientras que un valor menor al de Fick indica que existen inestabilidades en la superficie y posiblemente recombinación de los átomos de hidrógeno. De igual forma, si el primer transitorio toma mayor tiempo en alcanzar el valor estacionario que el segundo y así sucesivamente, se puede confirmar la presencia de trampas irreversibles que afectan la permeación. Dado el caso anterior si de pronto se registran valores semejantes al primer transitorio, esto indica la ruptura de la trampa y por ende la generación de una microfisura en el material.

II.5.1 Parámetros Críticos. (C_{cr} , J_{cr} y J_{mxad})

Con los valores medidos de I_{ss} y D_{ef} calculado mediante el método del tiempo de inflexión, se obtiene la concentración de hidrógeno superficial y el gradiente de permeación mediante la ecuación 7 y asumiendo que en la superficie de oxidación se consume todo el hidrógeno que circula por el metal siendo $\Delta C = C_0$, es decir la concentración en la superficie de carga, tal que:

$$C_0 = \frac{J_{ss}L}{D_{ef}}$$

Dado que Fick establece que la concentración varía linealmente a través del espesor del material²⁴ se puede representar como,

$$C(x) = C_0 - \frac{C_0}{L}x \quad 12$$

donde x es la posición dentro del material referenciada a la superficie de carga y una vez comprobado el inicio de una falla en el material se debe comparar el valor de la concentración crítica (ver Procedimiento de Prueba), con el gradiente de concentración de hidrógeno de tal forma que,

$$X_{cr} = L - \frac{C_{cr}}{C_0}L \quad 13$$

donde X_{cr} es la distancia a la cual se encuentra la concentración crítica a partir de la superficie de carga.

Los cálculos anteriores consideran la concentración en la superficie de oxidación igual a cero debido a que por el potencial anódico impreso en la celda todo el hidrógeno disponible hará reacción

El valor de la concentración crítica C_{cr} , se obtiene, como ya se mencionó, a partir de la localización de una microfisura (X_{cr}), y bajo el entendido de que el perfil de concentraciones es lineal a través del material. En realidad lo que se entiende por concentración crítica es el valor con el cual el hidrógeno venció la resistencia del material al romper una trampa irreversible, si se considera que por norma el material de los aceros para servicio amargo deben ser homogéneos en un 95%, es de esperarse que cumpliendo la repetibilidad en los ensayos el valor de C_{cr} sea lo suficientemente aproximado para tomarse como correcto, absoluto y aplicable a los aceros que cumplan con tal especificación. De esta manera se establece que un ducto que dentro de su perfil de concentraciones alcance el valor de C_{cr} , es susceptible de resultar dañado y fallar

Considerando lo anterior, es necesario estimar el valor del flujo de hidrógeno para el cual no se alcanzarían los valores de concentración crítica dentro del material, y el caso límite es cuando la concentración superficial coincide con la concentración crítica para ese material

específicamente ($C_0 = C_{cr}$). Por lo que se obtiene el valor para el flujo de hidrógeno crítico como:

$$J_{cr} = \frac{D_{ef} C_{cr}}{L} \quad 14$$

teniendo que para valores menores de J_{cr} , es poco probable la formación de microfisuras a causa del rompimiento de trampas dentro del material.

Así también es necesario poner un límite en el otro sentido, es decir, cuando en el perfil de concentraciones se alcanzan valores superiores a C_{cr} en gran parte del material. Este límite se definió por razones de seguridad (considerando factor de seguridad de 1.66 para el diseño del ducto en condiciones normales de operación) como aquel en el cual la concentración crítica se establece a dos terceras partes del espesor del material. En otras palabras cuando $X_{cr} = (2/3)(L)$. A este límite se le denominó flujo máximo admisible y se calcula mediante la relación:

$$J_{maxad} = \frac{3D_{ef} C_{cr}}{L} = 3J_{cr} \quad 15$$

Como se ha mencionado anteriormente, hay dos formas de identificar la existencia de trampas y su ruptura (formación de microfisura), mediante pruebas escalonadas o larga duración. En la figura 2.3 se muestra la curva típica de una prueba escalonada (filtrada para eliminar ruido excedente) donde se observa como el tiempo para alcanzar el estado estacionario disminuye de transitorio a transitorio y el valor máximo de flujo de hidrógeno disminuye de entre el primero y los siguientes. Esto indica que se está acumulando hidrógeno dentro del material ya que no está siendo registrado a la salida. También podemos observar como en el transitorio 3 se presenta un pico que supera el valor máximo del transitorio 1, esto significa que se ha roto la trampa que estaba acumulando el hidrógeno dentro del espécimen de prueba y seguramente se ha generado una microfisura. Este debe ser corroborado por emisión acústica y si los resultados son positivos se desmonta la muestra para realizarle un ensayo de ultrasonido y ubicar con certeza la falla. (X_{cr})

El monitoreo por emisión acústica se realiza en tiempo real durante el ensayo de flujo. Se conectan cuatro sensores de emisión a las esquinas del espécimen de prueba y en el momento de la ruptura de una trampa se obtiene un pulso acústico. Para tener la certeza de que se ha iniciado una falla, deben coincidir los tiempos del pico en la gráfica de flujo con el pulso de emisión acústica. Triangulando la señal de los cuatro sensores se puede ubicar de manera confiable la falla sobre el plano paralelo a la cara del espécimen y para

identificar su profundidad se recurre al ultrasonido Posteriormente se realiza el análisis de fallas y se obtienen imágenes de microscopía electrónica.

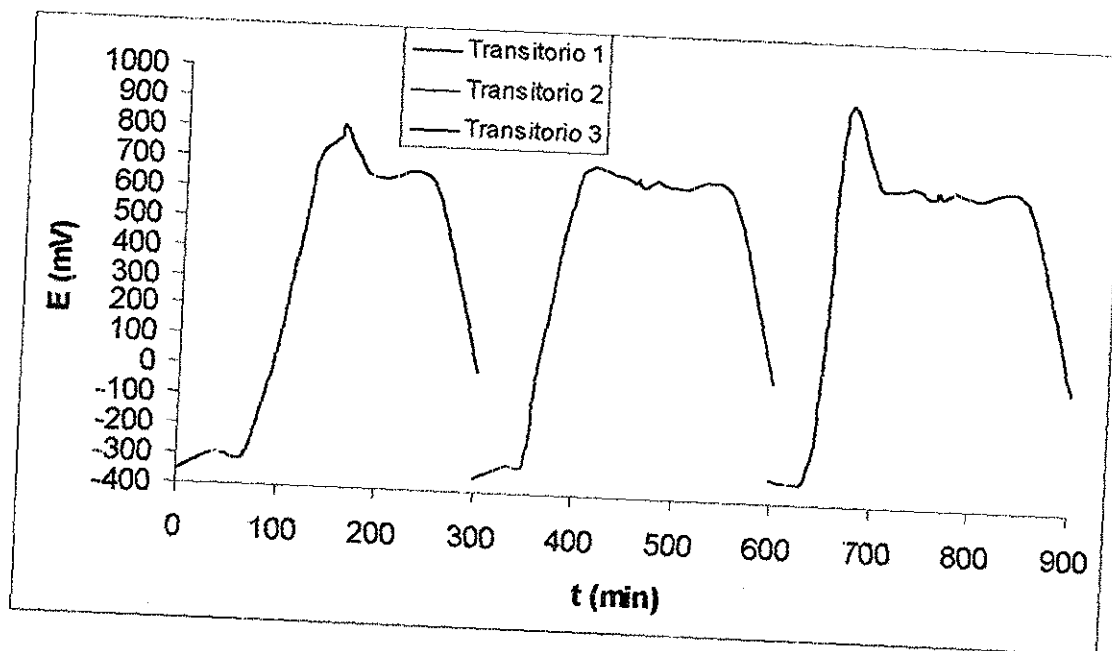


Figura 2.3 Curva típica de una prueba escalonada. Potencial @ 1000Ω .

Al realizar un nuevo ensayo con las mismas condiciones, se dejó correr la lectura durante 30 horas y el resultado se presenta en la figura 2.4 (filtrada para eliminar ruido excesivo). En ésta se observa que durante el registro del estado estacionario se obtiene ruido en la señal presentando ocasionalmente altos y bajos pronunciados. Este ruido indica los cambios en las trampas reversibles, los llanos implican la formación de una trampa irreversible, los picos altos la ruptura de dichas trampas y las mesetas el escape gradual de trampas reversibles. En dicha figura se pueden apreciar dos rupturas de trampas irreversibles a la altura de los 800 y los 1400 minutos de iniciada la prueba.

Con los datos anteriores se realiza un análisis que es de gran utilidad para establecer el efecto del flujo específicamente en cada clasificación del material y los efectos en sus propiedades, lo cual es la herramienta más útil para emitir un dictamen acertado.

Aunque la presión juega un papel muy importante el proceso de difusión, en la práctica se considera constante como 1atm para efectos del presente trabajo. Sin embargo si hay otras variables que se consideraron para la medición de flujo y estas son:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Carga Catódica.
2. Concentración de Sulfuros en la Solución
3. Temperatura.
4. Flujo de hidrógeno

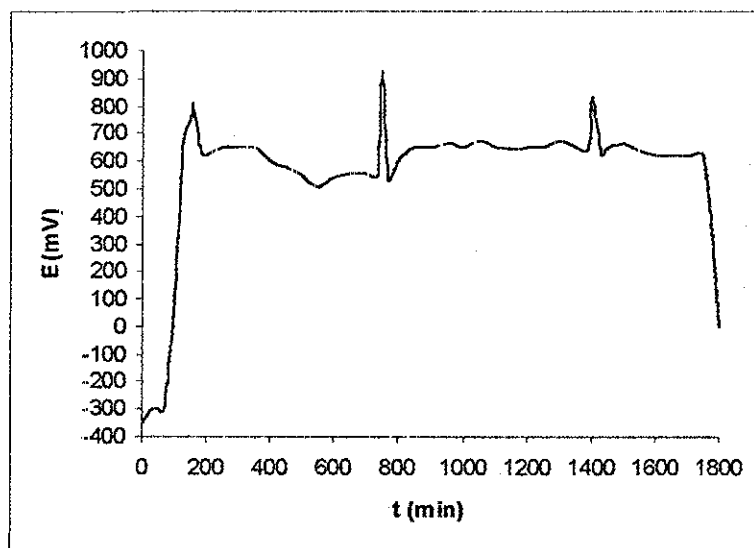


Figura 2.4 Prueba de larga duración. Potencial @ 1000 Ω .

III. Resultados Experimentales.

III.1 Efecto de la Carga Catódica.

Considerando la relación entre el potencial de carga y la generación de hidrógeno, se llevaron a cabo varios experimentos de calibración para tener una certeza entre el potencial catódico y la concentración de hidrógeno en la solución. Para la medición de la descarga de hidrógeno, el gas fue colectado en una bureta invertida acoplada a un tubo en "U" con sello móvil intermedio que permite observar el desplazamiento (volumen del gas) del mismo con respecto del tiempo, de este modo las unidades de la medición son ml/min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Carga Catódica.
2. Concentración de Sulfuros en la Solución
3. Temperatura.
4. Flujo de hidrógeno

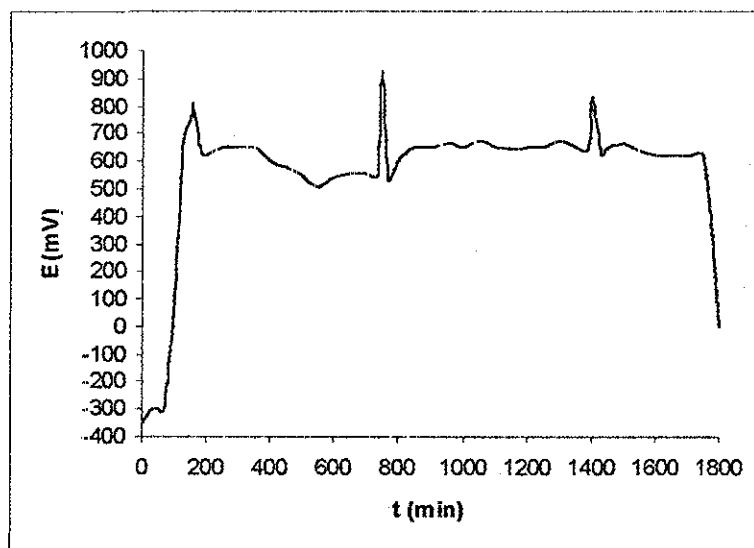


Figura 2.4 Prueba de larga duración. Potencial @ 1000 Ω .

III. Resultados Experimentales.

III.1 Efecto de la Carga Catódica.

Considerando la relación entre el potencial de carga y la generación de hidrógeno, se llevaron a cabo varios experimentos de calibración para tener una certeza entre el potencial catódico y la concentración de hidrógeno en la solución. Para la medición de la descarga de hidrógeno, el gas fue colectado en una bureta invertida acoplada a un tubo en "U" con sello móvil intermedio que permite observar el desplazamiento (volumen del gas) del mismo con respecto del tiempo, de este modo las unidades de la medición son ml/min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

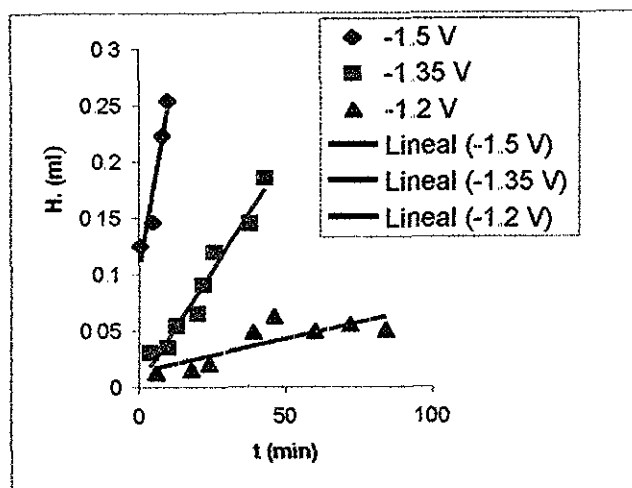


Figura 3.1 Razón de formación de hidrógeno en potenciales característicos en la solución de control.

En la figura 3.1 se muestra una dependencia importante entre el potencial catódico y la generación de hidrógeno. A medida que se eleva el potencial catódico y aumenta la pendiente de la curva, perdemos la capacidad de controlar la generación de hidrógeno. Ya que los valores que se encontraron en este trabajo referentes a la saturación están entre 0.1 y 0.2 ml, el potencial más adecuado para las pruebas fue de -1.35V . De igual forma en la Figura se puede apreciar que las funciones de calibración son equivalentes, es decir que están afectadas por un escalar siendo el valor de éste 1.635 entre el control y la solución de carga óptima $0.3\text{M } H_2S$. Esto comprueba la linealidad del comportamiento de las curvas de la figura 2.5.

La evolución del hidrógeno debido a potenciales catódicos se presenta al igual en tuberías enterradas o sumergidas que cuenten con el sistema de protección catódica. Lo anterior concluye que muchas veces aunque no se tengan las concentraciones de H_2S suficiente para tener una carga espontánea, si el ducto está protegido catódicamente, se presentará el fenómeno difusivo. El ajuste polinomial de estas curvas se utilizó como perfil inicial para simular el comportamiento de la generación de hidrógeno en las líneas protegidas catódicamente lo cual provee de una herramienta para la selección de los ductos que deben ser inspeccionados prioritariamente.

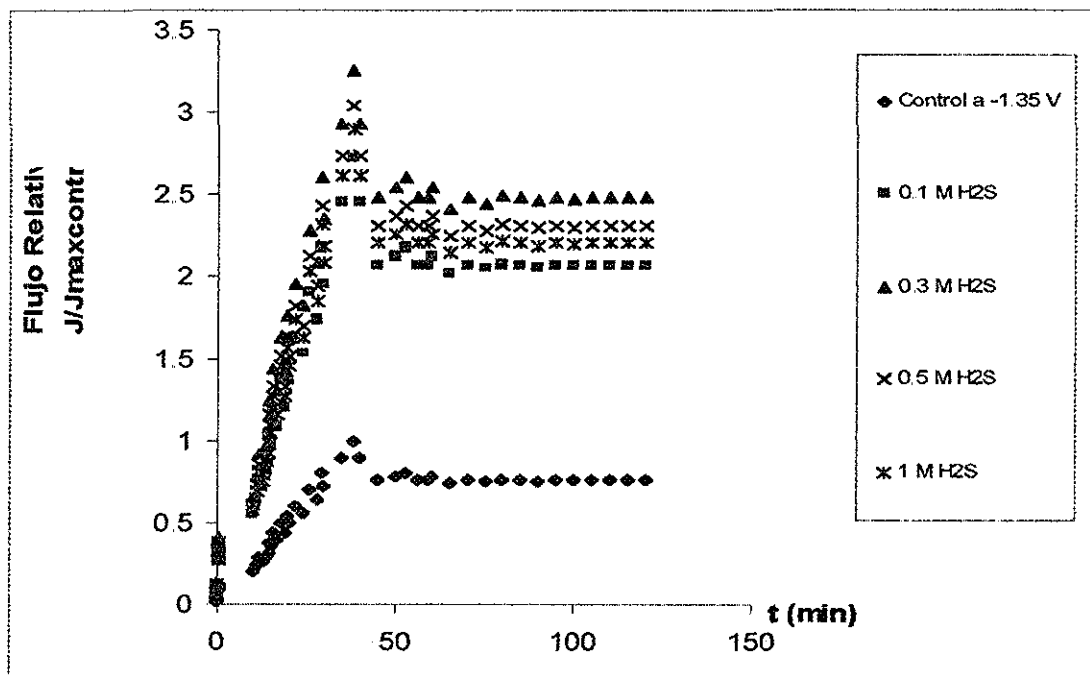
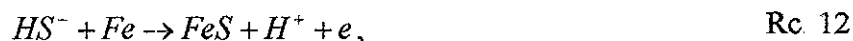


Figura 3.2 Curvas de calibración para las soluciones de carga.

III.2 Efecto de la Concentración de Sulfuros en la Solución.

En la figura 3.2 el pico corresponde, como en toda curva de permeación, al periodo en el cual se satura la estructura del sólido con átomos de hidrógeno y una vez saturado el material se llega al valor estacionario o de equilibrio difusivo. Aunque no es parte del presente trabajo, cabe mencionar que el estudio de este período con técnicas más sofisticadas se espera que muestre el comportamiento estructural del acero con respecto a un elemento que se difunde a través de él

También se muestra la dependencia de la generación de hidrógeno en la celda de carga con respecto a la concentración de H_2S en la solución. Se observa que a medida que aumenta la concentración también lo hace la razón de formación de hidrógeno. Sin embargo, a concentraciones mayores de 0.3 M comienza disminuir. La explicación que se propone en el presente trabajo, apoyados en el análisis químico y en el diagrama de equilibrio para especies de Azufre²⁵ (figura 3.3), es que la concentración de HS^- (ya que es la especie dominante) se vuelve tan alta que retarda la adsorción del hidrógeno en el metal vía el mecanismo de formación de FeS a partir de,



y en contraparte debido a los cambios en el pH se promueve la reacción de recombinación,



especie que se deposita en la superficie del metal, a manera de una capa de cristal salino, creando una barrera que inhibe el acceso del hidrógeno atómico al interior del metal

Esto se comprobó mediante el método del rayado (scratch), en el cual se realiza un rayado a la muestra usando una punta de diamante para romper la capa de HSO_4^- y bajo estas condiciones la razón de producción de hidrógeno volvía a elevarse pero al cabo de un tiempo disminuía, regresando al valor inicial, lo cual corroboró categóricamente la hipótesis. De las pruebas anteriores se encontró que la concentración crítica de H_2S era 0.3 M.

Con lo anterior se puede concluir que en cierta medida las muy altas concentraciones de H_2S y otras especies de azufre, pueden trabajar como inhibidores en el mecanismo que promueve el flujo de hidrógeno tal como lo reportan las estadísticas de inspección de fallas, las cuales muestran que en los equipos que manejan esas altas concentraciones no es común la falla por debilitamiento debido al flujo de hidrógeno sino por otras causas como la corrosión localizada que pudiera estar determinada por la agresividad del medio. Valdría la pena evaluar en trabajos posteriores los pros y contras del uso de sustancias base azufre para inhibir el flujo de hidrógeno y sus efectos en otros mecanismos de deterioro del material.

III.3 Comportamiento del Recubrimiento de Paladio.

Con el fin de evitar la formación de óxidos de hierro en la superficie de salida del hidrógeno evitando así la formación de barreras que afecten las mediciones de flujo, se debe aplicar un recubrimiento de paladio a la superficie de oxidación. De igual forma la capa de paladio ayuda, por su estructura a direccionar el flujo sorteando la posibilidad de recombinación del hidrógeno atómico y afectando de igual forma la medición del flujo. Algunos autores prefieren el uso de grasas de silicon y algunos depósitos epóxicos para el mismo fin^{26 32}

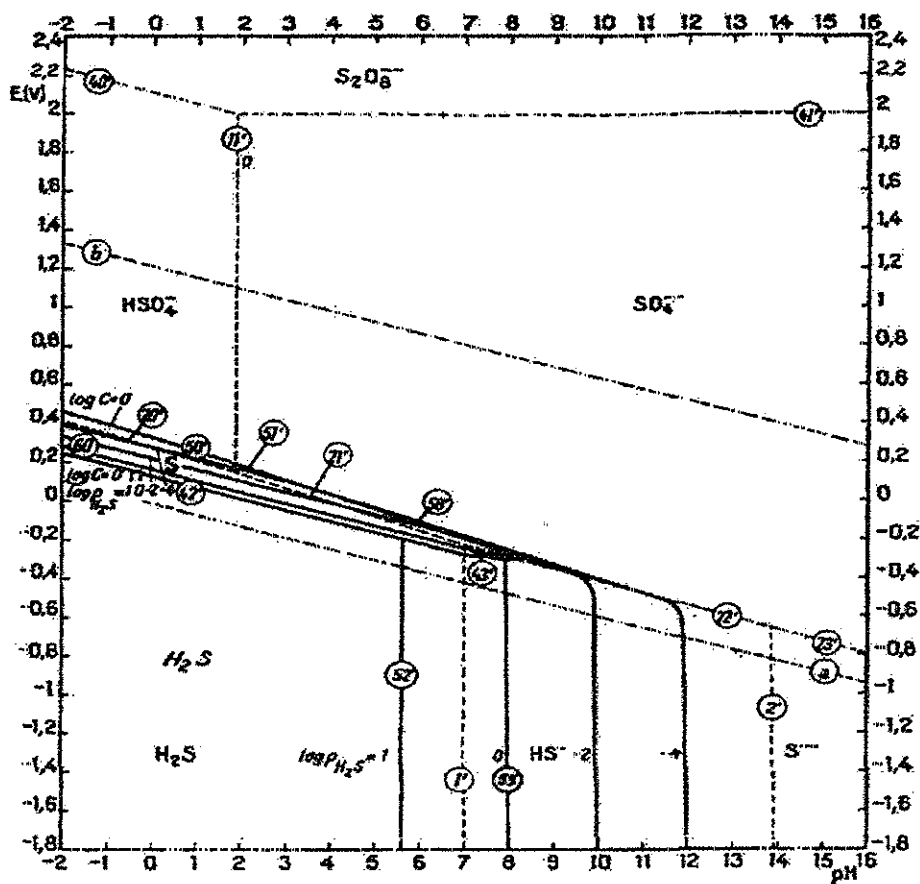


Figura 3.3 Diagrama de equilibrio para especies de Azufre.

Para este trabajo se comparó el comportamiento de tal recubrimiento habiendo sido aplicado por electrodeposición y por aplicación de micro-spray. En la figura 3.4 se muestra que tan apegado es el espesor obtenido al que se deseaba obtener. Como se puede apreciar el electrodeposición es ciertamente más sensible pero el costo se dispara y existe una imposibilidad de aplicarlo con sencillez en las pruebas de campo. De igual forma la tendencia del error en ambos casos se encuentra en valores aceptables.

Las pruebas realizadas de difusión al vacío, de igual forma indicaron una pobre dependencia al método de aplicación, es decir, los tiempos y velocidades de difusión de hidrógeno se mantuvieron con diferencias despreciables (3.5). Se tomó como referencia el tiempo de equilibrio en una membrana de control.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

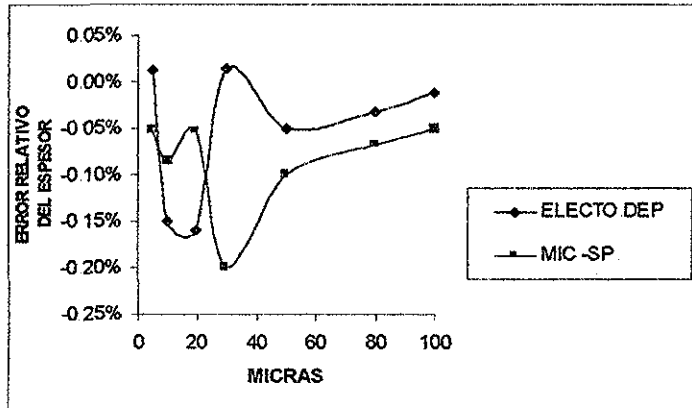


Figura 3.4 Rango obtenido del espesor de paladio.

Sin embargo la diferencia de costos entre el electrodeposición y el micro-spray (alrededor de 37 USD/cm²), así como las complicaciones de su utilización en campo deben tomarse muy en cuenta para el desarrollo del presente trabajo.

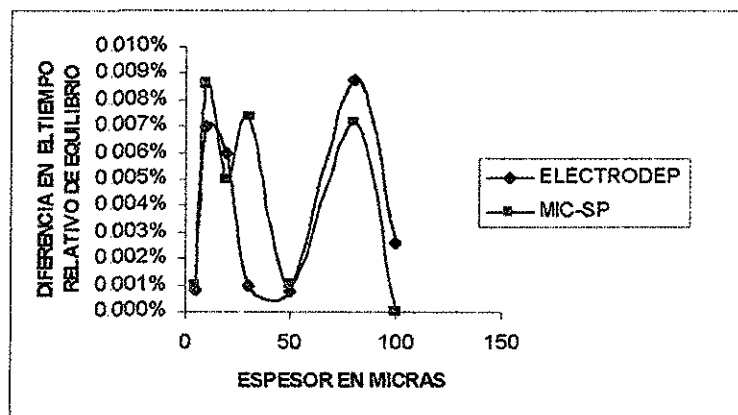


Figura 3.5 Equilibrio difusivo.

Por todo lo anterior es obvia la preferencia sobre el micro-spray el cual se aplica en campo con la utilización de una pequeña cámara que pesa tan sólo 1.3 kg y opera de forma automática.

III.4 Efecto de la Temperatura.

Si bien muchos autores consideran realizar experimentos a temperatura controlada de 25°C, el presente trabajo debe considerar las variaciones entre las diferentes regiones donde existen líneas de conducción. De hecho, se tiene en la zona de pantanos de Centla, Tab

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

una rango de temperaturas promedio de 22°C a 40°C con humedades no menores al 96%. En las líneas del norte del país es aun más crítico yendo de los -10°C a 45°C, y en las líneas subacuáticas dependiendo de la profundidad se llega a tener entre 4°C y 12°C. Debido a esto se realizaron pruebas a distintas temperaturas utilizando de un baño térmico en aceite

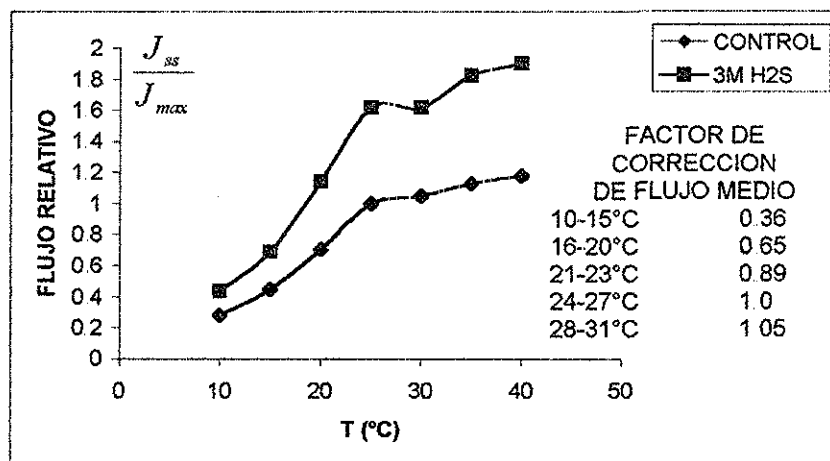


Figura 3.6 Flujo de hidrógeno respecto de la temperatura para -1.35V.

Los resultados coincidieron con lo esperado y se pudo proponer un factor de corrección de flujo para efectos de dictamen. Este factor de corrección es simplemente la escalación que afecta al flujo de hidrógeno y así poder tomar como referencia los resultados de las pruebas realizadas a 25°C y extrapolarlas a otras condiciones. En la figura 3.6 se muestra una curva de flujo de hidrógeno normalizado con el flujo máximo (J_{ss} / J_{max}) con una solución de carga de 0.3M H_2S y un potencial catódico de -1.35, comparado con su control en 0.1 M $NaOH$ al mismo potencial. También se observa que el rango comprendido entre 23°C y 32°C presenta cierta estabilidad en el flujo siendo su gradiente casi nulo. A temperaturas mayores el gradiente crece pero con una tasa muy baja comparada con la rapidez con la que desciende a temperaturas por debajo de este rango.

Es difícil encontrar temperaturas superiores a 40°C y se ha registrado que a temperaturas mayores a los 90°C la velocidad de difusión es tan alta que el hidrógeno alcanza a cruzar al material en su totalidad²⁷. A temperaturas menores a 10°C disminuye dramáticamente la posibilidad de difusión a través del material²⁸. En realidad, la temperatura ambiente es cuando se registran las condiciones críticas para este fenómeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.5 Influencia del Campo de Esfuerzos en el Material.

El estudio de la difusión de hidrógeno en un material sujeto a un régimen de esfuerzos tracción – compresión, ha sido ampliamente estudiado²⁹. Las líneas de conducción están sujetas a este tipo de esfuerzos tanto por la dilatación térmica, como por los esfuerzos inducidos por el régimen de flujo recíprocante. Estas pruebas se realizaron no para comprobar los resultados ya existentes sino para obtener de nueva cuenta una corrección por campo de esfuerzos en el flujo de hidrógeno medido en campo. Con apoyo de los resultados teóricos de Quan³⁰, donde establece que el coeficiente de difusión aparente sufre un incremento proporcional al gradiente absoluto de esfuerzos.

$$D_a = D_{a0} \exp\left(k_a \frac{d\sigma}{dx}\right), \quad 16$$

Por lo tanto el flujo de hidrógeno en estado estacionario J_{ss} también aumenta. Encontrando para la concentración

$$C(x,t) = C_0 \exp\left(\frac{\bar{V}_H}{3RT} \frac{d\sigma}{dx} \frac{x}{2L}\right) \quad 17$$

donde C_0 es la concentración de saturación de hidrógeno. R es la constante universal de los gases. T es la temperatura absoluta. $\frac{d\sigma}{dx}$ es el gradiente de esfuerzos. \bar{V}_H es volumen parcial molar del hidrógeno, L es el espesor del material en la dirección x y k_a es una constante de regresión que no depende de los esfuerzos.

La ecuación para el flujo de hidrógeno queda entonces como,

$$J_{ss} = \frac{D_a C_0}{L} \exp\left(\frac{\bar{V}_H}{6RT} \frac{d\sigma}{dx} L\right) \quad \text{Ec 18}$$

En las pruebas experimentales se tomó como referencia nuevamente la membrana de control y se denotará su coeficiente de difusión como D_c . En la figura 3.7 se presenta el efecto del campo de esfuerzos en los coeficientes de difusión D_a y D_c . De igual forma se reporta la ecuación para el cálculo de los factores de corrección. Como se puede apreciar el incremento en el coeficiente es importante y definitivamente afecta las apreciaciones en las pruebas de campo. De igual forma comprobamos que este efecto se traslada al flujo de hidrógeno.

En la práctica, la información de los esfuerzos actuando sobre los equipos o ductos se calculan en base a la información de diseño e ingeniería que se le solicita al cliente, además del muestreo que se realiza mediante medidores de micro-elongación en la superficie del tubo. Con esta información y utilizando un simulador de esfuerzos (NISA D recomendable) se puede estimar el campo de esfuerzos que afecta al material y que será de gran utilidad para interpretar los resultados en la práctica.

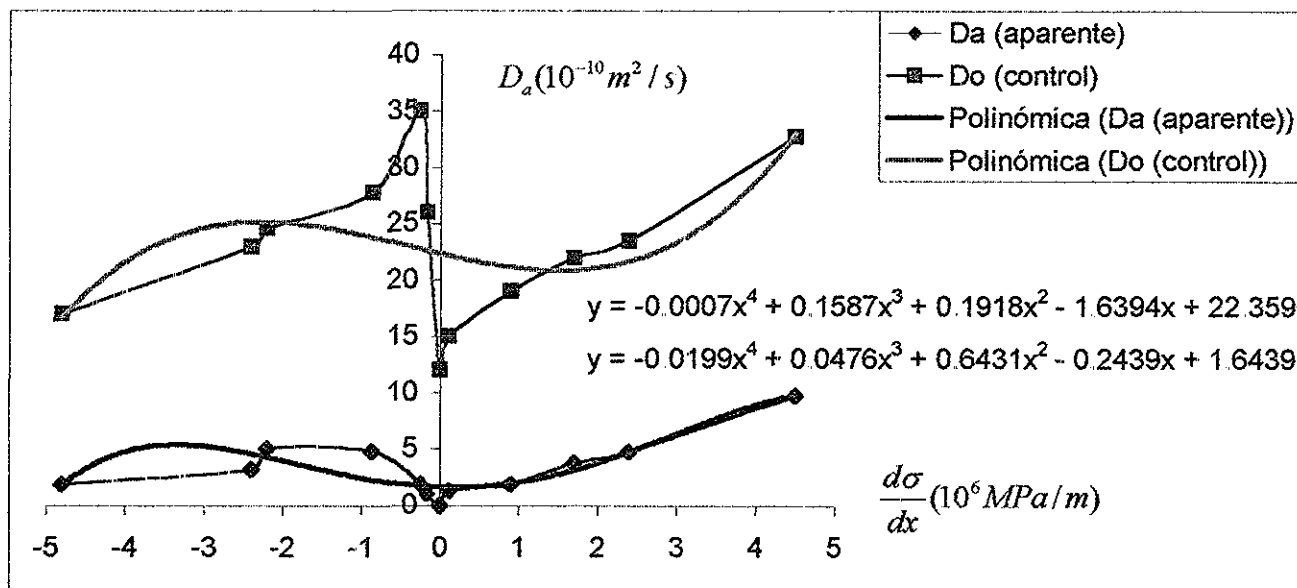


Figura 3.7 Variación del coeficiente de difusión con respecto del gradiente de esfuerzos.

El ajuste polinomial de las gráficas, se realizó para la creación de una librería para un el simulador H-Flux2D (Derechos Reservados SETECSA), el cual al acoplarse al NISA-D permite obtener los perfiles de flujo difusivo bajo diferentes regímenes de esfuerzos

III.6 Efecto del Hidrógeno sobre las Propiedades Mecánicas del Material.

Anteriormente se fijaron parámetros que reflejan fallas en el material, provocadas exclusivamente por la concentración de hidrógeno en las trampas y defectos de la estructura. Sin embargo, aunque un ducto se encuentre sujeto a un régimen de flujo menor a J_{cr} , se pueden presentar fallas debidas al campo de esfuerzos propios de la operación. No obstante que el ducto se diseña para soportar los esfuerzos antes mencionados, se explicó

en los capítulos anteriores que el daño por hidrógeno afecta de manera importante las propiedades mecánicas del material. Esto es debido a que la acumulación de hidrógeno en trampas genera concentradores de esfuerzos, además de darse el efecto de decarburización (altas temperaturas) y la separación del material a manera de placas. Al final ya sea por debilitamiento de la estructura, disminución del área transversal efectiva o acumulación de esfuerzos el flujo de hidrógeno combinado con un campo de esfuerzos provocan que falle el material o en el mejor de los casos reducen su vida útil.

Para tener herramientas suficientes al realizar un estudio concreto sobre los efectos que está causando el flujo en equipos y ductos para ambiente amargo, en el presente trabajo se obtuvieron relaciones experimentales entre las propiedades mecánicas y el flujo de hidrógeno, que no han sido reportadas hasta el momento. Para ello se tomaron en consideración los parámetros críticos descritos anteriormente, es decir, las pruebas se llevaron a cabo desde $J_H = 0$, pasando por J_{cr} y terminando con J_{maxad} . Se realizaron pruebas de tracción, compresión, impacto y fatiga reportando los resultados en variables normalizadas con el valor nominal para cada material (σ/σ_N) y el flujo de hidrógeno con el flujo crítico (J_H/J_{cr}). Por razones de confidencialidad se presentará solamente las gráficas correspondientes a los aceros API5L Grados X52 y X56. Se considera que el régimen de flujo es característico cuando se ha conservado por más de 2000 horas en operación continua.

En la figura 3.8 se muestra el efecto en el esfuerzo a la tracción y a la compresión que es adecuada tanto para los aceros X52 y X56. El comportamiento de esta propiedad se dividió en dos partes, una de 0 a J_{cr} y la otra de J_{cr} a J_{maxad} , se puede observar claramente que a flujos menores al crítico se comportan de manera lineal siendo la disminución más importante la del esfuerzo a la tracción quedando por abajo del 80% del valor nominal. En el caso de la compresión tan solo disminuye un 8% según:

$$\eta_t = -0.27\varphi + 1, \quad 19$$

$$\eta_c = -0.11\varphi + 1 \quad 20$$

donde $\eta = \sigma/\sigma_N$ y $\varphi = J_H/J_{cr}$

Las relaciones experimentales anteriores son de gran utilidad para diagnosticar el riesgo de falla del ducto que se monitorea

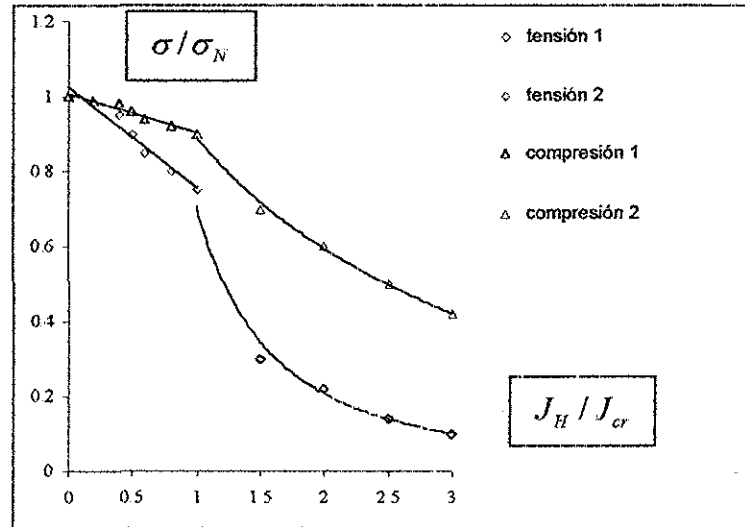


Figura 3.8 Efecto del flujo de hidrógeno en el esfuerzo de tracción y compresión.

Para flujos mayores que el crítico se tienen comportamientos más drásticos, de hecho se registran disminuciones logarítmicas y potenciales. Siendo el caso de los aceros X52 y X56,

$$\eta_T = 0.71\varphi^{-1.78}, \quad \text{Ec 21}$$

$$\eta_C = -0.43\ln(\varphi) + 0.9 \quad \text{Ec 22}$$

dado lo anterior se entiende lo peligroso de manejar valores críticos de flujo de hidrógeno en equipos sujetos a esfuerzos, ya que la caída en la resistencia del material rebasa en poco tiempo la utilizada para el diseño aun con el factor de seguridad.

En la figura 3 9 se muestra la gráfica de la propiedad más sensible al debilitamiento por flujo de hidrógeno para el acero X 46 Aunque es poco común (o no debería presentarse) el impacto en equipos y ductos no se puede descartar del análisis de riesgos, ya que el material queda altamente susceptible a fallar con el menor impacto accidental

Para este efecto se tienen las relaciones para el acero X46 de tal forma que,

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

$$\xi_1 = -0.98\varphi + 1 \quad \text{Ec. 23}$$

$$\xi_2 = -0.08\ln(\varphi) + 0.19 \quad \text{Ec. 24}$$

siendo $\xi = \varepsilon / \varepsilon_N$.

En el caso de la resistencia a la fatiga, las consideraciones son más complicadas, se debe establecer un patrón de ciclos apoyándose en la medición de microelongaciones por períodos prolongados y en los datos de ingeniería de diseño de la instalación o equipo

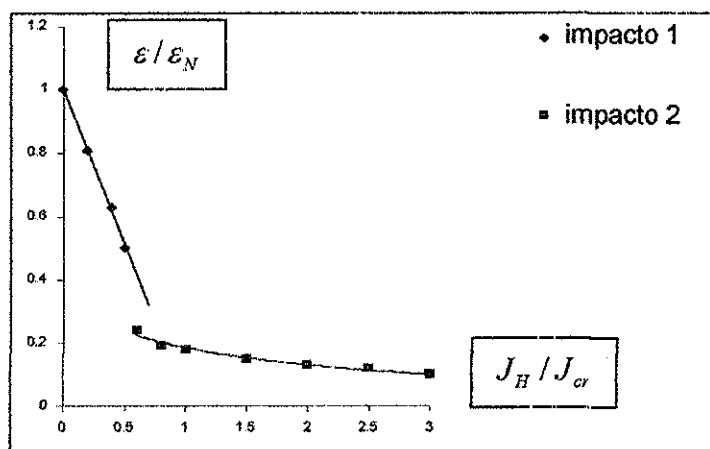


Figura 3.9 Efecto del flujo de hidrógeno sobre la resistencia al impacto.

Además se debe estimar el tiempo de operación y el promedio de ocurrencia de estos períodos de ciclos de esfuerzos, en base a los datos del historial de operación y mantenimiento. La gráfica de esta resistencia con respecto al flujo de hidrógeno requiere referirse aun régimen de esfuerzos cíclicos en particular. En la figura 3.10 se muestra el efecto a 0.25, 0.5, 0.75 y 1 del esfuerzo nominal para el acero X56.

Se puede apreciar el dramático descenso de esta resistencia una vez que se alcanza el valor de la concentración crítica dentro del material, esto se debe a que una vez formada la microfisura, el régimen tracción compresión acelera la propagación de la falla a un estado de graves consecuencias.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

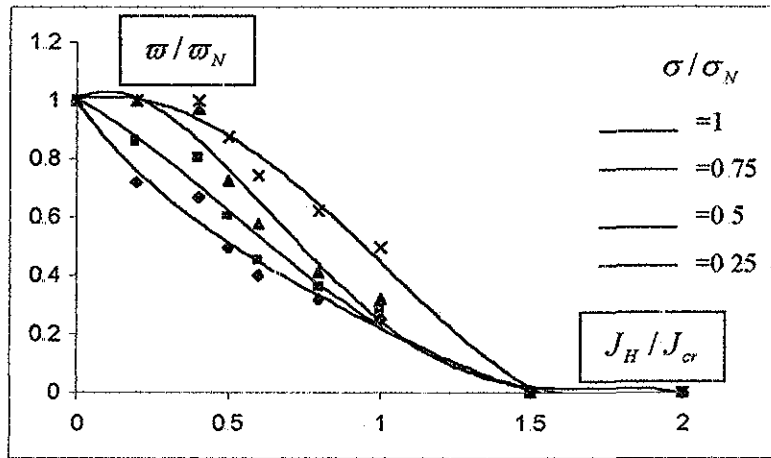


Figura 3.10 Comportamiento de la resistencia a la fatiga vs flujo de hidrógeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV. Mediciones de Campo.

IV.1 Sensores y Mediciones de Campo.

El problema real del monitoreo en campo es el adaptar la celda de oxidación para este uso o el desarrollo de sensores que permitan medir el flujo de hidrógeno a través de la pared del tubo en operación. Distintos métodos han sido estudiados por Hoey, et al³¹ y se han propuesto distintos dispositivos de medición o sensores. Se podría dividirlos en dos grupos: (1) Amperométricos, los cuales miden el flujo equivalente de hidrógeno atómico que cruza al metal mientras la concentración en la pared interior es estimada, caso del método de Devanathan²¹, y (2) Potenciométricos, que calculan la presión equivalente del hidrógeno molecular mediante la aplicación de la ecuación de Nernst.

En realidad, y como se verá más adelante, los sensores amperométricos dan más información sobre el fenómeno de igual forma que lo hace la doble celda en el laboratorio, sin embargo el manejo de la celda de oxidación acoplada al tubo en operación es sumamente complicada, y si a esto se agregan las dificultades que presenta la ubicación y el terreno donde se encuentran los ductos a inspeccionar, es necesario contar con alternativas que faciliten la operación y hagan rentable la relación costo – beneficio.

El equipo de campo consta principalmente de:

En el caso del amperométrico,

1. Sensor (que a su vez consta de la celda, los electrodos incluyendo sus cables de conexión, sellos y dispositivos para fijarlo al tubo)
2. Potenciostato – galvanostato portátil modelo Field Machine, marca ACM Instruments UK, de dos canales
3. Computadora Portátil con el software de ACM para pruebas electroquímicas.
4. Equipo para preparación de la superficie
5. Cámara de micro-spray para la aplicación del recubrimiento de paladio
6. Recipientes para transportar solución de oxidación
7. Tanque de nitrógeno para purgado de la solución.

En el caso del potenciométrico,

1. Sensor (incluyendo cables de conexión).
2. Dispositivo portátil de adquisición de datos (voltajes), puede ser una computadora portátil con interfase para adquisición de datos de voltaje
3. Equipo para preparación de la superficie
4. Cámara de micro-spray para la aplicación del recubrimiento de paladio.

Queda claro que es mucho más sencillo operar el sistema potenciométrico; sin embargo, la información adquirida es, como ya se dijo, menor que la obtenida con el sistema amperométrico.

Para utilizar un sistema dual que permita usar uno u otro sensor dependiendo de las condiciones físicas y de ubicación del ducto a monitorear, es necesario estudiar a fondo las capacidades de ambos sistemas y realizar una comparación para encontrar herramientas de corrección para la información adquirida por el sistema potenciométrico. Un estudio similar fue realizado por Morris, et al.³², apoyándose en sus criterios y agregando los propios de acuerdo a las necesidades del presente trabajo, se realizó el estudio presentado a continuación

En la Figura se puede apreciar un esquema del sensor amperométrico el cual opera de igual forma que la celda de oxidación de Devanathan.

Como ya se mencionó, se debe seguir un procedimiento de preparación y purificación de la solución, el cual se lleva a cabo en el laboratorio previamente a la medición de campo. Una vez en el sitio se debe realizar un ensayo de metalografía in-situ para conocer las características del materia que se desea monitorear. Después de la limpieza y preparación de la superficie se procede a aplicar el recubrimiento de paladio por micro-spray. Posteriormente se monta la celda (vacía) y se sella perfectamente la unión con la superficie del tubo. Una vez hecho esto se procede a llenar la celda con la solución de oxidación y se realiza una vigorosa purga con nitrógeno

Acoplada la celda (llena y purgada) a la superficie del tubo y verificada la inexistencia de fugas se realizan las conexiones de los electrodos siguiendo el esquema realizado en las pruebas de laboratorio (figura 4.1), y se comienza la captura de las mediciones de corriente de permeación. El análisis de los resultados se lleva a cabo de la misma forma que en el laboratorio.

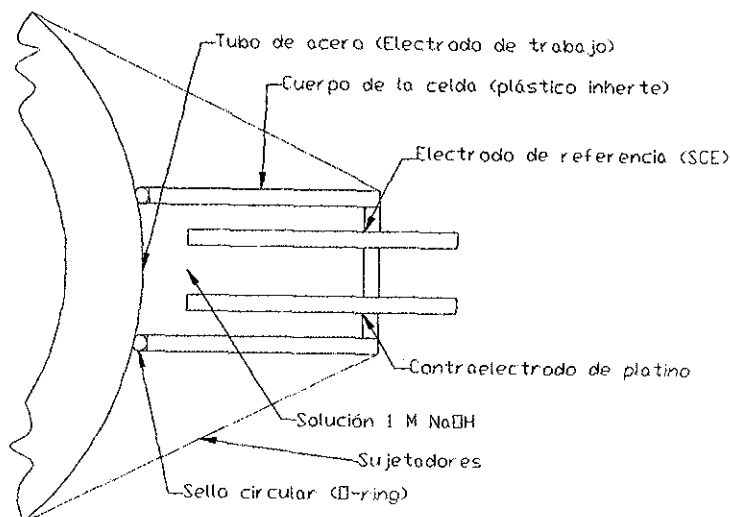


Figura 4.1 Esquema simplificado de la celda para mediciones en campo de flujo de hidrógeno³³.

Para el caso del sensor potenciométrico (4 2), el análisis de los resultados debe realizarse como se muestra a continuación³⁴, constando de 3 fases: (1) el equilibrio del hidrógeno con el sensor de platino negro, (2) una capa sólida de *Nafion* que es un ionómero ácido perfluorosulfónico y por último (3) el electrodo de referencia (sulfhidratos de acero inoxidable); todo ello inmerso en un polímero impermeable e inerte (el sensor anterior está patentado por Fray y Morris³⁵). Morris desarrolló la expresión siguiente para el potencial del sensor:

$$E = E_{f_2} - E_{f_1} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln(p_{H_2,eq}) = E^1 + \frac{RT}{F} \ln(a_H) \quad 25$$

donde E^0, E^1 son constantes de referencia que son determinadas por calibración del sensor, a_H es la actividad del hidrógeno atómico disuelto en el material y $p_{H_2,eq}$ la presión equivalente del hidrógeno molecular

Para obtener el valor del coeficiente de difusión aparente se encuentra el valor de $E_{1\%}$ que es cuando el cociente $C_0/C_{ss} = 0.01$, siendo la expresión experimental

$$E_{1\%} = E(C_{ss}) - 0.118 \text{ y } D_a = \frac{(E_{1\%} / R_{ref})^2}{16.4 t_{1\%}}$$

donde $t_{1\%}$ es el tiempo para alcanzar $E_{1\%}$ y R_{ref} la resistencia propia del sensor.

Para las pruebas comparativas de estos se fabricó una celda de oxidación con una boquilla de diámetro similar al diámetro de los sensores y se utilizó una membrana de acero cuadrada de 15cm de lado y 1cm de espesor. La solución de carga fue el control a 1M de $NaOH$, ya que la finalidad de esta prueba es simplemente tener una apreciación cualitativa y no cuantitativa de los valores obtenidos de uno y otro sensor.

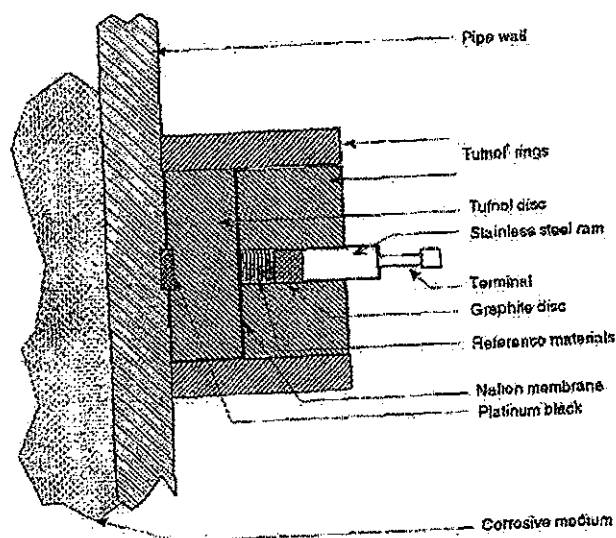


Figura 4.2 Esquema fiel del sensor de Fray y Morris tomado de la patente original³⁵.

En la figura 4.3 se muestra la gráfica representativa de la medición utilizando el sensor amperométrico, en ésta se puede observar, el característico ruido electroquímico del cual podemos deducir la existencia de trampas (reversibles e irreversibles) que, como ya se mencionó antes, son la causa de la disminución en las propiedades mecánicas del material

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

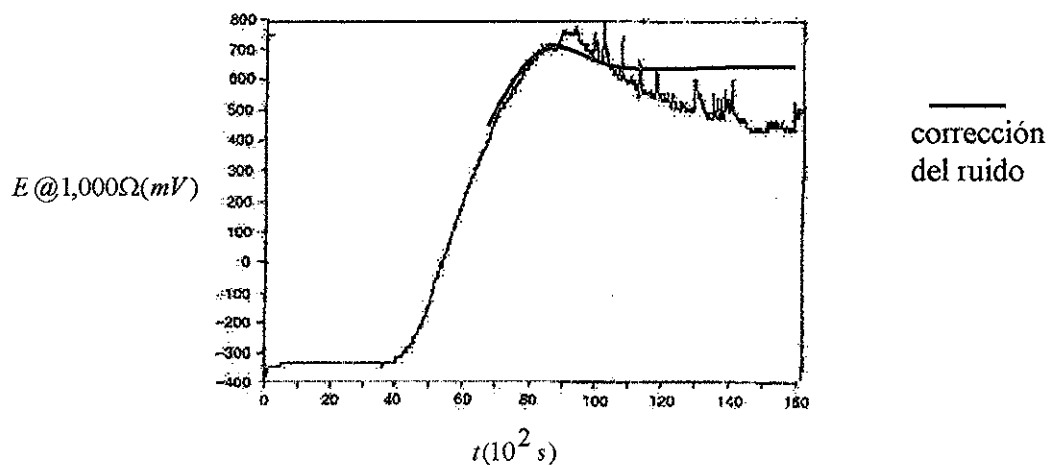


Figura 4.3 Curva característica de un sensor amperométrico.

Utilizando el análisis de resultados mencionado en el capítulo II y los factores de corrección propios de la calibración del sensor antes de la prueba se obtiene la curva de corrección de ruido con la finalidad de poder calcular los valores del estado estacionario.

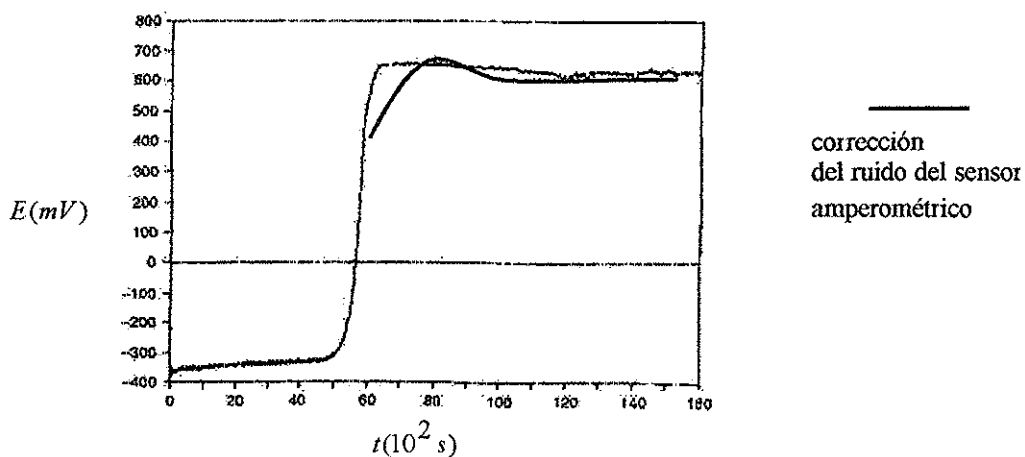


Figura 4.4 Curva típica del sensor potenciométrico.

En la figura 4.4 se tiene el equivalente medido con un sensor potenciométrico, al superponer la curva de corrección de ruido electroquímico del otro sensor. En esta figura se puede observar que difieren muy poco los valores para el estado estacionario, lo cual da

la certeza de que los valores obtenidos con el potenciométrico serán fiables para esta situación. Sin embargo, el ruido observado en la figura 4.3 es de gran utilidad para determinar la existencia y ubicación de trampas en el trayecto del hidrógeno a través del acero. Es notable la falta de información cualitativa del la figura 4.4 a primera vista.

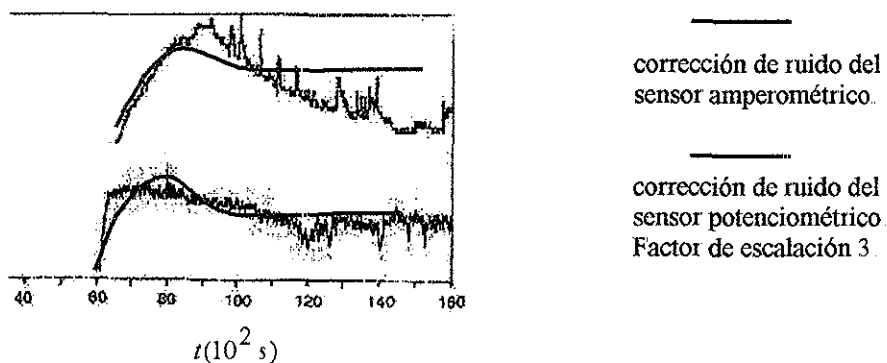


Figura 4.5 Comparación del ruido en la señal de ambos sensores.

Si se escalan los pequeños picos del sensor potenciométrico y se comparan con los del sensor amperométrico, se puede observar que algunos aspectos coinciden tal como el conteo de bajos y altos además de la ubicación con buena aproximación de la capacidad que tienen las trampas de provocar daño. Esto se muestra en la figura 4.5, donde además se hace evidente la similitud que guardan las curvas de corrección de ruido que al final son en las que se apoya el inspector para obtener los datos necesarios para el análisis de la inspección. En las pruebas de repetibilidad se comprobó que el factor promedio de escalación para los transitorios es 3.267, con lo cual ya se cuenta con referencias suficientes para lograr que la pobre información que se obtiene del sensor potenciométrico sea de gran utilidad para el dictamen del monitoreo.

Considerando todo lo anterior se estableció que el sensor amperométrico es útil en los casos en que lo permitan las condiciones y ubicación del ducto o equipo a monitorear. En aquellos en que las condiciones hagan poco eficiente o inoperante el uso de este sensor debido a las implicaciones de su uso (electrolito, sellado, purga con gas inerte, etc.), se utilizará el sensor potenciométrico respetando los valores estacionarios calculados mediante la corrección del ruido de la señal y el factor de escalación para el análisis de los transitorios y así detectar trampas reversibles e irreversibles

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Una vez obtenidos los resultados del monitoreo se debe realizar el dictamen apoyándose en los resultados obtenidos en el laboratorio para cada tipo de acero en particular. En la mayoría de los casos el dictamen oficial se realizará en el departamento de ingeniería del área de Integridad Estructural ya que se debe contar también con los datos de diseño del equipo o instalación y el historial de operación y mantenimiento para la correcta y eficaz realización de dicho dictamen

El reporte de la inspección de campo debe contener al menos la siguiente información:

1. Antecedentes del servicio.
2. Datos de operación del ducto o equipo incluyendo resultados de los sensores de micro-elongación.
3. Datos del fluido.
4. Análisis metalográfico in-situ y ensayo de dureza para identificación del material
5. Resultados de las mediciones de permeación de hidrógeno:
 - J_{ss} y $J(t)$
 - D_{ef}
 - C_0 y $C(x)$
6. Comentarios relevantes sobre la inspección

IV.2 Pruebas Piloto.

La coordinación Técnica de la Región Marina Suroeste de Pemex Exploración y Producción, permitió la realización de pruebas piloto en un ducto de 36" de la trampa sur de la Terminal marítima de Dos Bocas, Tabasco

Los datos obtenidos fueron los siguientes:

DATOS DE OPERACIÓN

CONDICION	VALOR
Punto de muestreo:	Descarga general.
Tiempo de operación:	130,000 horas.
Presión media:	971 kPa .
Temperatura:	37.4°C.
Diámetro:	36"
Espesor:	0.5"

DATOS DEL FLUIDO

COMPONENTE	% MOL
Nitrógeno N_2	0.4540
Bióxido de Carbono CO_2	0.0854
Ácido Sulfhídrico H_2S	0.1376
Metano C_1	9.0268
Etano C_2	9.2729
Propano C_3	14.609

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DATOS DEL FLUIDO (cont.)

COMPONENTE	% MOL
Isobutano iC_4	0.0448
Normal Butano nC_4	5.3709
Neopentano $neoC_5$	0.0012
Normal Pentano nC_5	0.4574
Hexanos y más pesados C_6+	0.8057

ANÁLISIS METALOGRAFICO y ENSAYO DE DUREZA.

RÉPLICA	
Microestructura (Composición)	ferrita y perlita
Tamaño de Grano (ASTM)	9-9.5
DUREZA BHN	
Lecturas (3)	170, 170, 165
Promedio	168

Los datos obtenidos en el análisis anterior corresponde a un acero API 5L X52, tal como lo indican los registros de diseño y construcción de la trampa.

NOTA: *Es importante corroborar el material ya que debido a los pobres registros y control del mantenimiento de instalaciones, se puede dar el caso en que se repare la línea con un material distinto al especificado en los planos de ingeniería.*

PRUEBA DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.

PROPIEDAD	VALOR
J_{ss} ($mol * s^{-1} * cm^{-2}$)	4.7564E-11
$J(t)$	Figura 4.6
D_{ef} ($cm^2 * s^{-1}$)	2.5094E-4
C_0 ($mol * cm^{-3}$)	6.2952E-7
$C(x)$	$= 6.2952E - 7 - \frac{6.2952E - 7}{1.27} x$ (Figura 4.7)

Permeación de Hidrogeno

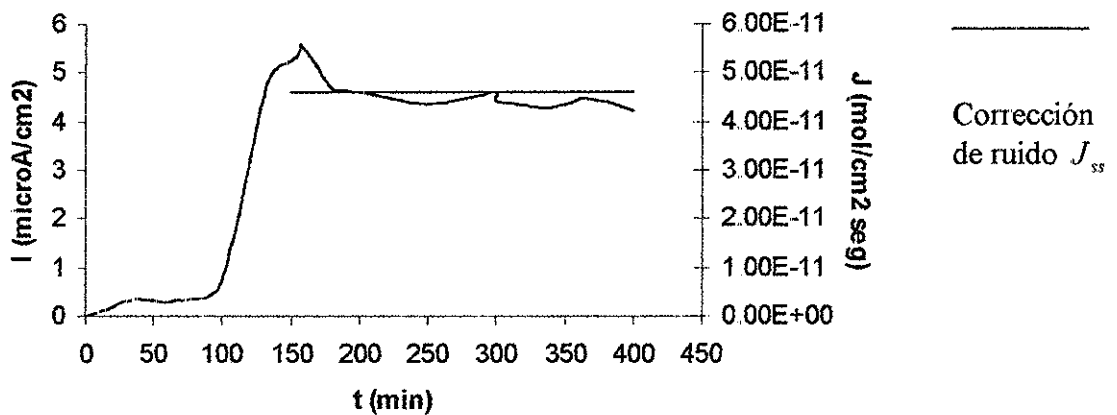


Figura 4.6 Gráfica filtrada del ensayo de permeación.

Los valores obtenidos de los parámetros críticos en el laboratorio para el X52 se muestran en la tabla siguiente. Se puede observar que el valor medido en campo es muy inferior al crítico obtenido en el laboratorio, esto establece que es poco probable la existencia de fallas si es que los 15 años de operación se ha mantenido en este régimen. El flujo relativo es entonces:

$$J_{ss} / J_{cr} = 4.7564E - 11 / 7.3851E - 8 = 6.44E - 4$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

que es el valor de φ en las ecuaciones 19- Ec 24, y al aplicarlas se concluye que la disminución en las propiedades mecánicas es del orden de 1%, lo cual no afecta estructuralmente al ducto

VALORES CRÍTICOS ACERO API 5L X52

PROPIEDAD	VALOR
$J_{CR} (mol * s^{-1} * cm^{-2})$	7.3851E-8
$C_{CR} (mol * cm^{-3})$	9.7751E-4

El monitoreo de microelongaciones así como los datos de ingeniería de diseño muestran que no existen esfuerzos cíclicos en el ducto por lo cual el efecto de la fatiga es despreciable. Mediante ultrasonido y radiografía se corroboró la inexistencia de fallas en el tramo de prueba

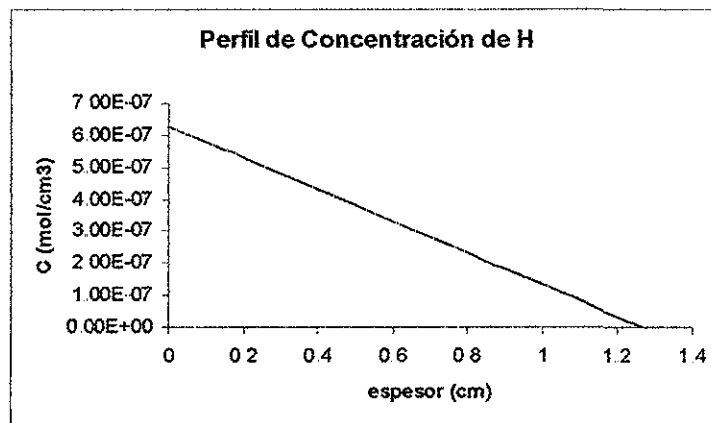


Figura 4.7 Cálculo del perfil de concentraciones de la prueba de campo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V. Conclusiones.

- El comportamiento lineal de la carga catódica permite controlar de buena manera el régimen de generación de hidrógeno atómico en la superficie del material, durante las pruebas experimentales. Es notable, sin embargo, la influencia de la presencia del H_2S sobre la evolución del hidrógeno atómico, lo cual se refleja en el aumento dramático de la pendiente en las curvas de ajuste de la figura 3.1
- Los resultados de las pruebas variando la concentración de H_2S , explican en gran manera las estadísticas de fallas donde se reporta que aquellas que se presentan en equipos que manejan altas concentraciones de la especie de azufre, se deben en gran parte a otras causas (en su mayoría corrosión localizada) distintas al daño por hidrógeno como se esperaría. Esto es debido a los mecanismos que se proponen en el capítulo II.
- Los puntos anteriores establecen la posibilidad y conveniencia de utilizar compuestos de azufre como inhibidores del flujo de hidrógeno a través del material, siendo claros, con las condiciones pertinentes respecto a la corrosión localizada. En un trabajo posterior se establecerán los límites, pros y contras de usar inhibidores de esta índole.
- Es necesaria la aplicación de algún recubrimiento en la superficie de escape del hidrógeno. Siendo poco importante el método estandarizado de aplicación, se propone el paladio como primera opción debido a la escasa contaminación que provoca en la solución de la celda de oxidación (sensor en la práctica), caso contrario a las grasas de silicón que si bien no afectan los resultados globales de permeación, si registran transitorios erráticos con discrepancias que imposibilitan el estudio a nivel de la estructura del material en trabajos posteriores.
- Los efectos del campo de esfuerzos sobre el coeficiente de difusión aparente y del efecto del fenómeno sobre la resistencia del material, se resumen en el efecto sobre las propiedades mecánicas del mismo. Las relaciones experimentales obtenidas para el comportamiento de los esfuerzos a la tracción-compresión, impacto y fatiga, son de suma importancia para la administración de riesgos y mantenimiento de las instalaciones y equipos. Conjuntando un estudio más detallado de los transitorios se podría explicar el comportamiento de la microestructura y proponer mecanismos de mejoras en los materiales.
- En general la metodología cumple con los alcances y expectativas que motivaron el presente trabajo, la ardua labor para generar las bases de datos que sirven como

herramientas para el dictamen de los monitoreos permitió reconocer aspectos importantes sobre el fenómeno de difusión de hidrógeno a través del acero que al principio parecían no serlo. Se ha comprendido la complejidad de las pruebas piloto las dificultades y puntos de mejora que requieren atacarse para hacer más eficientes las condiciones en que se deben realizar los monitoreos. La importancia e impacto del servicio son enormes si se consideran los costos materiales y morales que se evitan mediante una correcta inspección, dictamen y acción preventiva o correctiva. Se considera que el presente trabajo es una muy buena aportación a los procedimientos de inspección dentro del esquema de administración basada en el riesgo de la industria petroquímica nacional y en la siderúrgica en lo referente a mejoras en los materiales.

Las siguientes recomendaciones deberán ser observadas por el responsable del área de servicio de monitoreo del daño por hidrógeno:

- El seguimiento del procedimiento de prueba así como el cuidado de la purga y purificación de las soluciones es la clave de lecturas confiables y evita la pérdida de material y horas-hombre.
- La capacitación de los inspectores y técnicos de apoyo deberá ser continua y extensiva.
- El aprendizaje histórico a medida que se realicen los servicios será de gran utilidad para proponer mejoras a la metodología y a los sistemas de medición.
- Los responsables del dictamen no deben pasar por alto los reportes de mantenimiento de las instalaciones o equipos, así como también los comentarios que el inspector incluya en el reporte de servicio.
- Cualquier inquietud o incertidumbre referente a la existencia de fallas deberá, sin lugar a dudas, ser corroborada mediante el uso de ultrasonido, radiografía o emisión acústica según sea el caso.

Al realizar las actividades descritas en el presente trabajo se debe tener siempre presente que se adopta la responsabilidad sobre el bienestar del medio ambiente y la vida de los operarios de instalaciones y equipos.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Referencias.

- ¹ Collins J. A. and Monack M. L., *Materials Performance* Vol 12, p. 11, (1973)
- ² Uhlig H. and Revie R. W., "Corrosion and Corrosion Control", 3ª Edición, Wiley Interscience.
- ³ Szlarska-Smialowska Z., "Pitting Corrosion of Metals", NACE, (1986).
- ⁴ Fontana M. G. and Greene N. D., "Corrosion Engineering", Mc Graw Hill, (1967).
- ⁵ Sheir L. L., "Corrosion, Metal/Environmental Reactions", Vol. 1, Newness-Butterwoths, (1976)
- ⁶ Sedriks J. A. "Corrosion of Stainless Steels", 2ª Edición Wiley Interscience, (1996).
- ⁷ Ronsenfeld I. L., "Localized Corrosion", NACE, p 373, (1974)
- ⁸ LaQue F. L., "Marine Corrosion - Causes and Prevention", Wiley, (1975).
- ⁹ Peterson M. H., Lennox T. J. and Groover R. E., "Materials Protection", Jan. (1970).
- ¹⁰ Bogar F. D. and Fujii C. I., NRL Report 7690, Naval Research Laboratory, (1974).
- ¹¹ "Intergranular Corrosion of Chromium-Nickel Stainless Steels", Welding Research Council Bulletin N° 138, (1969)
- ¹² Sedricks A. J., "Stress Corrosion Cracking Test Methods", NACE, (1990).
- ¹³ Hoepfner D. W., "Corrosion Fatigue Chemistry, Mechanics and Microstructure", NACE, (1972)
- ¹⁴ Carew J. A. and Islam M. "The erosion-Corrosion of Copper-Based and Nickel-Based Alloys in Warm Polluted Arabian Gulf Seawater", presented at NACE/Corrosion 94, N° 419, (1994)
- ¹⁵ Denpo K. and Ogawa H., *Corrosion*, Vol 49, N°6, (1993).
- ¹⁶ Yau Y. H. and Streicher M. A., *Corrosion*, Vol 47, N°5, (1991)
- ¹⁷ Yamakawa K. And Nishimura R. *Corrosion* Vol 55, N° 1, (1999)
- ¹⁸ Kimura M., et al *Corrosion Sci* Vol 44 (1988) p 738
- ¹⁹ E. M. Moore and J. J. Wurga, Paper 144. *Corrosión* /76. March, 1976.
- ²⁰ Parkins R. N., Markwrth A. J., Holbrook J. H. and Fessler R. R., *Corrosion* Vol. 41, N° 7 (1985)
- ²¹ Devanathan M. A. V. and Stachursky Z. J. *Electrochemical Soc. Vol. 111*, N° 5 (1964)
- ²² Manual de Normas ASTM, USA (1999)
- ²³ D. L. Piron, "The Electrochemistry of Corrosion" NACE ISBN 1-877914-23-1 (1994)
- ²⁴ J. Crank, "The Mathematics of Diffusion" Segunda Ed. Clarendon Press- Oxford.
- ²⁵ G. Valensi, J. Van Muylder and M. Pourbaix, Rapport CEFA/r.15 of the Commission des Etudes Fondamentales et Applications of CEBELCOR.
- ²⁶ D. R. Morris, L. Wan, *Corrosión* vol. 51 N° 4. (1995)
- ²⁷ K. Matsumoto and T. Fukai. *Corrosion* Vol 50 N° 7. (1994)
- ²⁸ R. N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh and H. W. Pickering *Corrosion* Vol 46 N° 6 (1990)
- ²⁹ G. F. Quan *Corrosion* Vol. 53, N° 2. (1997)
- ³⁰ G. F. Quan, Y. J. Song and J. Chin. *Soc. Corros. Prot.* Vol. 13, N° 1 (1993)
- ³¹ G. R. Hoey, R. W. Revie, R. R. Ramsingh, D. K. Mak, M. I. Shehata, "Determinations of Minimum Hydrogen Concentration Causing HIC in Linepipe Steels", Report MTL 88-41 (Ottawa, Canada: Energy, Mines and Resources, Canada, 1988)
- ³² D. R. Morris, V. S. Sastri, M. Elboujdajani, and R. W. Revie *Corrosion* Vol 50 N° 8 (1994)
- ³³ F. Mansfeld, S. Jeanjaquet and D. K. Roe, *M.P.* Vol. 21. (1982)
- ³⁴ D. R. Morris, R. V. Kumar and D. J. Fray, *Iron and Steel Making* 16 (1989)
- ³⁵ D. J. Fray and D. R. Morris, British Patent 2210692B (1991). US Patent 4879005 (1989)