



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA INICIAL EN LA
PERMEABILIDAD DE HIDRÓGENO EN LA ZONA DE LA
SOLDADURA DE ACEROS MICROALEADOS EXPERIMENTALES
DE ALTA RESISTENCIA"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

P R E S E N T A

DIANA SÁNCHEZ NONATO



MÉXICO, D.F.

2015



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE **PROF: CAMPILLO ILLANES BERNARDO FABIAN**

VOCAL **PROF: GARCIA GALAN SERGIO**

SECRETARIO **PROF: FLORES CEDILLO OSVALDO**

1er. SUPLENTE **PROF: OJEDA RAMIREZ BALBINA**

2° SUPLENTE **PROF: LOPEZ MARTINEZ EDGAR**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química Edif. D Ciudad Universitaria Coyoacán, México D.F.

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Av. Universidad 1001, Cuernavaca Morelos.

Asesor del tema: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes

Supervisor técnico: M. en I. Edgar López Martínez

Sustentante: Diana Sánchez Nonato

Índice

| | |
|---|-----------|
| Resumen | 1 |
| Nomenclatura | 2 |
| Lista de tablas | 3 |
| Lista de figuras..... | 4 |
| Objetivo general | 6 |
| Objetivos particulares | 6 |
| Hipótesis | 6 |
| Capítulo 1. Introducción | 7 |
| Capítulo 2. Marco teórico | 8 |
| Estado del arte | 13 |
| Capítulo 3. Metodología experimental | 19 |
| Sistema experimental | 20 |
| Composición química de los aceros microaleados experimentales ... | 22 |
| Preparación de soldadura | 22 |
| Preparación de muestras | 24 |
| Preparación de soluciones..... | 25 |
| Desarrollo de experimentos | 26 |
| Capítulo 4. Modelo matemático..... | 29 |
| Capítulo 5. Resultados y discusión..... | 34 |
| Análisis metalográfico | 34 |
| Permeabilidad de hidrógeno | 37 |
| Difusividad de hidrógeno en los aceros microaleados experimentales de alta resistencia | 43 |
| Susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) | 45 |

| | |
|---|-----------|
| Validación del modelo de difusión | 46 |
| Conclusiones | 49 |
| Referencias..... | 50 |
| Apéndice..... | 53 |

En la presente tesis se realizó el estudio de la permeabilidad de hidrógeno en la zona de soldadura de dos tipos de acero microaleado experimental de alta resistencia denominados como A y B. Las muestras fueron cargadas catódicamente empleando la técnica electroquímica de permeabilidad de hidrogeno de doble celda, posteriormente se calculó el coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) para cada muestra con los métodos "*Tiempo transcurrido*" (Elapsed time, t_{lag}) y "*Tiempo de permeabilidad*" (Breakthrough time, t_b). Los resultados difieren de acuerdo con la zona que se estudió, es decir, para el acero A, los valores del coeficiente de difusión efectivo obtenidos para la zona afectada por el calor, la zona de fusión y en el material base aumento respectivamente. Mientras que para estas mismas zonas del acero B de forma ascendente se tiene el material base, la zona afectada por el calor y la zona de fusión. Este comportamiento en la difusividad de hidrógeno sobre el acero se debe a la diferencia microestructural que cada zona presenta.

Por otra parte se simularon los perfiles de concentración de hidrógeno a través de cada muestra estudiada mediante el método explícito de diferencias finitas. El cual fue validado con el flux de hidrógeno.

Nomenclatura

| <u>Símbolo</u> | <u>Definición</u> |
|----------------|---|
| Deff | Coeficiente de difusión de hidrógeno atómico (cm ² /s) |
| F | Constante de Faraday ($96,500 \frac{A \cdot s}{mol}$) |
| A | Área de exposición de la muestra en la celda de oxidación (0.7854 cm ²) |
| L | Espesor de la muestra (0.1 cm) |
| J(t) | Flujo de permeación de hidrógeno en función del tiempo medido en la celda de oxidación ($\frac{mol}{cm^2 \cdot s}$) |
| Jss | Flujo de permeación de hidrógeno en estado estacionario ($\frac{mol}{cm^2 \cdot s}$) |
| J(t)/Jss | Flujo normalizado de hidrógeno atómico |
| t | Tiempo transcurrido desde el comienzo del cargado de hidrógeno (s) |
| tb | Breakthrough time: tiempo transcurrido medido extrapolando la parte lineal de la permeación (s) |
| tlag | Elapsed time (tlag) cuando J(t)/Jss = 0.63 es decir, es el tiempo necesario para alcanzar el 63% del valor máximo de flujo de permeación de hidrógeno (s) |
| τ | Tiempo normalizado |
| Cs | Concentración superficial ($\frac{mol}{cm^3}$) |

Lista de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Composición química de los aceros experimentales de alta resistencia A y B..... | 22 |
| Tabla 2. Parámetros del proceso de soldadura | 23 |
| Tabla 3. Coeficiente de difusión efectivo del acero microaleado experimental A..... | 43 |
| Tabla 4. Coeficiente de difusión efectivo del acero microaleado experimental B..... | 44 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Zonas y subzonas de un cordón de soldadura | 9 |
| Figura 2. Mecanismo de ampollamiento | 10 |
| Figura 3. Mecanismo de difusión de hidrógeno | 13 |
| Figura 4. Esquema de la doble celda electroquímica | 21 |
| Figura 5. Celda electroquímica utilizada en el laboratorio | 21 |
| Figura 6. Adaptación de la antorcha de la soldadura al dispositivo de corte con plasma | 23 |
| Figura 7. Revelado de las zonas de soldadura | 24 |
| Figura 8. Corte mecánico de muestras | 25 |
| Figura 9. Procedimiento experimental general | 28 |
| Figura 10. Esquema de la muestra estudiada | 29 |
| Figura 11. Discretización en dirección x para la difusión de hidrógeno del acero microaleado | 31 |
| Figura 12. Microestructura de las diferentes zonas del acero microaleado experimental identificado como A, 380x..... | 34 |
| Figura 13. Microestructura de las diferentes zonas del acero microaleado experimental identificado como B, 380x..... | 36 |
| Figura 14. Zonas de una curva de permeabilidad de hidrógeno | 38 |
| Figura 15. Permeabilidad de hidrógeno del material base (MB) del acero microaleado A, primer transiente | 40 |
| Figura 16. Permeabilidad de hidrógeno del material base (MB) del acero microaleado A, segundo transiente | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 17. Permeabilidad de hidrógeno del material base (MB) del acero microaleado B, primer transiente | 41 |
| Figura 18. Permeabilidad de hidrógeno del material base (MB) del acero microaleado B, segundo transiente | 43 |
| Figura 19. Perfil de concentración del material base (MB), acero microaleado experimental A | 47 |
| Figura 20. Flux de hidrógeno del material base (MB), acero microaleado experimental B | 48 |
| Figura 21. Permeabilidad de hidrógeno de la zona afectada por el calor (ZAC) del acero microaleado A , primer transiente | 53 |
| Figura 22. Permeabilidad de hidrógeno de la zona afectada por el calor (ZAC) del acero microaleado A , segundo transiente | 54 |
| Figura 23. Permeabilidad de hidrógeno de la zona de fusión (ZF) del acero microaleado A , primer transiente | 54 |
| Figura 24. Permeabilidad de hidrógeno de la zona de fusión (ZF) del acero microaleado A , segundo transiente | 55 |
| Figura 25. Permeabilidad de hidrógeno de la zona afectada por el calor (ZAC) del acero microaleado B , primer transiente | 55 |
| Figura 26. Permeabilidad de hidrógeno de la zona afectada por el calor (ZAC) del acero microaleado B , segundo transiente | 56 |
| Figura 27. Permeabilidad de hidrógeno de la zona de fusión (ZF) del acero microaleado B , primer transiente | 56 |
| Figura 28. Permeabilidad de hidrógeno de la zona de fusión (ZF) del acero microaleado B , segundo transiente | 57 |

Objetivo general

Estudiar la difusividad de hidrógeno en la zona de soldadura de aceros microaleados experimentales de alta resistencia por medio de la técnica de permeabilidad de hidrógeno.

Objetivos particulares

Determinar las características microestructurales presentes en los aceros estudiados y su relación con la difusión de hidrógeno.

Simular la difusión de hidrógeno en las zonas de soldadura de los aceros microaleados.

Hipótesis

La difusividad de hidrógeno se encuentra fuertemente gobernada por las características microestructurales de los aceros microaleados experimentales de alta resistencia.

Capítulo 1. Introducción

El ampollamiento y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC, por sus siglas en inglés) son quizá los defectos de mayor relevancia en los aceros microaleados; los cuales tienen aplicaciones tanto en la industria automotriz como en la petrolera, ésta última utiliza este material para el transporte de hidrocarburos mediante la inmensa extensión de tubería que es unida por soldadura de arco eléctrico. Durante este proceso ocurren cambios microestructurales formándose zonas identificadas como: zona de fusión (ZF) y zona afectada por el calor (ZAC). Cambios microestructurales que se vuelven de suma importancia para la difusión de hidrógeno. La difusión se analizó en cada zona de soldadura en dos aceros microaleados experimentales de alta resistencia por medio de la técnica electroquímica de permeabilidad de hidrógeno.

Actualmente se requieren materiales que cumplan con características superiores, por lo que es indispensable una adecuada selección de éstos; para ello en metalurgia se cuenta con una herramienta que se conoce como tetraedro de la ciencia e ingeniería de materiales en el cual se muestra la estrecha relación entre estructura, procesamiento, propiedades y desempeño el cual permite un óptimo control en el desempeño y diseño de un material. Este trabajo se apega al uso de esta herramienta; para ello, se trabajó con aceros microaleados de alta resistencia para los cuales una de las aplicaciones tentativas es el transporte de hidrocarburos, en dichos aceros se buscan propiedades como resistencia a la corrosión y soldabilidad, el acero microaleado cumple con estos requisitos por lo que el estudio del efecto de factores que puedan ser perjudiciales para su desempeño se vuelven importantes, ya que una falla no sólo implica pérdidas económicas sino que también riesgos para la sociedad.

Capítulo 2. Marco teórico

Los aceros microaleados o Aceros de Alta Resistencia Baja Aleación (*HSLA, High Strength Low Alloy*, por sus siglas en inglés) se han utilizado desde 1950 aunque el mayor auge fue en 1970, el desarrollo de estos aceros, ha utilizado conocimientos metalúrgicos que permiten el control de propiedades mecánicas mediante la adición de pequeñas cantidades de elementos como Nb, V y/o Ti (conocidos como elementos microaleantes). En su composición química, estos elementos son excelentes formadores de carburos, nitruros y/o carbonitruros, lo que conlleva a que las propiedades mecánicas se vean mejoradas. La perfecta combinación de propiedades mecánicas y bajo costo hace de estos aceros una elección atractiva para muchas aplicaciones como la fabricación de puentes, edificios, barcos, tanques de almacenamiento, tuberías, estructuras marítimas y piezas automotrices [1]. Se sabe que sumado con lo anterior, otra alternativa para la mejora de propiedades mecánicas es mediante tratamientos termomecánicos o térmicos [2] opción que también se ha aplicado para la fabricación de algunos de estos aceros.

Las extensas líneas de tuberías utilizadas para el transporte de hidrocarburos son unidas mediante soldadura, en dicho proceso el material se somete a un calentamiento brusco seguido de un enfriamiento discontinuo lo que genera en el cordón de soldadura zonas que se caracterizan por tener una microestructura diferente al material inicial, dichas zonas se conocen como zona de fusión (ZF) en la cual el material base y el material de aporte llegan hasta la temperatura de fusión; una segunda, llamada zona afectada por el calor (ZAC) que a su vez se subdivide en función a las características microestructurales y propiedades del material que la conforman y se identifican como subzona de crecimiento de grano (CGZAC), subzona de recristalización de grano (RCZAC), subzona intercrítica y subzona

subcrítica. Por último una tercera zona en la que las propiedades y la microestructura del material se mantienen sin cambios, nos referimos al material base (MB); la Figura 1 ejemplifica lo anterior.

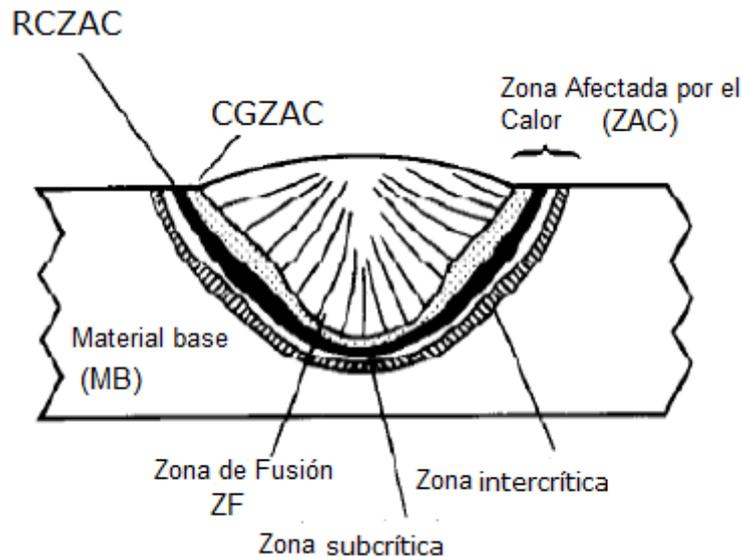


Figura 1. Zonas y subzonas de un cordón de soldadura. [3]

Además de los cambios microestructurales ocurridos durante este proceso también pueden generarse defectos como tensiones residuales y/o distorsión y por último quizá el fenómeno más importante, el atrapamiento de gases que ocurre durante la soldadura como es el caso del hidrógeno. El hidrógeno es en muchas ocasiones un subproducto de procesos electroquímicos o un constituyente del entorno de servicio del material [4]. El atrapamiento y difusión de hidrógeno produce el fenómeno conocido como agrietamiento inducido por hidrógeno y ampollamiento en el cordón de soldadura, lo que podría traer como consecuencia que el material falle ya sea estando en uso o incluso cuando se tiene almacenado. El agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC), ocurre principalmente en un intervalo de temperaturas entre 0 a 100°C, con un efecto mayor a temperatura ambiente. La presencia de hidrógeno

involucra la pérdida de la ductilidad y la reducción de la resistencia a la fractura del material.

La fragilización por hidrógeno depende del tratamiento termo-mecánico y de la microestructura del acero, los aceros con mayor susceptibilidad son aquellos con microestructura martensítica. De forma general es aceptada la siguiente relación en la dependencia de la microestructura con la susceptibilidad al daño por hidrógeno, de forma ascendente: martensita > bainita > perlita laminar > martensita revenida > ferrita > cementita [5]. El ampollamiento o "blistering" consiste en que el hidrógeno atómico penetra en el material y se recombina en los lugares más susceptibles (carburos, cavidades, límites de grano, inclusiones etc.) ocasionando un aumento de presión interna este aumento en la presión será suficiente para que el acero sufra ampollamiento. En la Figura 2 se observa el mecanismo en que un material sufre de ampollamiento.

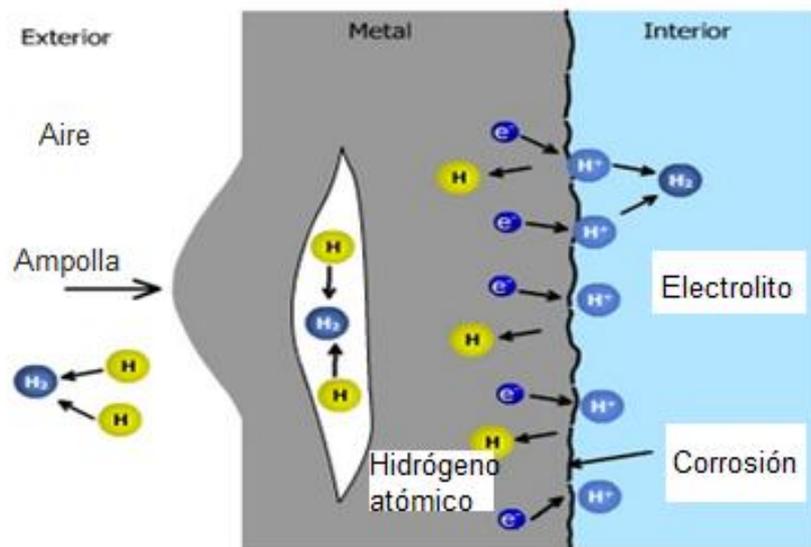


Figura 2. Mecanismo de ampollamiento. [6]

Las características microestructurales como borde de grano, dislocaciones e inclusiones principalmente son defectos donde el hidrógeno puede quedar anclado, éstos actúan como trampas donde

la interacción con el hidrógeno puede ser de forma permanente o temporal, clasificándose así como trampas reversibles e irreversibles de tal forma que para ello influye el tiempo de residencia y la energía de interacción con el hidrógeno. Si la energía de atrapamiento es baja y el tiempo de residencia corto se trata de trampas reversibles mientras el segundo tipo se refiere a un mayor tiempo de residencia, esto quiere decir que la velocidad de liberación de átomos de hidrógeno es mínima mientras que la energía de atrapamiento o interacción es alta.

El hidrógeno atómico posee el menor radio atómico en comparación con la mayoría de los átomos metálicos motivo suficiente para que su difusión se favorezca en la red cristalina de todos los materiales. El radio atómico no es la única variable que influye en la difusión sino que también la temperatura y el tiempo de exposición se vuelven importantes. La fuerza motriz para la difusión es el potencial químico, es decir, el gradiente de concentración de hidrógeno. Este transporte de hidrógeno está descrito por el coeficiente de difusión que se encuentra expresado en la primera ley de Fick [7]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Donde:

J: Flujo de hidrógeno $\left(\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right)$

$\partial c / \partial x$: Gradiente de concentración en la posición x $\left(\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}\right)$

D: Coeficiente de difusión o difusividad $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$

Sin embargo, con base a lo antes mencionado el coeficiente de difusión no sólo es función del gradiente de concentración si no que también del tiempo (t) es decir, el flujo de hidrógeno que cambia con

el tiempo y la posición por lo que se debe de considerar la segunda ley de Fick:

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

La información del proceso de difusión de hidrógeno puede ser obtenida mediante la técnica electroquímica de carga catódica es decir, de permeabilidad de hidrógeno, técnica desarrollada por Devanathan y Stachurski [8]. El término permeabilidad hace referencia a la capacidad que tiene un material para permitir el flujo a través de él sin que haya cambios microestructurales, en otras palabras es un fenómeno molecular que implica el paso de un fluido a través de un material [4]. La permeabilidad electroquímica consiste en colocar la muestra o membrana en una doble celda electroquímica donde el mecanismo de ingreso de hidrógeno a la superficie de entrada es mediante una reacción catódica que tiene lugar en la celda electroquímica de carga a partir de un electrolito acuoso (H_2SO_4). En la segunda celda electroquímica (celda de detección o de oxidación) se mide la densidad de corriente que es el equivalente faradaico del flujo de hidrógeno que atraviesa la superficie de salida. En medios acuosos, los átomos de hidrógeno son producidos por las reacciones electroquímicas los cuales se difunden a través de la membrana, fenómeno que se puede representar con la Figura 3. De esta técnica se obtienen curvas de permeabilidad de hidrógeno, que no son más que un tipo de curvas de polarización (curvas potencioestáticas). Para la obtención de éstas se aplica un potencial constante y se determina la forma en que varía la corriente. De ellas, se adquiere información sobre la difusión de hidrógeno en el material que se estudia [9, 10, 11].

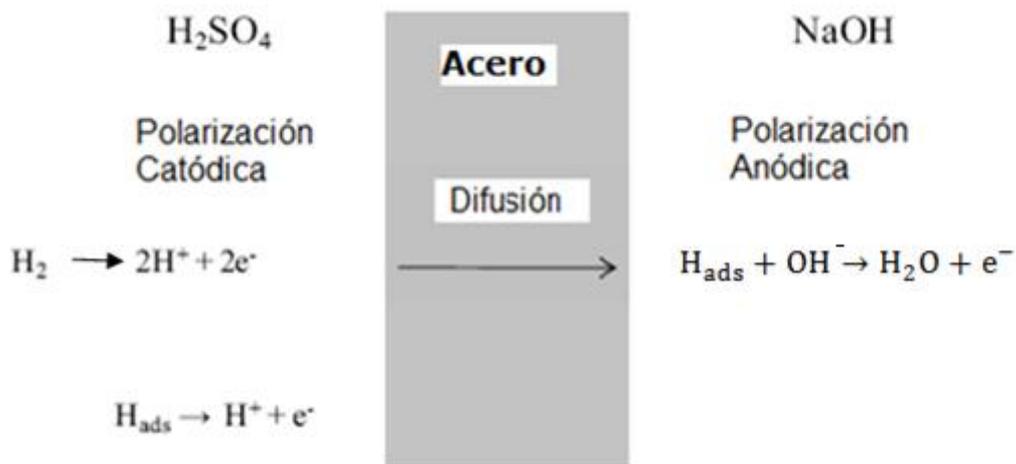


Figura 3. Mecanismo de difusión de hidrógeno. [6]

Estado del arte

En la literatura se pueden encontrar trabajos referidos al estudio de la difusión de hidrógeno en materiales ferrosos y no ferrosos como en hierros, aluminios y aceros principalmente. A continuación se muestran algunos de ellos con fuerte relevancia sobre éste fenómeno.

Grabke, H.J y Riecke, E. [12], estudiaron el efecto de la composición química y microestructura de un acero microaleado sobre la permeabilidad, difusión y actividad de hidrógeno, para ello compararon los métodos de carga electrolítica y carga en fase gaseosa, únicamente para el segundo método realizaron un revestimiento con Pd en ambas caras de la muestra; encontraron que elementos de aleación como Cr, V, Ti, Nb y Mo disminuían la permeabilidad de hidrógeno considerablemente y por consecuencia la difusividad. Esto a causa de la formación de precipitados en la microestructura del acero; observaron que estos precipitados principalmente generaban sitios en los cuales el hidrógeno quedaba estancado de forma permanente. Por otra parte Gabrielli et al [13], obtuvieron coeficientes de difusión de membranas de paladio las

cuales fueron recocidas durante 2 horas a 650°C mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia y polarización catódica, variaron principalmente el espesor de las muestras (50 y 100 micrómetros). Se compararon las técnicas y encontraron que el coeficiente de difusión fue menor con polarización catódica mientras que con el espesor de la membrana sucedió lo contrario. En la mayoría de los casos a ciertos aceros se les hace un tratamiento termoquímico para aumentar propiedades mecánicas principalmente, es el caso los aceros de bajo carbono estudiados por Icitani y Kanno [14] a los que denominaron como A y B; al acero A se le realizó un laminado en caliente mientras que al acero B un normalizado. Para ambos aceros realizaron electrodepositos de Ni por 90 segundos en una sola cara de la muestra; encontraron que los coeficientes de difusión se diferenciaron en una orden de magnitud esto se lo adjudicaron al tipo de microestructura presente en cada acero es decir, a límites de grano y la interface ferrita/cementita que funcionaron como sitios en los cuales el hidrógeno quedó atrapado de forma temporal y permanente. La susceptibilidad al daño por hidrógeno de aceros también ha sido un tema de gran importancia por lo que Réquíz et al [15] estudiaron este fenómeno en muestras de 1 mm de espesor de un acero API L5 X52 soldado por resistencia eléctrica, para ello realizaron un cargado de hidrógeno mediante la técnica electroquímica de permeabilidad, el cargado se realizó en tiempos de 1, 3 y 6 horas; encontraron que el fenómeno de daño por hidrógeno fue similar para cada zona de soldadura evidenciado por la presencia de ampollas, esto se adjudicó principalmente a la relativa homogeneidad de la microestructura, constituida por colonias de perlita en una matriz ferrítica así como inclusiones que pudieran ser óxidos, aluminatos, sulfuros y/o silicatos en las tres zonas de estudio. Sin embargo, sólo apreciaron una diferencia metalográfica relevante que fue el tamaño de grano. En cuanto al coeficiente de difusión de igual manera fue similar tanto para el material base como para el

resto del cordón de soldadura siendo éste del mismo orden de magnitud. Consecuentemente, a la formación de ampollas se asocia el fenómeno de agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC), por lo que es necesario estudiar la influencia que tiene la microestructura sobre la difusividad de hidrógeno en aceros. Este fenómeno fue estudiado por Park et al [16], donde realizaron pruebas de permeabilidad sobre un acero API X65 del cual se obtuvieron muestras que fueron sometidas a tratamientos termomecánicos; obteniendo así diferencias microestructurales. Como resultados obtuvieron que la difusividad aumentó para las muestras que denominaron como A1 y A3 en las cuales predominó una microestructura de ferrita-perlita, mientras que para las muestras A2 y A4 constituidas por ferrita-ferrita acicular y ferrita-bainita respectivamente, ocurrió lo contrario. Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés) observaron la presencia de inclusiones no metálicas de diferente tamaño y morfología así como aglomerados de martensita-austenita, por lo que el agrietamiento inducido por hidrógeno se adjudicó a la presencia de estos aglomerados en la microestructura de los aceros A2 y A4.

En cualquier sistema siempre existen variables las cuales pueden influir fuertemente sobre el comportamiento de éste y la técnica electroquímica de permeabilidad de hidrógeno no es la excepción por lo que Charca et al [17] realizaron un estudio del efecto de variables como el tipo de electrolito, concentración del inhibidor y espesor de la muestra sobre la permeabilidad de hidrógeno en un acero de bajo carbono. Encontraron que para un medio básico la permeabilidad disminuyó en comparación con el medio ácido; en cuanto a la concentración del inhibidor en presencia del medio ácido y un espesor constante encontraron que a una concentración intermedia la permeabilidad se favoreció y lo contrario ocurrió con concentraciones

extremas, es decir, alta y baja. Una vez que establecieron las condiciones ideales de concentración del inhibidor y tipo de electrolito trabajaron en la influencia del espesor arrojando resultados en los cuales la permeabilidad de hidrógeno tuvo un comportamiento inverso con el espesor de las muestras. Las variables anteriormente mencionadas no son las únicas en las cuales la difusividad pueda verse limitada o favorecida sino que la temperatura y densidad de corriente son factores de igual importancia, estas variables fueron estudiadas por Frappart et al [18], donde realizaron polarización catódica a temperaturas de 10, 20, 30 y 40°C en muestras de acero HSLA de microestructura martensítica variando también la densidad de corriente 5, 10, 20, 125, 175 y 200 mA/cm². Cuantitativamente determinaron coeficientes de difusión y la concentración superficial de hidrógeno mediante el método de tiempo retardado (*Elapsed time*) obteniéndose así que el comportamiento de la difusividad aumentó con la corriente y temperatura aplicada; así mismo relacionaron sus resultados con el tipo y cantidad de trampas presentes en el acero como dislocaciones, interfaces y/o precipitados.

La gran mayoría de los estudios del daño por hidrógeno son referidos a aceros grado API, sin embargo, no sólo se ha estudiado el efecto de la microestructura sobre la difusividad de hidrógeno, sino que también el efecto que éste tiene sobre el comportamiento mecánico de los aceros. Lo que llevó a Araújo et al [19] a trabajar con aceros API (5L X60 y 5L X80) sometidos a fragilización por hidrógeno, encontraron que el acero 5L X60 presentó una microestructura de ferrita y perlita mientras que en el segundo predominó ferrita y bainita. Para el cargado de hidrógeno usaron la técnica convencional de permeabilidad, en dicha prueba hallaron que el acero X80 presentó una menor permeabilidad pero una mayor difusividad en comparación con el acero X60, estableciendo así que una microestructura bainítica presenta una menor permeabilidad al

hidrógeno que una perlítica. Mientras que para las propiedades mecánicas medidas no hubo gran variación con y sin la presencia de hidrógeno, con lo que concluyeron que la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en estos aceros es moderada. Sin embargo Rehr et al [20] hicieron un estudio aún más detallado del efecto del contenido de Ti en la composición química sobre la difusividad de hidrógeno y resistencia a la tensión de aceros de grado AHSS (*Advanced High Strength Steels*) con dos niveles de resistencia a la tensión (1200 y 1400MPa), a los que denominaron como DP1200, TM1400, CP1200 y por último CP1400, para ello realizaron una serie de tratamientos térmicos con lo cual obtuvieron las siguientes microestructuras: DP1200 ferrita y martensita, TM1400 martensita revenida, CP1200 martensita revenida, austenita retenida y bainita la microestructura del acero CP1400 fue muy similar al CP1200 con la diferencia en que hubo mayor presencia de martensita revenida. Por medio de las técnicas de SEM y MET (Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión) observaron la presencia de precipitados de TiN, TiC y Ti(C, N). A las muestras se les realizó un recubrimiento de paladio por ambas caras para la prueba de permeabilidad; en cuanto a los resultados, respecto al contenido de Ti obtuvieron que el coeficiente de difusión resultó opuesto al contenido de este elemento aleante, mientras que la resistencia a la tensión tuvo una variabilidad en cada acero.

La susceptibilidad al daño por hidrógeno de aceros grado API ha sido un tema de gran interés para la industria petrolera debido a la aplicación que éstos tienen en el área. Es por tal motivo que hasta hoy se sigue estudiando la influencia que este gas tiene sobre este tipo de aceros, por lo que Mohtadi-Bonab et al [21] estudiaron un acero API X70 con microestructura de ferrita acicular y bainita. Del lado de oxidación de cada muestra realizaron un recubrimiento de Pb, unieron tres muestras obteniendo una sola. Para ello encontraron que

el coeficiente de difusión fue menor para la tercera capa mientras que para la primera capa se mantuvo con valores altos. Con lo anterior llegaron a que la movilidad de átomos de hidrógeno se vio limitada en la tercera capa además de que la susceptibilidad al agrietamiento en ésta aumentó. Así mismo encontraron la presencia de óxidos e inclusiones como MnS los cuales se comportaron como trampas fuertes donde el hidrógeno pierde movilidad.

Capítulo 3. Metodología experimental

Las pruebas se realizaron en muestras de acero microaleado experimental de alta resistencia a condiciones normales de presión y temperatura; con base en la norma ASTM, Designación: G 148-97 (revisión de 2003) *Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*; se emplearon los métodos de tiempo retardado (*Elapsed time, tlag y Breakthrough, tb*) para realizar el manejo de datos y obtener los diferentes coeficientes de difusión. Métodos generados en función a la primera y segunda ley de Fick.

- *Tiempo transcurrido (Elapsed time, tlag)* cuando $J(t)/J_{ss} = 0.63$ es decir, es el tiempo necesario para alcanzar el 63% del valor máximo de flujo de permeación de hidrógeno; el coeficiente de difusión se calcula mediante :

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (3)$$

- *Tiempo de permeabilidad (Breakthrough time, tb)* dado por la ecuación:

$$D_{eff} = \frac{L^2}{15.3t_b} \quad (4)$$

Una comparación a los métodos de *Elapsed time y Breakthrough* se realiza mediante la solución teórica de la derivada de la primera y segunda ley de Fick, es decir, un ajuste teórico de la curva experimental de permeación de hidrógeno en función del tiempo que se describe con la ecuación 5.

$$\frac{J(t)}{J_{ss}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (5)$$

Sistema experimental

En la Figura 4, se muestra un esquema general de una doble celda electroquímica o celda de permeabilidad la cual consta de una celda de detección (lado anódico) y celda de cargado (lado catódico) separadas a su vez por la muestra a analizar, en este caso una placa de 0.1 cm de acero microaleado experimental de alta resistencia, dichas celdas fueron construidas de acrílico. En la celda de cargado se adicionó la solución $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2\text{g}$ de As_2O_3 con una concentración de 0.5M, se colocó como contraelectrodo (ánodo) acero inoxidable, la muestra (cátodo) y contraelectrodo se conectaron a una fuente de corriente directa (*HY1803D HYeleg DC Power Supply*).

En la celda de detección se adicionó NaOH 0.1M, se colocó grafito como electrodo auxiliar; en la parte central de la celda se posicionó el capilar *Lugging* que fungió como puente salino, mientras que en la parte superior del mismo se colocó el electrodo de referencia Ag/AgCl. Para ambas soluciones se realizó un burbujeo de N_2 durante 20 minutos con el objetivo de disminuir la cantidad de oxígeno el cual pudiera afectar en las lecturas; así mismo para llevar a cabo el drenaje de cada celda, en la parte inferior de ambas celdas se encuentra una conexión para una manguera de hule de aproximadamente 0.3 cm de diámetro y 15 cm de largo. La muestra, el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia se conectaron a un potencióstato (*ACM Instruments GillAC*).

Como se mencionó anteriormente ambas celdas se encuentran separadas por la muestra de acero microaleado (electrodo de trabajo) el cual tiene un área de contacto con las soluciones de 0.7854 cm^2 .



Figura 4. Esquema de la doble celda electroquímica.

La Figura 5, muestra de forma más detallada el sistema experimental de la celda electroquímica que se usó en el laboratorio para realizar dichas pruebas de permeabilidad de hidrógeno.

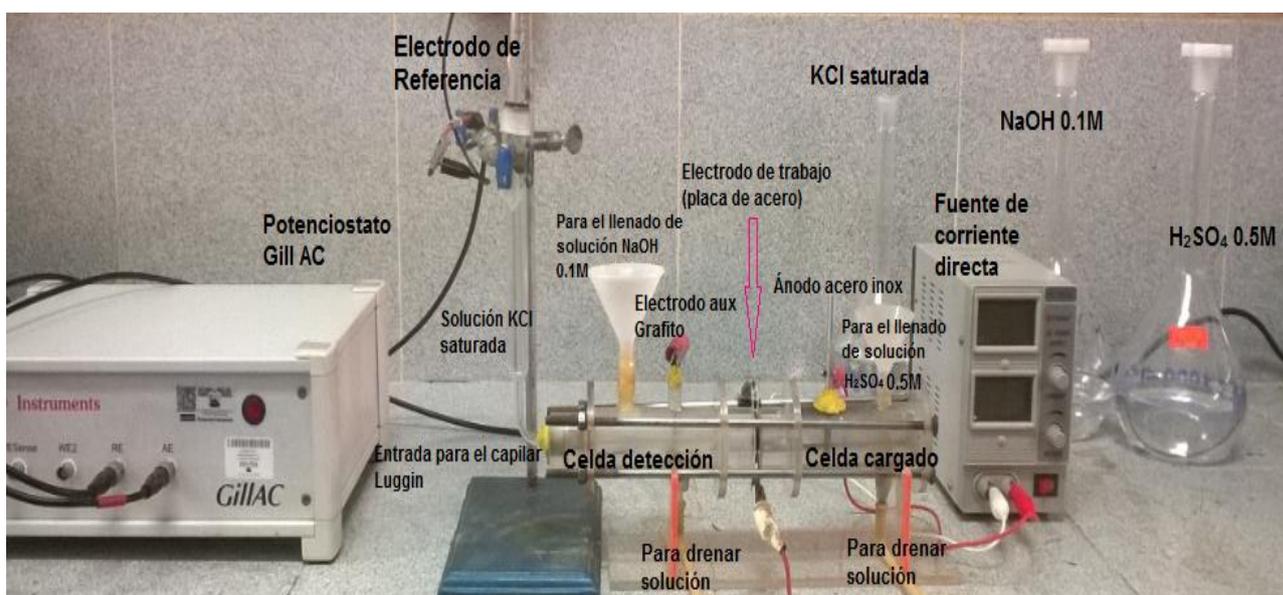


Figura 5. Celda electroquímica utilizada en el laboratorio.

Composición química de los aceros microaleados experimentales

El material estudiado corresponde a uniones soldadas sin material de aporte de dos tipos de acero microaleado experimental de alta resistencia, marcados como A y B, las composiciones químicas en % en peso de cada uno se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los aceros microaleados experimentales de alta resistencia A y B.

| Acero | Composición química | | | | | | | |
|-------|---------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | C | Mn | Ni | Mo | Cr | Nb | Si | Ti |
| A | 0.027 | 1 | 1.354 | 0.18 | 0.422 | 0.024 | 0.244 | 0.015 |
| B | 0.020 | 1.042 | 1.334 | 0.17 | 0.426 | 0.024 | 0.242 | 0.015 |

Preparación de soldadura

Previo a la soldadura, las placas se limpiaron y se desengrasaron con alcohol para evitar la contaminación con materiales orgánicos e inorgánicos de la soldadura, y para evitar la introducción de hidrógeno por presencia de humedad.

Para obtener una calidad alta de la soldadura, la antorcha de la soldadora se adaptó a una máquina de corte con plasma, con lo cual se logró una velocidad de soldadura y una distancia entre el electrodo y la placa constantes. La Figura 6 muestra en forma esquemática la prueba de soldadura con una imagen de la adaptación de la antorcha de la soldadora al dispositivo de la cortadora con plasma.

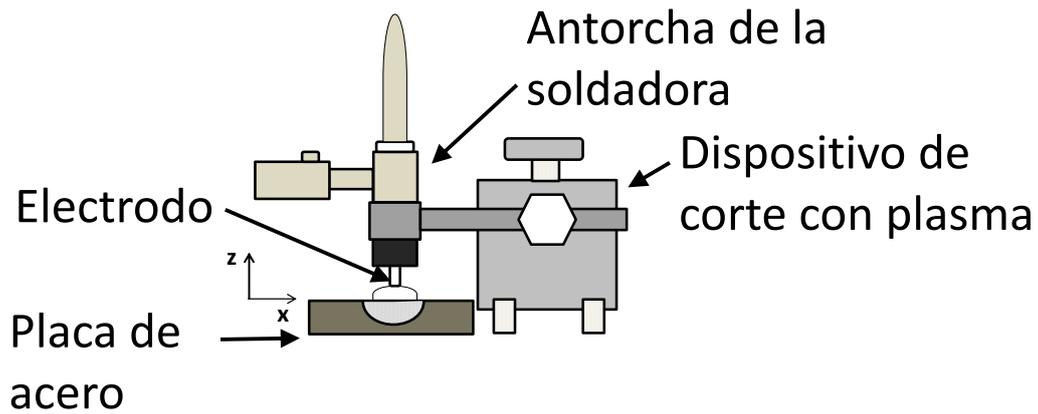


Figura 6. Adaptación de la antorcha de la soldadora al dispositivo de corte con plasma.

La Tabla 2 muestra los parámetros de soldadura utilizados. La soldadura de la placa se realizó en la dirección de la laminación del proceso termomecánico. Debido al carbono equivalente de estos aceros, no se realizó precalentamiento ni post-tratamiento térmico de la placa, y se dejó enfriar en aire quieto hasta la temperatura ambiente.

Tabla 2. Parámetros del proceso de soldadura.

| | |
|--|--|
| Corriente, A | 200 A |
| Velocidad de soldadura, mm/s | 3 |
| Tipo de corriente | Corriente directa con electrodo negativo |
| Electrodo | Tungsteno con 2% de Rodio |
| Punta de electrodo | Afilada |
| Diámetro del electrodo, mm | 3.18 |
| Distancia entre la placa a soldar y el electrodo, mm | 1.00 |

Preparación de muestras

De ambos aceros se tomaron muestras de aproximadamente 3.5 cm de largo, 1.7 cm de ancho y 0.1 cm de espesor para realizar las pruebas.

Las muestras usadas se prepararon de la siguiente manera:

1. Para el revelado de las diferentes zonas de soldadura es decir, la zona de fusión (ZF), la zona afectada por el calor (ZAC) y el material base (MB), Figura 7, se llevó a cabo un desbaste sucesivo con lijas de carburo de silicio N° 240, 320, 400 y 600; posteriormente se realizó un microataque con Nital 3 (3% HNO_3) por aproximadamente 6 segundos, se enjuagó y secó perfectamente.



Figura 7. Revelado de las zonas de soldadura de las muestras de acero (vista lateral).

2. En el corte mecánico de las muestras (ZF, ZAC y MB), se usó la cortadora **Buehler ISOMET 1000** la cual se puede observar en la Figura 8, se aplicó una carga de 100g y

una velocidad de 250 rpm, el corte realizado fue en dirección transversal y de 0.1 cm de espesor para así obtener las regiones de interés, es decir, se cortaron en el siguiente orden ZF, ZAC y MB.



Figura 8. Corte mecánico de muestras.

3. Una vez que se realizó el corte, se llevó a cabo un nuevo desbaste en ambas caras de la muestra con la finalidad de remover cualquier imperfección causada durante el corte y obtener una textura lisa (hasta liga 600); finalmente se realizó una limpieza con alcohol para remover grasa y evitar la formación de una capa de óxido que pudiese interferir en la permeabilidad de hidrógeno en la muestra.

Preparación de soluciones

En las celdas se adicionaron soluciones de H_2SO_4 y NaOH ; para lo cual se prepararon 1000 mL de H_2SO_4 (0.5M) + 0.2g de As_2O_3 por cada litro de solución, el As_2O_3 tuvo el propósito de retardar la

recombinación de hidrógeno atómico a hidrógeno molecular para así aumentar la adsorción en la muestra. La celda de cargado se llenó con aproximadamente 200mL de la solución previamente preparada; por otro lado para la celda de detección se prepararon de igual manera 1000 mL NaOH (0.1 M) adicionando aproximadamente 200 mL en la misma. Por último se prepararon 500 mL de solución saturada de KCl de la cual se vertieron aproximadamente 20 mL en el capilar *Luggin* (puente salino) el cual contiene agar, la finalidad de este puente salino es que permite el flujo de iones y a la vez evita la mezcla de soluciones. Doce horas antes de comenzar cada prueba, se preparó agar y se colocó parte del mismo dentro del capilar *Luggin*, la durabilidad de éste no es más de dos pruebas.

Desarrollo de experimentos

Una vez que se tuvieron las soluciones, se prosiguió al montaje del sistema experimental de manera como se mencionó con anterioridad. La muestra se situó en medio de las celdas de tal manera que la zona de soldadura quedara en el área de contacto con las soluciones, en esta parte se tuvo mucho cuidado de no producir fugas que pudiesen afectar la prueba así como también fue indispensable tener una correcta conexión de electrodos y caimanes.

Para el cargado de hidrógeno (lado catódico) el hidrógeno se produjo en la superficie de la muestra con una fuente de poder de corriente directa *HY1803D HYelec DC Power Supply* en la cual se aplicó una densidad de corriente de 0.09 mA/cm^2 . Mientras que en la celda de detección se polarizó con un potencial constante de +300mV respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl; además de estas condiciones de trabajo, con ayuda de un sistema de adquisición de datos GillAC *Serial No. 1340-Sequencer* se llevó a cabo el monitoreo de tiempo y densidad de corriente anódica de cada prueba, para ello se

establecieron 25000 lecturas. La obtención de las dos zonas en la curva de permeabilidad se llevó a cabo mediante un descargue y posteriormente un nuevo cargado con solución H_2SO_4 (0.5M) + 0.2g de As_2O_3 en el lado catódico.

A continuación se muestran las reacciones de oxido-reducción involucradas en el sistema.

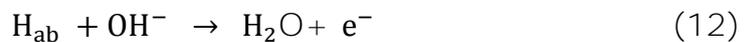
- Reacción de oxidación:



- Reacción de disociación:



- Reacción de reducción:



De acuerdo con lo anterior y con la Figura 3, en la celda de cargado el H_2SO_4 lleva a cabo una doble disociación dando lugar a la presencia de iones hidrógeno posteriormente ocurre una reducción a átomos de hidrógeno (8) que se adsorben para posteriormente difundirse intersticialmente en la red cristalina del acero. Mientras que en la celda de detección sucede la reacción de oxidación de hidrógeno la cual es detectada por el equipo de cómputo como corriente anódica.

En la siguiente Figura 9, se muestra el diagrama general de la metodología experimental.

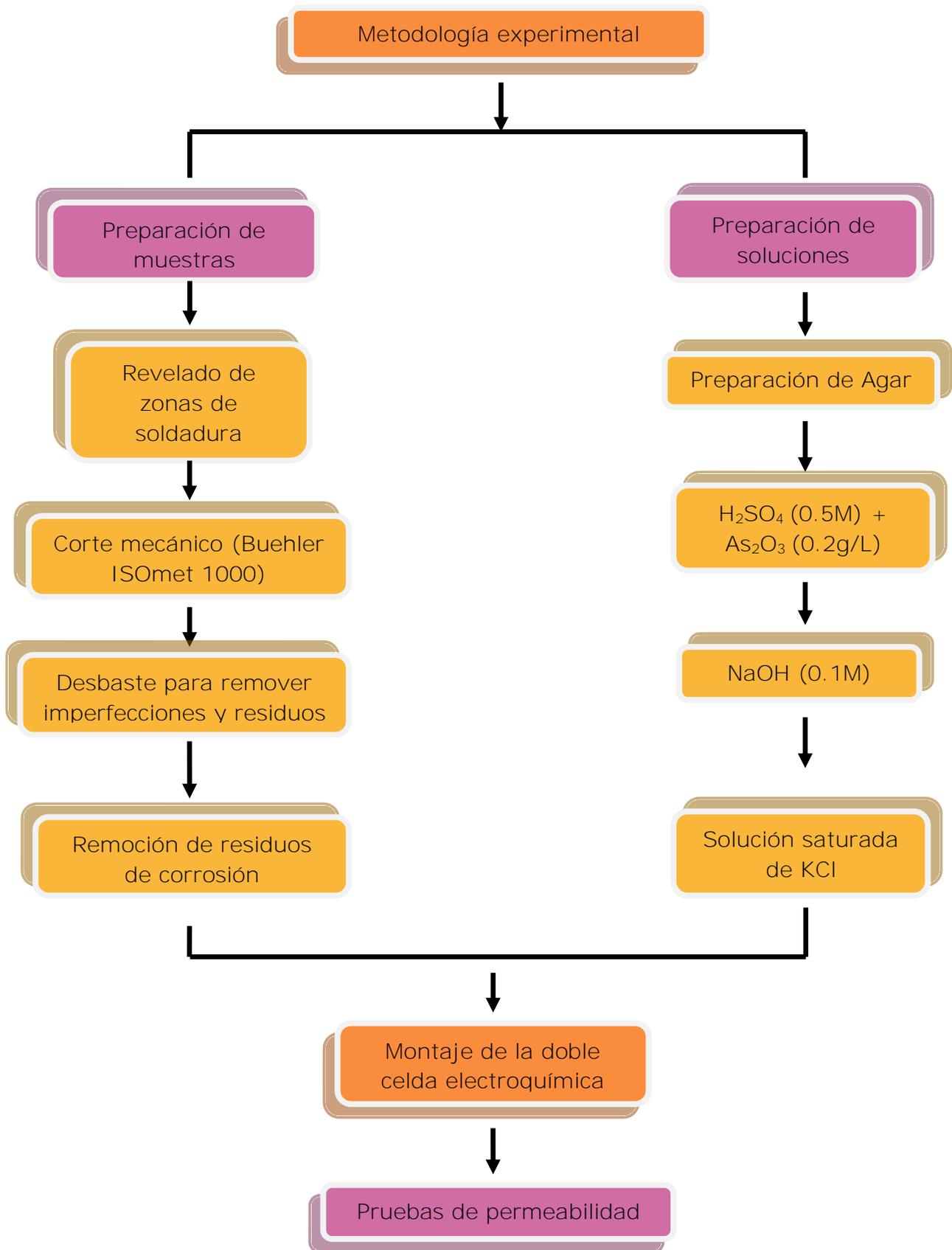


Figura 9. Procedimiento experimental general.

Capítulo 4. Modelo matemático

Descripción del problema:

El cargado de hidrógeno mediante permeabilidad se puede realizar tanto galvanostática como potencioestáticamente en este trabajo dicho cargado se realizó por el último método que consiste en aplicar en un tiempo inicial una diferencia de potencial entre la superficie de la muestra y el electrodo de referencia para poder llegar al potencial de equilibrio, esta diferencia genera un gradiente de concentración entre ambas caras de la muestra, con lo que el hidrógeno comienza su **difusión desde la superficie expuesta en la celda de cargado ($C_s \neq 0$)** hasta el otro lado donde es oxidado por completo ($C_f = 0$).

Suposiciones:

Flujo de hidrógeno unidireccional (dirección x , Figura 10)

Las propiedades físicas del acero se mantienen constantes.

Estado no estacionario

Concentración superficial constante

Con dichas suposiciones se establecen las siguientes condiciones:



Figura 10. Esquema de la muestra estudiada.

Condiciones a la frontera:

$$x = 0, \quad t > 0, \quad C(x, t) = C_s \quad (13)$$

$$x = L, \quad t > 0, \quad C(x, t) = 0 \quad (14)$$

Condición inicial:

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad C(x, t) = 0 \quad (15)$$

Formulación matemática:

La concentración de las especies que se difunden (átomos de hidrógeno) es función tanto de la posición como del tiempo, en condiciones no estacionarias se utiliza la de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (16)$$

Tomando que el coeficiente de difusión es independiente de la concentración (c) y posición (x), la ecuación (16) se simplifica a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (17)$$

Una solución analítica a la ecuación anterior se muestra a continuación, la cual tiene fuerte dependencia con las condiciones iniciales y es aplicable a tiempos cortos:

$$\frac{C(x, t) - C_s}{C_o - C_s} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (18)$$

Donde C_s es la concentración constante de los átomos de hidrógeno que se difunden en la superficie de acero, C_o es la concentración

inicial de los átomos de hidrógeno y por último $C(x,t)$ es la concentración en la distancia x de la superficie al tiempo t . La función "erf" es la función de error y D es el coeficiente de difusión que permanece constante.

Método de solución

Para la solución se propuso el programa de cómputo Excel usando el método explícito de diferencias finitas para la solución de las ecuaciones del balance de transferencia de especies químicas (masa) en la difusión de hidrógeno atómico en las zonas del cordón de soldadura. El método consiste en calcular los valores desconocidos de $C(x,t)$ en un tiempo cualquiera ($t=k$) a partir de los valores conocidos de $C(x,t)$ anteriores de t , los valores de $C(x,t)$ son conocidos en $t=0$, para lo cual el sistema se divide en regiones o volúmenes (nodos).

El balance másico se realizó en cada nodo propuesto, con lo cual se obtuvieron las ecuaciones para calcular las concentraciones futuras en cada nodo, es decir, las ecuaciones que describen el perfil de concentración, esta serie de ecuaciones se obtuvieron a partir de la ecuación general de transporte de masa (19 y 20). La Figura 11, muestra el bosquejo de la discretización en la dirección x para una placa de acero microaleado.

$$\textit{Entrada} + \textit{Generación} = \textit{Salida} + \textit{Acumulación} \quad (19)$$

Al no haber generación se resumen en:

$$\textit{Entrada} - \textit{Salida} = \textit{Acumulación} \quad (20)$$

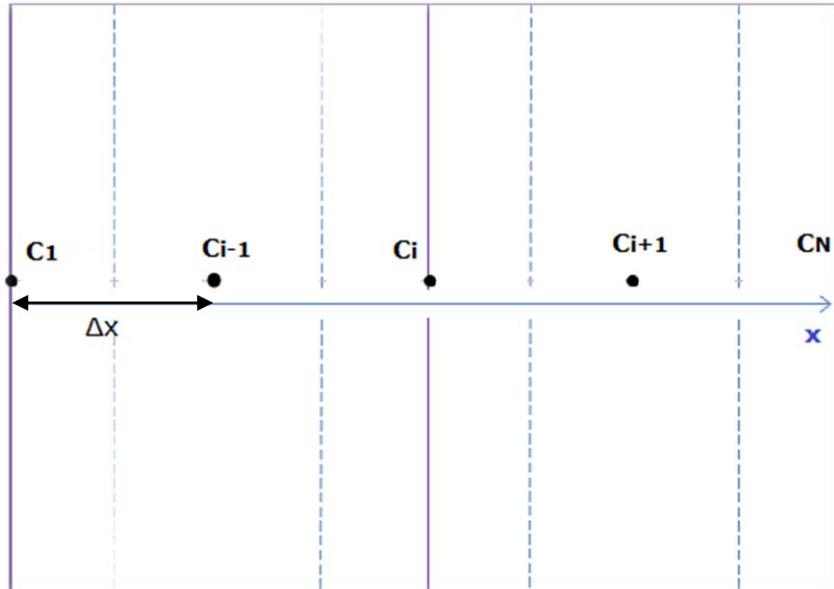


Figura 11. Discretización en dirección x para la difusión de hidrógeno del acero microaleado.

Nodo de simetría [1], en la superficie de la placa de acero; con anterioridad se mencionó que la concentración superficial siempre se mantiene constante.

$$C(1) = C_{\text{superficial}} \quad (21)$$

Nodo interno [$1 < i < N$]

$$C_i^{t+\Delta t} = \left[1 - \frac{DA_i\Delta t}{V_i\Delta x} - \frac{DA_i\Delta t}{V_i\Delta x} \right] C_i^t + \frac{DA_i\Delta t}{V_i\Delta x} (C_{i-1}^t + C_{i+1}^t) \quad (22)$$

Criterio de estabilidad:

$$\Delta t \leq \frac{1}{2\left(\frac{DA_i}{V_i\Delta x}\right)} \quad (23)$$

Nodo [N]

$$C(N)^{t+\Delta t} = \left[1 - \frac{DAN\Delta t}{VN\Delta x}\right] CN^t + \frac{DAN\Delta t}{VN\Delta x} Ci - 1^t \quad (24)$$

Criterio de estabilidad:

$$\Delta t \leq \frac{1}{\left(\frac{DAN}{VN\Delta x}\right)} \quad (25)$$

Capítulo 5. Resultados y discusión

Análisis metalográfico

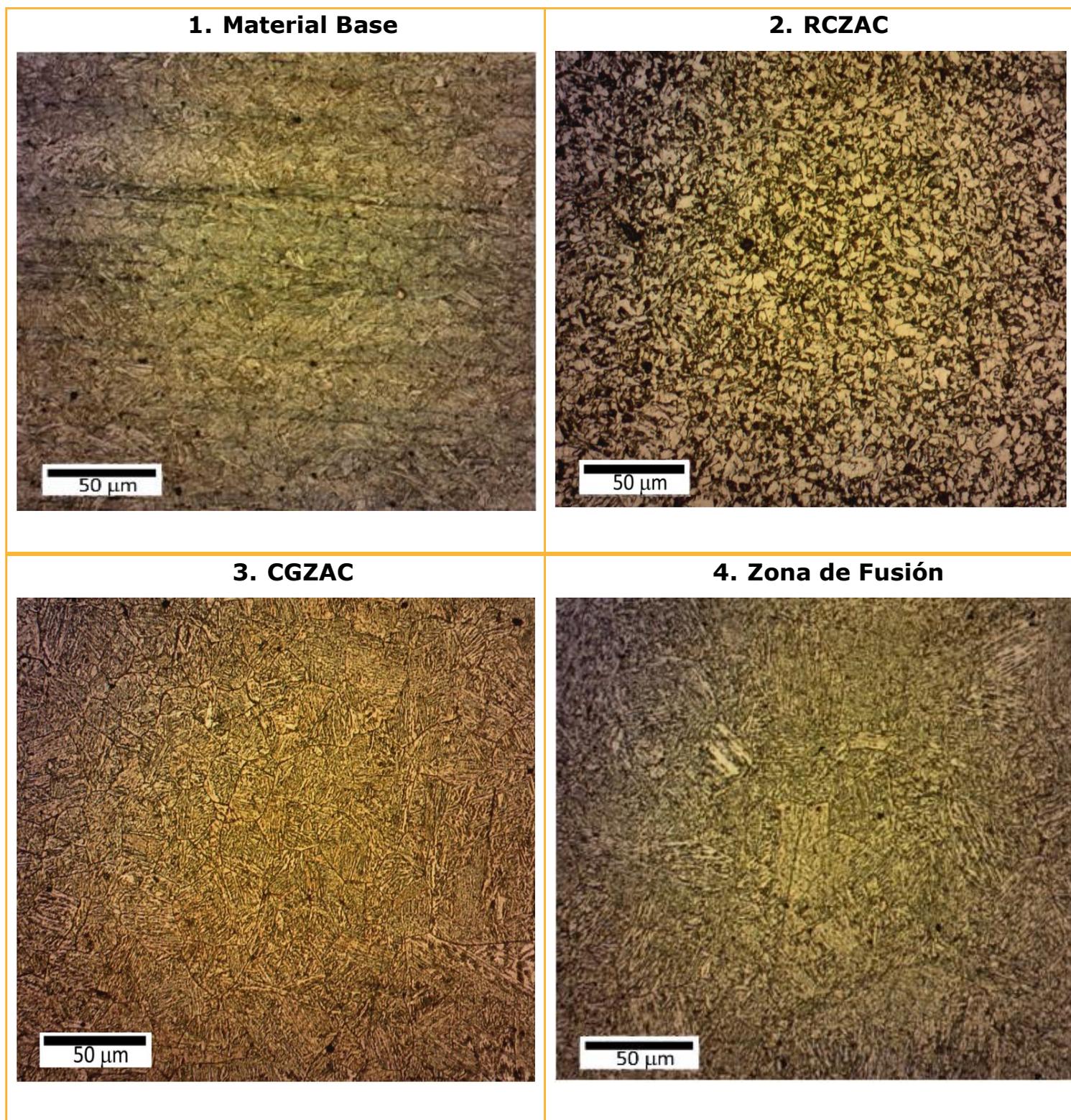
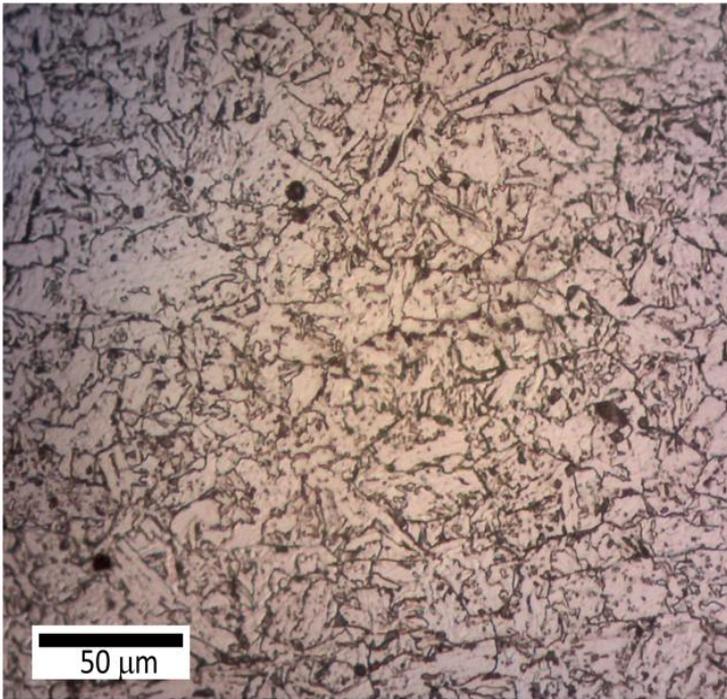


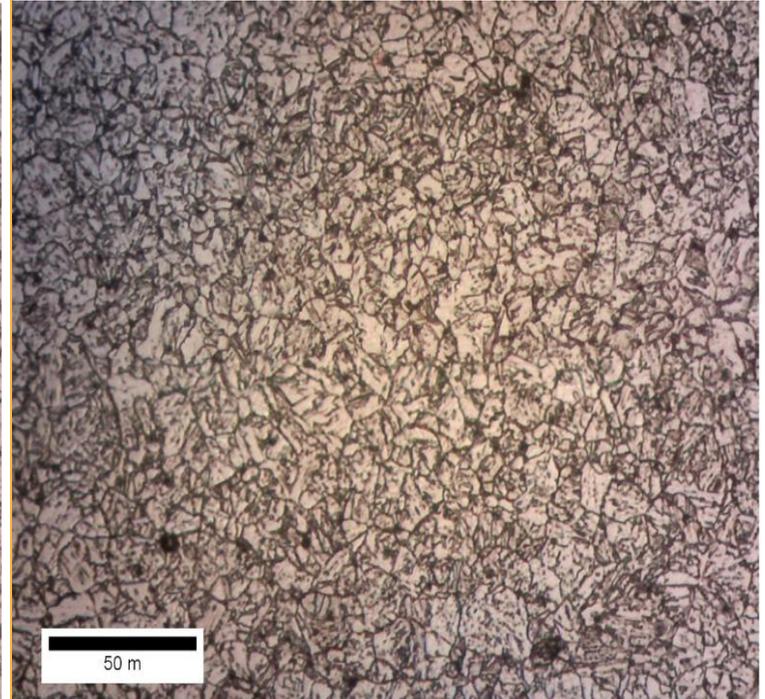
Figura 12. Microestructura de las diferentes zonas del acero microaleado experimental identificado como A, 380x.

Debido a las altas temperaturas que se alcanzan durante la soldadura ocurren cambios en la microestructura de los aceros estudiados, en la Figura 12 se muestran las microestructuras correspondientes a las zonas del cordón de soldadura del material A, con el número 1 se marca el material base, zona que no sufre cambio alguno por el calentamiento durante la soldadura, esta área se compone de martensita, bainita y una alta densidad de precipitados en comparación con las otras zonas. La zona afectada por el calor a su vez se subdivide en zona de recristalización (RCZAC) y zona de crecimiento de grano (CGZAC), la zona posterior a la del material base es la de recristalización la temperatura que se alcanza en ésta es inferior a los 1300°C , en la imagen 2 se muestra una microestructura constituida por ferrita de borde de grano y bainita, durante esta etapa el tamaño de grano disminuye por la presencia de sitios de nucleación los cuales dan paso a la transformación de ferrita así como a la velocidad de enfriamiento que es mayor causada por la proximidad al material base el cual posee una temperatura menor; mientras que la subzona de crecimiento de grano (CGZAC) alcanza temperaturas entre los 1300 y 1450°C , en esta zona el tamaño de grano es aún mayor esto es debido a un enfriamiento moderado, las microestructuras observadas son ferrita widmanstätten, bainita y martensita. Por último la zona de fusión sufre un cambio radical en cuanto a la microestructura ya que alcanza la temperatura de fusión de aproximadamente 1600°C , pero a su vez es similar con la anterior subzona a diferencia del tamaño de grano que es aún mayor, en ésta la homogeneidad en forma, tamaño y densidad de precipitados es aún mejor comparada con en el material base debido a una reprecipitación por la alta temperatura alcanzada durante el proceso.

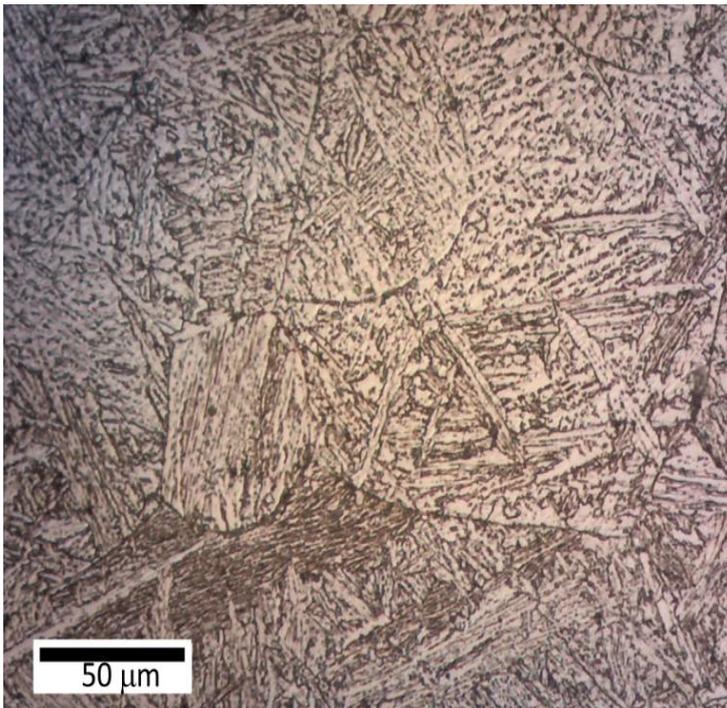
1. Material Base



2. RCZAC



3. CGZAC



4. Zona de Fusión

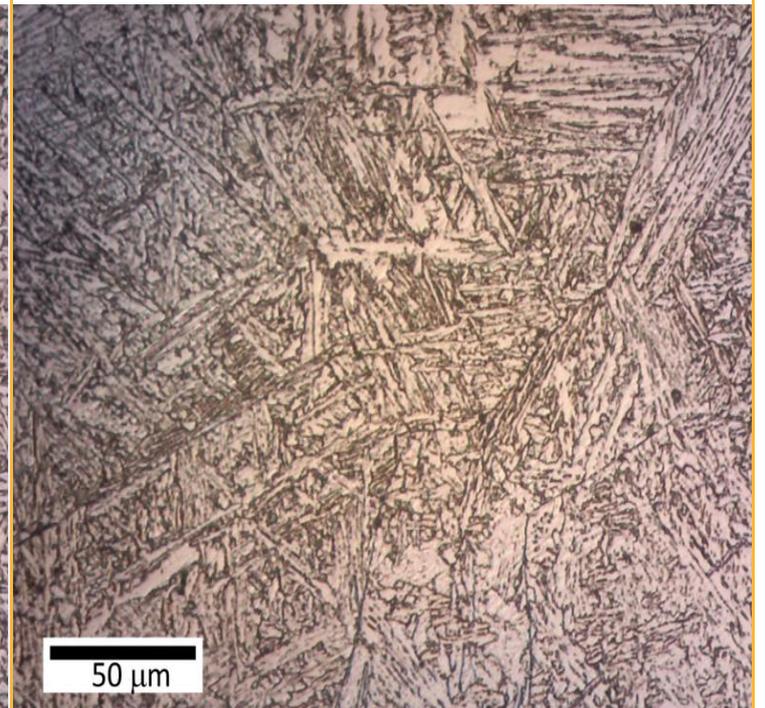


Figura 13. Microestructura de las diferentes zonas del acero microaleado experimental identificado como B, 380x.

En la Figura 13 se muestran las metalografías de cada zona que fue estudiada del acero B; con el número 1 se tiene la metalografía del material base que se caracteriza por una microestructura completamente ferrítica y una baja densidad de precipitados. Mientras que la subzona de recristalización (RCZAC) presenta ferrita de borde de grano y una mayor densidad de precipitados; la siguiente subzona es la de crecimiento de grano (CGZAC) en la cual sobre sale una microestructura compuesta por martensita y bainita. Al final se encuentra la zona de fusión compuesta por martensita, bainita y ferrita acicular; la fase austenita proporciona los sitios idóneos para que la ferrita nucleee, el tamaño de grano de la ferrita es un muchas ocasiones función del tamaño original de la austenita aunque principalmente de la velocidad de enfriamiento. El efecto de los microaleantes también tienen fuerte influencia en la microestructura ejemplo de ello es el Nb que se combina con B o Mo para producir ferrita acicular o bainita microestructura característica de esta zona. A causa del bajo contenido de C la morfología de esta martensita en este caso se caracteriza por tener forma de cintas o listones que se agrupan y crecen paralelamente.

Permeabilidad de hidrógeno

La permeabilidad electroquímica de hidrógeno es hoy en día una de la técnicas más utilizadas para estudiar la difusión de hidrógeno en metales ya que es relativamente económica comparada con otras como cromatografía de gases y desorción gaseosa.

En este trabajo se obtuvieron dos curvas típicas de permeabilidad para una misma zona de estudio con una serie de cargas y descargas de hidrógeno, identificadas como primer y segundo transiente de permeabilidad de hidrógeno. Así mismo se presentan las curvas

correspondientes a cada método (*Elapsed Time* y *Breakthrough*) utilizado para estudiar el comportamiento del flux de hidrógeno y a su vez éstas son comparadas con la solución analítica de la segunda ley de Fick.

A continuación se presentan las curvas de que se obtuvieron de las pruebas de permeabilidad de hidrógeno para el acero microaleado experimental A.

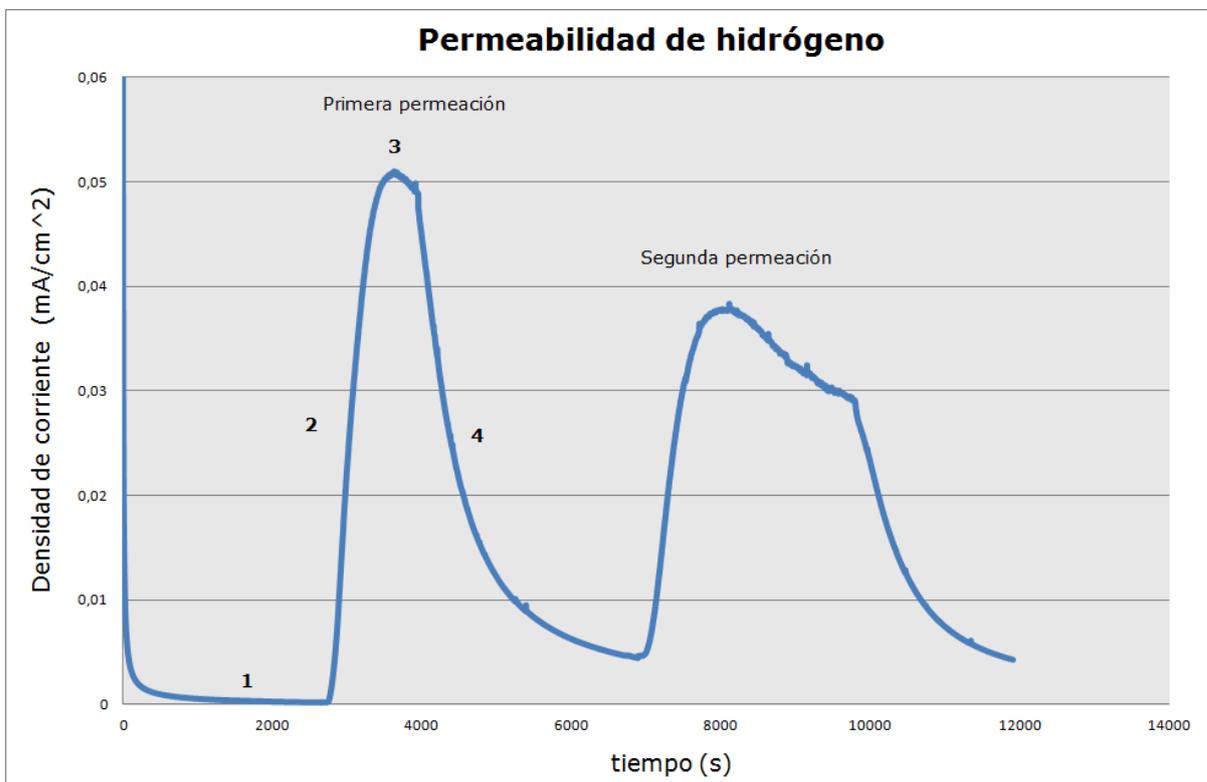


Figura 14. Zonas de una curva de permeabilidad de hidrógeno.

La curva de permeabilidad refleja la oxidación de hidrógeno en la celda de detección, es decir, una corriente anódica que a su vez es una medida de la permeabilidad de hidrógeno a través del material, esta corriente se detecta en el sistema de computo que arroja una curva de densidad de corriente vs tiempo como se muestra en la Figura 14; la zona marcada con el número 1 corresponde a la zona de estabilización del sistema que se revela mediante una ligera caída en

la corriente anódica, la finalidad de esta estabilización es extraer hidrógeno u oxígeno residual del material; posteriormente la corriente anódica aumenta debido a la detección de hidrógeno, es decir, comienza la difusión a causa del gradiente de concentraciones entre ambas superficies, a esta región se le conoce como estado transitorio y se marca con el número 2; mientras que el número 3 marca la zona de estado estacionario donde la corriente se mantiene constante, fenómeno que se debe principalmente a que la concentración entre ambas superficies se equilibra además de una completa saturación de trampas reversibles e irreversibles. Y por último con el número 4 se destaca la primer descarga de hidrógeno que se manifiesta con la caída de corriente.

Otro fenómeno que ocurre en este sistema es la formación de una capa de óxido en la superficie expuesta a la solución ácida, lo que limita el flux de hidrógeno a través de la muestra; aunque esta película o capa puede romperse durante el burbujeo de hidrógeno causado por alguna imperfección en la superficie de la muestra y se observa que la corriente de polarización aumenta en la región 3 de la Figura 14.

Las Figuras 15 y 16, corresponden a los métodos utilizados para el estudio del flux de hidrógeno y el cálculo del coeficiente de difusión del primer y segundo transiente de permeabilidad respectivamente de la zona del material base para el acero A. Los métodos señalados relacionan el tiempo con la difusividad y el espesor de la muestra, de acuerdo con las figuras posteriores, los métodos experimentales presentan un descenso similar en el flux de hidrógeno, fenómeno que en el método analítico no se presenta, debido a que no toma en cuenta la presencia de trampas, en otras palabras, el flux de hidrógeno se declara constante después de haber alcanzado el estado estable. En cuanto al primer transiente de permeabilidad del material

base, se tiene que el máximo flux se alcanza a un tiempo normalizado menor que en el segundo transiente, esto ocurre a causa de una rápida saturación de trampas reversibles e irreversibles y posteriormente una liberación de hidrógeno de las trampas reversibles; en cambio para el segundo transiente de permeabilidad este tiempo disminuye ya que sólo se lleva a cabo el atrapamiento en zonas de baja energía de interacción a causa de que en las zonas de alta energía hubo una completa saturación durante la primera etapa. En la Figura 16, se observa que para un mismo tiempo normalizado del primer y segundo transiente de permeabilidad, en esta última no se alcanza el máximo flux por lo que la difusividad aumenta lo cual se verá reflejado en un aumento en el valor numérico del coeficiente de difusión. En el apéndice de este trabajo se muestra la compilación de las gráficas obtenidas tanto del proceso de permeabilidad así como de los métodos expuestos para las diferentes zonas del acero A, identificadas como Figuras 21, 22, 23 y 24.

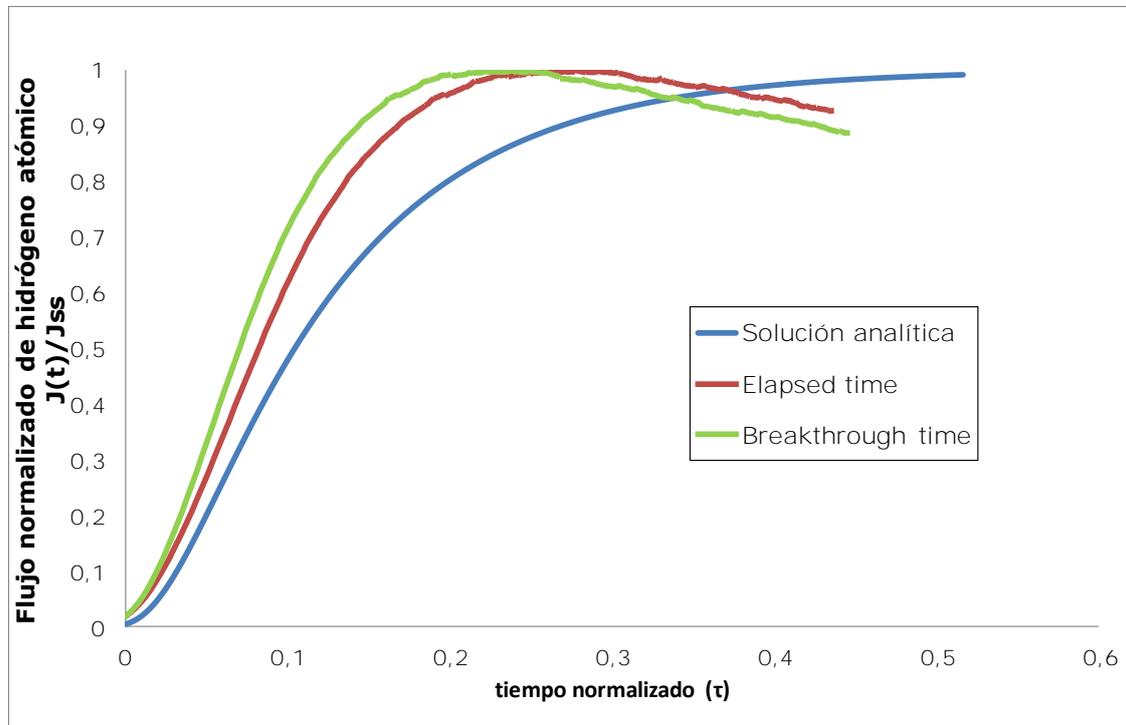


Figura 15. Permeabilidad de hidrógeno del material base (MB) del acero microaleado A, primer transiente.

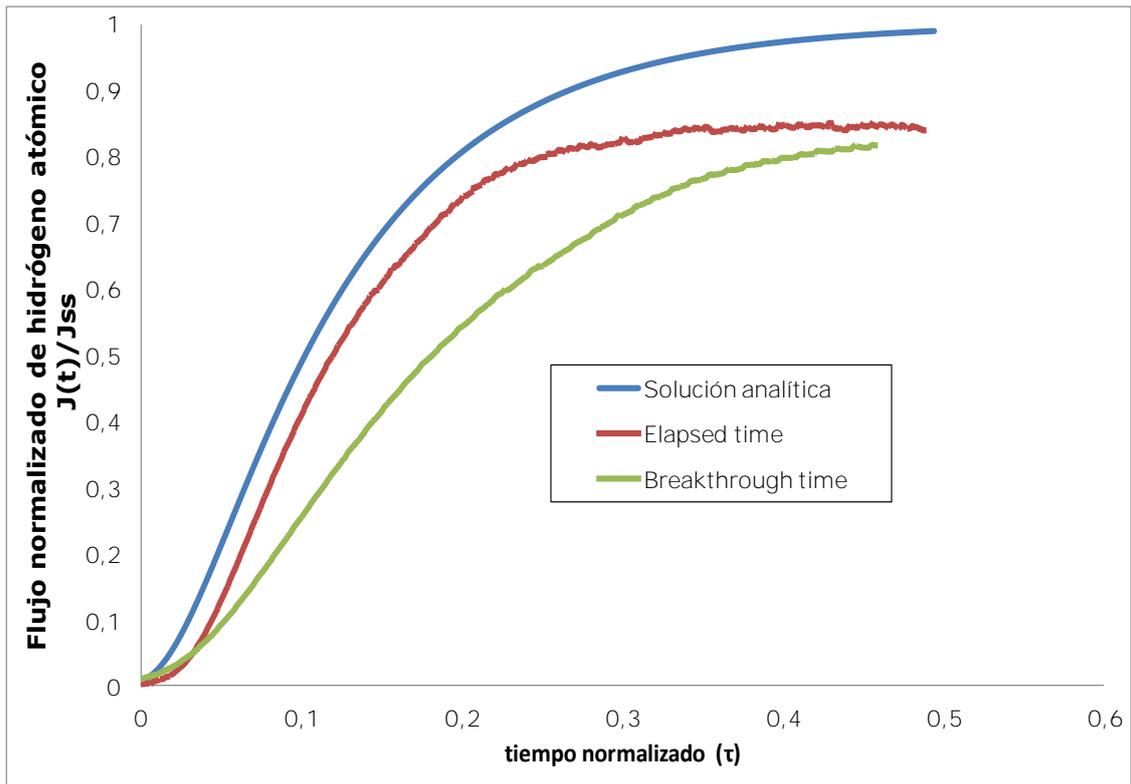


Figura 16. Permeabilidad de hidrógeno del material base (MB) del acero microaleado A, segundo transiente.

El comportamiento del flux de hidrógeno para el material B se muestra en las Figuras 17 y 18 que corresponden al primer y segundo transiente de permeabilidad respectivamente del material base. En comparación con el primer transiente del material A, el material B alcanza a un tiempo menor el estado estable, es decir, el flux de hidrógeno se ve beneficiado, esto se justifica ya que se caracteriza por presentar una microestructura ferrítica además de una densidad de precipitados baja, en otras palabras, la movilidad de hidrógeno mejora con este tipo de microestructura a causa de que la energía de interacción de los límites de granos de ferrita con los átomos de hidrogeno es menor en comparación con una microestructura martensítica. De la misma manera se puede explicar la diferencia en el tamaño de ambas mesetas. Las Figuras 25, 26, 27

y 28 muestran la colección de las zonas experimentadas del cordón de soldadura para este acero.

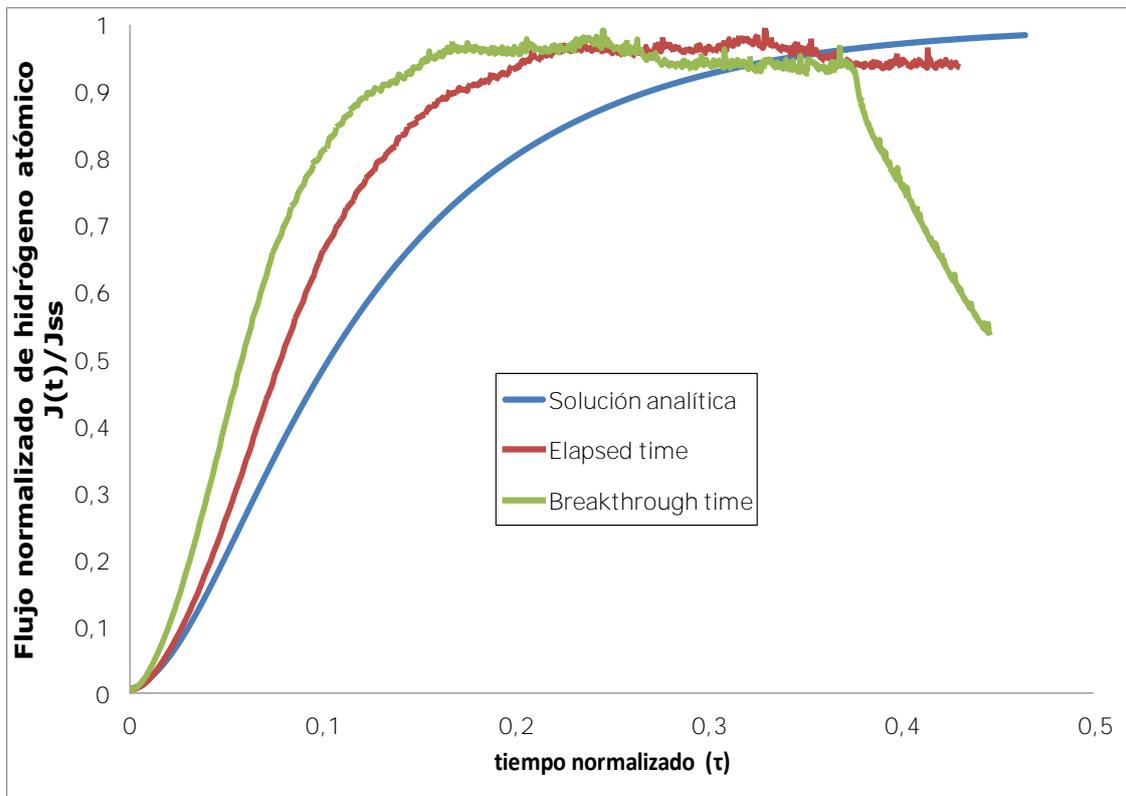


Figura 17. Permeabilidad de hidrógeno del material base (MB) del acero microaleado B, primer transiente.

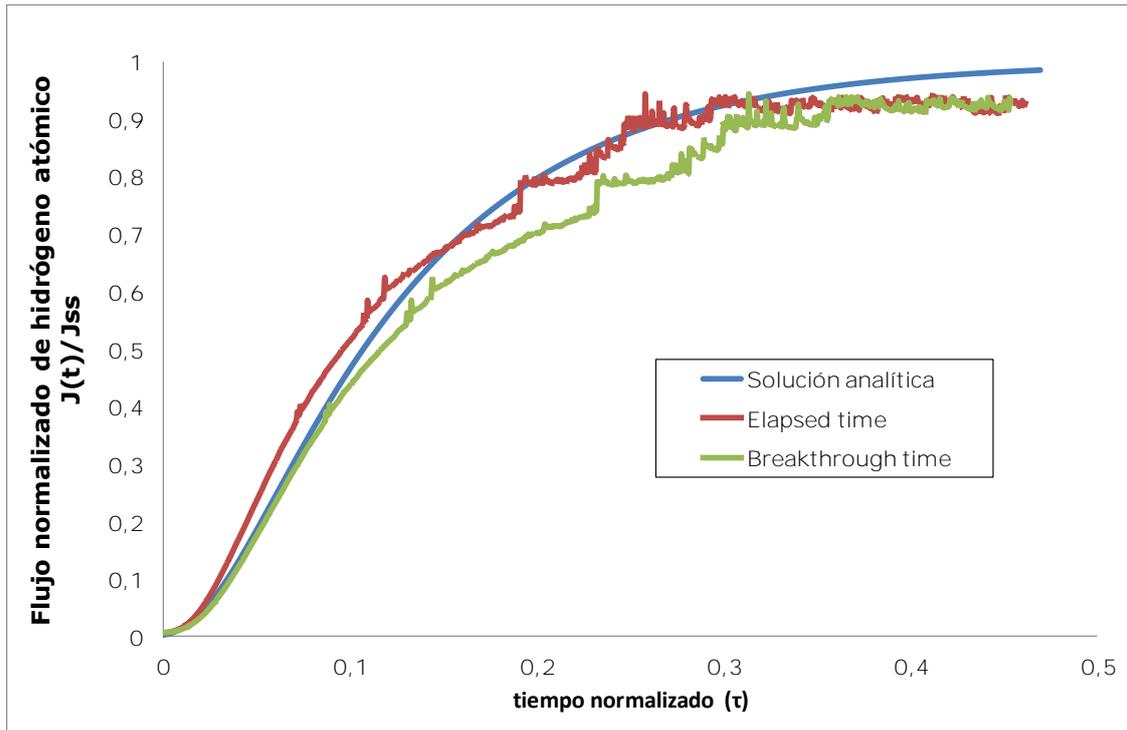


Figura 18. Permeabilidad de hidrógeno del material base (MB) del acero microaleado B, segundo transiente.

Difusividad de hidrógeno en los aceros microaleados experimentales de alta resistencia

En las siguientes tablas se observan los resultados del coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno calculado por los métodos de tiempo retardado ("*Elapsed time*" y "*Breakthrough time*"), los cuales toman en cuenta la presencia de trampas.

Tabla 3. Coeficiente de difusión efectivo del acero microaleado experimental A.

| Acero A | Deff (cm ² /s) | | | |
|-------------------|---------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | Primer transiente | | Segundo transiente | |
| Zona de soldadura | | | | |
| Método | Elapsed time | Breakthrough time | Elapsed time | Breakthrough time |
| ZF | 3.65E-06 | 4.14E-06 | 3,00E-06 | 4.31E-06 |
| ZAC | 2.99E-06 | 1.81E-06 | 2.90E-06 | 6.46E-06 |
| MB | 6.15E-06 | 5.26E-06 | 3.13E-06 | 5.35E-06 |

La zona de fusión presenta una difusividad media comparada con el material base y la zona afectada por el calor tanto para el primer como segundo transiente de permeabilidad y los métodos empleados de tiempo retardado como muestra la tabla 3. El material base se caracterizó por una microestructura martensítica con alta densidad de precipitados, la característica de estos últimos es que son homogéneos en tamaño y forma, así como una buena distribución en los bordes de grano, estas características son de mucha importancia ya que a un menor tamaño la interacción con los átomos de hidrógeno disminuye mientras que una forma alargada traería una alta concentración de esfuerzos y una mayor energía de retención de hidrógeno que podría terminar con el fenómeno de agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC), pero en este acero no se presenta tal irregularidad en los precipitados por lo que los átomos de hidrógeno pueden difundirse sin problema. Mientras que en la zona afectada por el calor el tamaño de grano de la ferrita es prácticamente homogéneo y presenta el valor del coeficiente de difusión más bajo, un resultado inesperado, ya que se esperaba un valor alto en el coeficiente de difusión esto a causa de que en este tipo de microestructura el factor de empaquetamiento es menor en comparación con , es decir, los átomos atraviesan con mayor facilidad el límite de grano por lo que se esperaría en primer lugar que la difusividad aumentara, caso contrario a lo que sucede con una microestructura martensítica.

Tabla 4. Coeficiente de difusión efectivo del acero microaleado experimental B.

| Acero B | Deff (cm²/s) | | | |
|----------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
| | Zona de soldadura | | Segundo transiente | |
| Método | Elapsed time | Breakthrough time | Elapsed time | Breakthrough time |
| ZF | 4.82E-06 | 5.33E-06 | 4.10E-06 | 6.21E-06 |
| ZAC | 3.49E-06 | 2.67E-06 | 2.65E-06 | 2.59E-06 |
| MB | 2.80E-06 | 2.09E-06 | 3.31E-06 | 4.02E-06 |

En cuanto al material B se tiene que la zona de fusión presentó la mayor difusividad (ver tabla 4), esta zona llega completamente a la temperatura de fusión por lo que la microestructura cambia totalmente, el tamaño de grano es pequeño ya que la velocidad de enfriamiento es rápida. La poca presencia de precipitados en esta zona favorece la movilidad de átomos de hidrógeno, es decir, existen pocos lugares en los cuales pueda haber una recombinación de hidrógeno atómico a molecular, es por ello que la difusividad es mayor en esta zona que en las otras dos; los métodos empleados reflejan que esta difusividad aumentó aún más durante el segundo transiente a causa de la saturación de trampas irreversibles durante el primer transiente, es decir, para el segundo transiente sólo actúa la saturación de trampas reversibles. La zona afectada por el calor presenta una difusividad media a causa de una mezcla de ferritas y bainita además de una heterogeneidad en el tamaño de grano, la presencia de precipitados es mayor que en el material base aunque a diferencia del acero A éstos se encuentran perfectamente localizados en los límites de grano. Por último la zona del material base, en la metalografía de esta zona, la presencia de ferrita poligonal es mayoritaria y en menor cantidad precipitados, la difusividad fue menor durante el primer transiente mientras que para el segundo fue mayor, es decir, las trampas irreversibles se ocuparon en la primera carga de hidrógeno; el efecto de los precipitados distribuidos al azar y de tamaño diferente es razón por la que los átomos no pudieron migrar.

Susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)

El principal problema que puede traer la presencia de hidrógeno en la microestructura de aceros es el agrietamiento y ampollamiento del material mediante mecanismos expuestos anteriormente. Estos fenómenos tienen como consecuencia una pérdida en propiedades

mecánicas de los aceros microaleados lo que trae una ineficiencia en las aplicaciones de éstos. Una forma de prevenir estos fenómenos es en el control microestructural para ello en los aceros A y B se estudió el efecto que tiene la microestructura sobre la difusión de hidrógeno, con esta variable se puede determinar la susceptibilidad que cada zona a sufrir daño por hidrógeno. Durante la experimentación se observó que la superficie de las muestras presentó ampollas perfectamente distribuidas y de tamaño homogéneo, este ampollamiento puede ser influenciado debido a precipitados, los cuales representan sitios idóneos para la recombinación de hidrógeno; con base a la literatura la mayor susceptibilidad la tiene un acero que presenta una microestructura martensítica para esto sólo el acero A se presenta en el área del material base y la zona de fusión con lo que la susceptibilidad aumenta para estas zonas, mientras que una menor susceptibilidad la tendrá aquel acero con microestructura ferrítica como el material base del acero B y la zona afectada por el calor del acero A, sin embargo esto no aplica para una estructura de ferrita acicular.

Validación del modelo de difusión

Se obtuvieron los perfiles de concentración para el material base del acero microaleado experimental A, que a su vez pueden ser verificados con los resultados analíticos (solución a la segunda ley de Fick) dicho fenómeno se observa en la Figura 19.

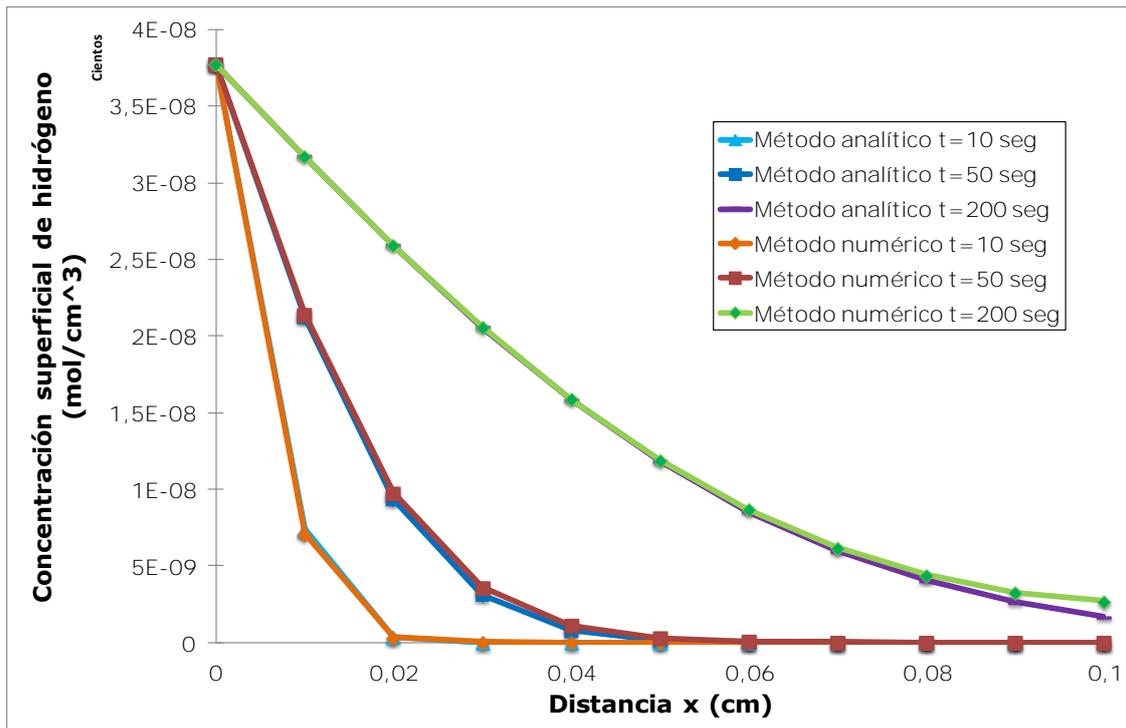


Figura 19. Perfil de concentración material base (MB), acero experimental A.

En esta figura se observa el cómo es que cambia la concentración de hidrógeno a lo largo de la placa de acero microaleado en función al tiempo transcurrido, para tiempos bajos la concentración de la superficie del lado de detección es cero pero a medida que el tiempo aumenta esta concentración se vuelve distinta de cero como se observa al tiempo de 200 segundos, mientras el estado estable se alcanzará cuando la concentración sea la misma en ambas superficies del acero. La verificación fue correcta ya que el perfil descrito con ambos métodos tiene la misma tendencia.

Con la finalidad de llevar a cabo la validación del modelo matemático propuesto, se comparó el flux de hidrógeno ($J(t)/J_{ss}$) descrito experimentalmente con los métodos de *Elapsed time* y *Breakthrough time* (Figura 17) con el flux de hidrógeno obtenido teóricamente con la derivada del perfil de concentración y el coeficiente de difusión efectivo, tal verificación se muestra en la Figura 20 que describe el

flux de hidrógeno experimental y teórico del material base del acero B.

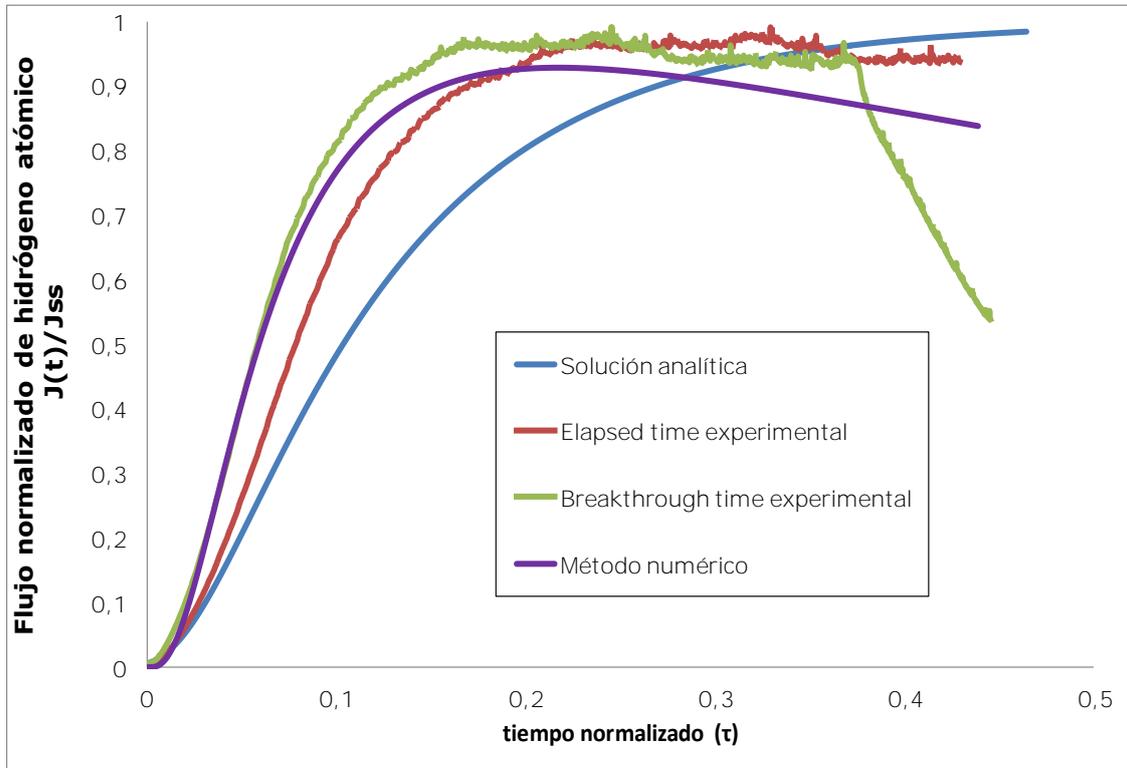


Figura 20. Flux de hidrógeno del material base (MB), acero microaleado B.

En la anterior figura se observa el flux de hidrógeno obtenido con los métodos experimentales, método analítico y método numérico; para los cuatro métodos el flux tiene cierta similitud aunque como se mencionó con anterioridad una vez alcanzado el estado estable con el método analítico se tiene un comportamiento constante contrario a lo que muestran los modelos experimentales y el numérico. Ahora bien, se observa que el método numérico tiene la misma tendencia que los métodos experimentales es decir, llega a un máximo para posteriormente experimentar un decaimiento en el flux, esta similitud se debe a que se toma cuenta el atrapamiento de hidrógeno. Esta similitud entre el flux experimental y el simulado demuestra la validez del modelo matemático expuesto.

Conclusiones

- Los aceros presentaron precipitados en su microestructura de tamaño, forma y densidad homogénea con lo que la distribución de hidrógeno atrapado se comporta de la misma forma.
- La existencia de trampas en los aceros microaleados experimentales desfavorecen la difusión promoviendo sitios donde el hidrógeno puede recombinarse y provocar daño acero.
- En el acero microaleado experimental A, la difusividad en cada zona de estudio aumentó de la siguiente manera ZAC, ZF y MB. El MB tiene una alta susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno.
- Para el acero microaleado experimental B, se observó que la difusividad aumentó de la siguiente forma: MB, ZAC y ZF, reflejado así que la ZF es más susceptible a sufrir agrietamiento inducido por hidrógeno.

Referencias

- [1] L. Béjar, A. Medina, R. Martínez. Caracterización de precipitados mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en aceros microaleados. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 23 N° 1, pp. 59-62, 2003.
- [2] V.V. Fedoro, R.I.Korolyuk. Hydrogen permeability of Ép-838 and Kh12G20V reactor steels after alloying and thermal treatment. *Materials Science*, Vol. 36, N° 4, pp 527-533, 2000.
- [3] D. Mateos. Características de la soldadura en la Construcción Naval, 2013. Disponible en: <http://www.atmosferis.com/caracteristicas-de-la-soldadura-en-la-construccion-naval/>
- [4] **Revie, W. R. Uhlig's Corrosion Handbook**. Hoboken, New Jersey. A John Wiley & Sons, INC. Second Edition, 2006.
- [5] I. U. Pérez, A. Belisario, E. Zabala. Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros. *Editorial El Hombre y la Máquina*, N° 36, pp 123-139, 2011.
- [6] Hydrogen Blistering. 2003 Disponible en: <http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/04.07.03.htm>
- [7] Askeland, D. Phulé, P. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cuarta edición, 2009, pp. 187, 203.
- [8] S. Frappart, X. Feaugas. Study of the Hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using

electrochemical permeation test. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol 10, 2010.

[8] M. Guadalupe López, G. Mansilla, D. Cavaleri. Determinación del coeficiente de difusión en un acero ferrítico-perlítico mediante carga gaseosa. Congreso SAM/CONAMET, pp 243-248, 2007.

[9] Keitaro Jorikawa, Hiroaki Okada. Hydrogen Permeation Estimated by HMT in Carbon Steel Exposed to Gaseous Hydrogen. *Materials Transactions*, Vol. 50, N° 9, pp, 2201-2206, 2009.

[10] ASTM, Designation: G 148-97 (2003). Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique.

[11] Grabke, H.J. Riecke, E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels. *Mater. Technol*, Vol. 34, 2000, pp.331-342.

[13] Gabrielli, C. Grand, P.P. Lasia, A. Perrot, H. Investigation of hydrogen insertion in palladium using permeation transfer function techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 532, 2002, pp. 121-131.

[14] Ichitani, K. Kanno, M. Visualization of hydrogen diffusion in steels by high sensitivity hydrogen microprint technique. *Science and Technology of Advanced Materials*. Vol. 4, 2003, pp. 545-551.

[15] Réquíz, R. Camero, S. Aristizabal, V. Rivas, A. Estudio del daño por hidrógeno en uniones soldadas de un acero API 5L X52, *Revista de Metalurgia*, Vol. 44, 2008, pp. 101-112.

[16] Park, G.T. Koh, S.U. Jung, H.G. Young K. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corrosion Science*. Vol. 50, 2008, pp. 1865-1871.

[17] Charca, S.M. Oswald, N.C. Uwakweh, B.S. Agarwala, V.S. Characterization of Hydrogen Permeation in Armco-Fe during Cathodic Polarization in Aqueous Electrolytic Media. *Journal of Materials Engineering and Performance*. Vol. 17, 2008, pp. 127-133.

[18] Frappart, S. Feaugas, X. Creus, J. Thebault, F. Delattre, L. Marchebois, H. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 71, 2010, pp.1-41.

[19] Araújo, B.A. Palma, J.A. Vilar, O.E. Silva, A.A. Fragilización por hidrógeno de los aceros API 5L X60 y API 5L X80. *Información Tecnológica*. Vol. 22, 2011, pp.129-140.

[20] Rehrl, J. Pichler, A. Mraczek, K. Werner, E. Influence of microstructure and Ti(C,N) on the susceptibility to hydrogen embrittlement of AHSS grades for the automotive industry. *International Hydrogen Conference*. 2012, pp. 137-145.

[21] Mohtadi-Bonab, M.A. Szpunar, J.A. Razavi-Tousi, S.S. Hydrogen induced cracking susceptibility in different layers of a hot rolled X70 pipeline steel. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 38, 2013, pp. 13831-13841.

En esta sección se muestra la compilación de las curvas de permeabilidad de flujo de hidrógeno normalizado vs tiempo normalizado de las zonas posteriores al material base tanto del acero microaleado A como B.

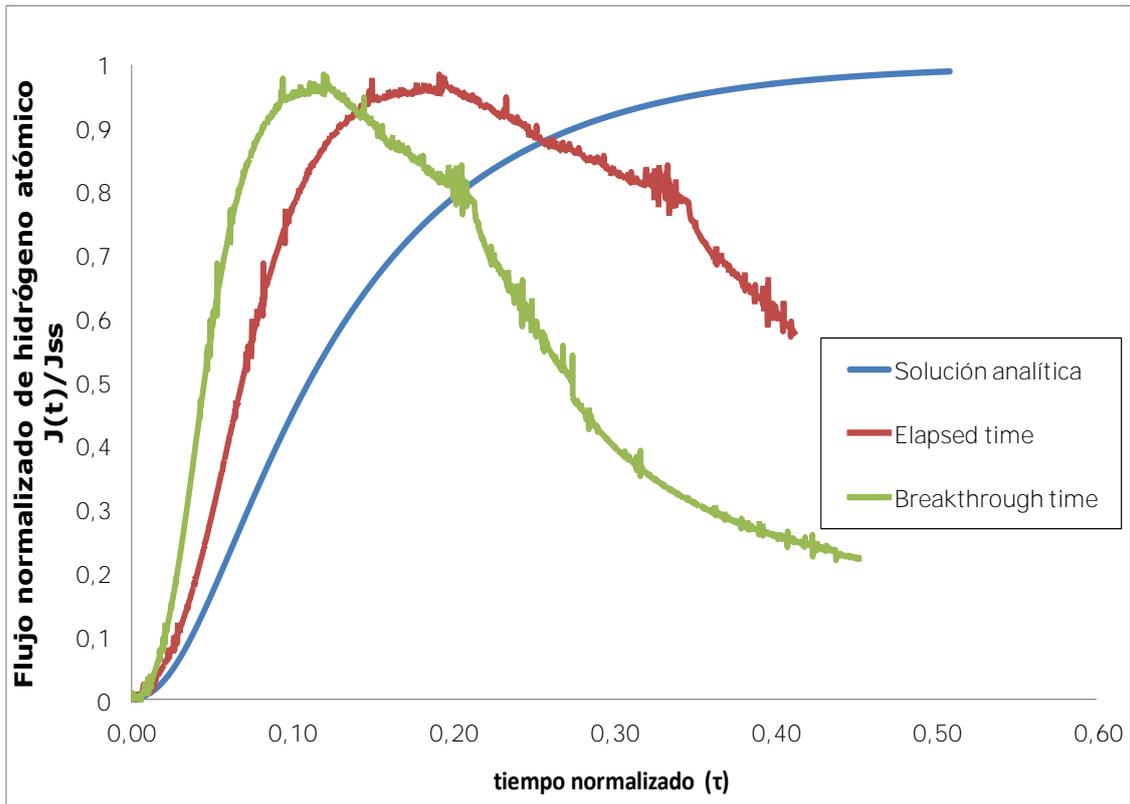


Figura 21. Permeabilidad de hidrógeno de la zona afectada por el calor (ZAC) del acero microaleado A, primer transiente.

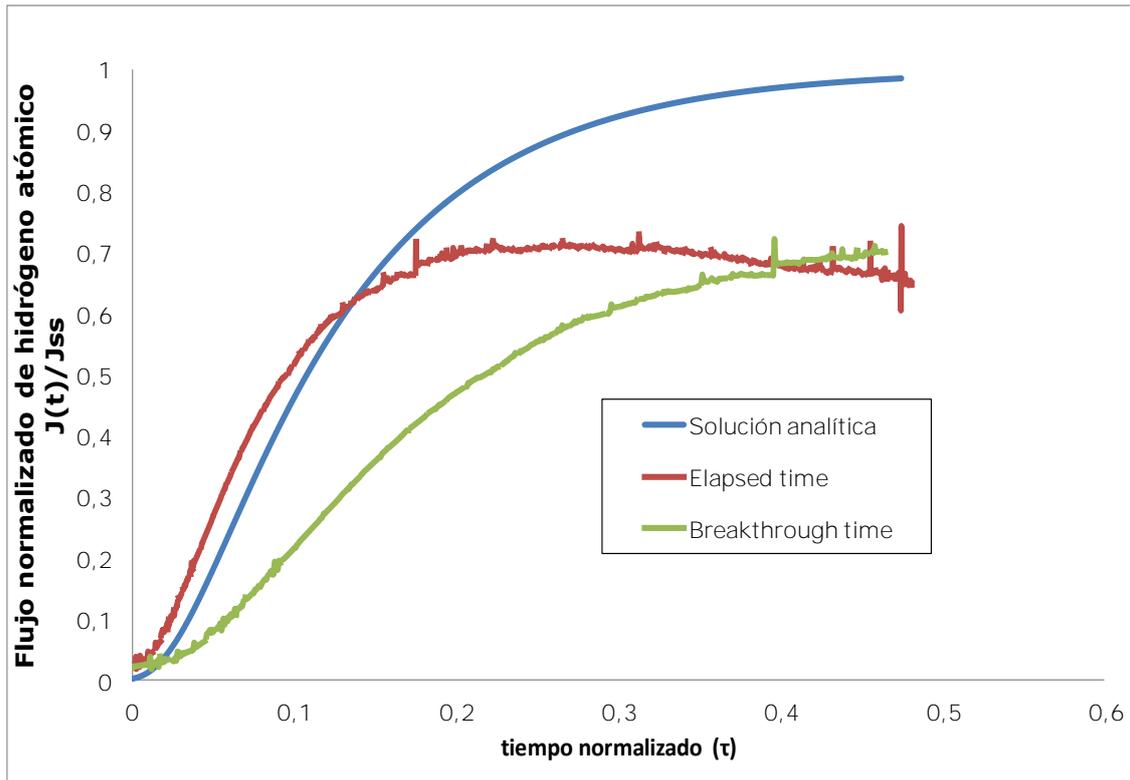


Figura 22. Permeabilidad de hidrógeno de la zona afectada por el calor (ZAC) del acero microaleado A, segundo transiente.

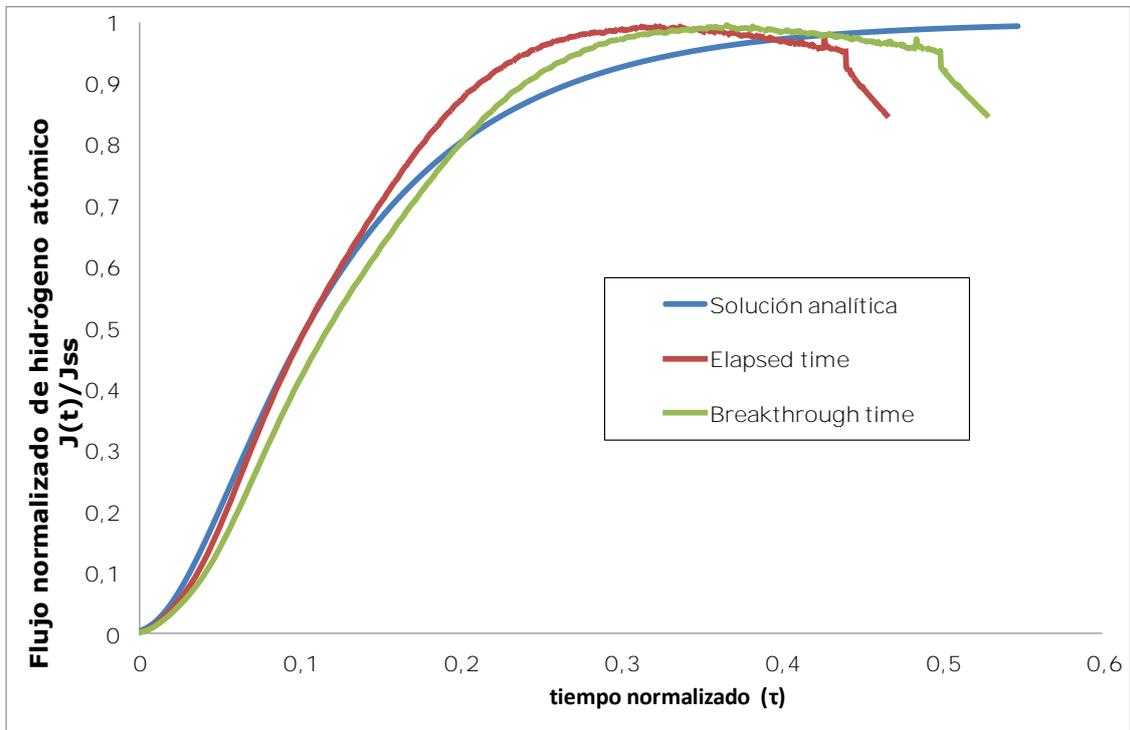


Figura 23. Permeabilidad de hidrógeno de la zona de fusión (ZF) del acero microaleado A, primer transiente.

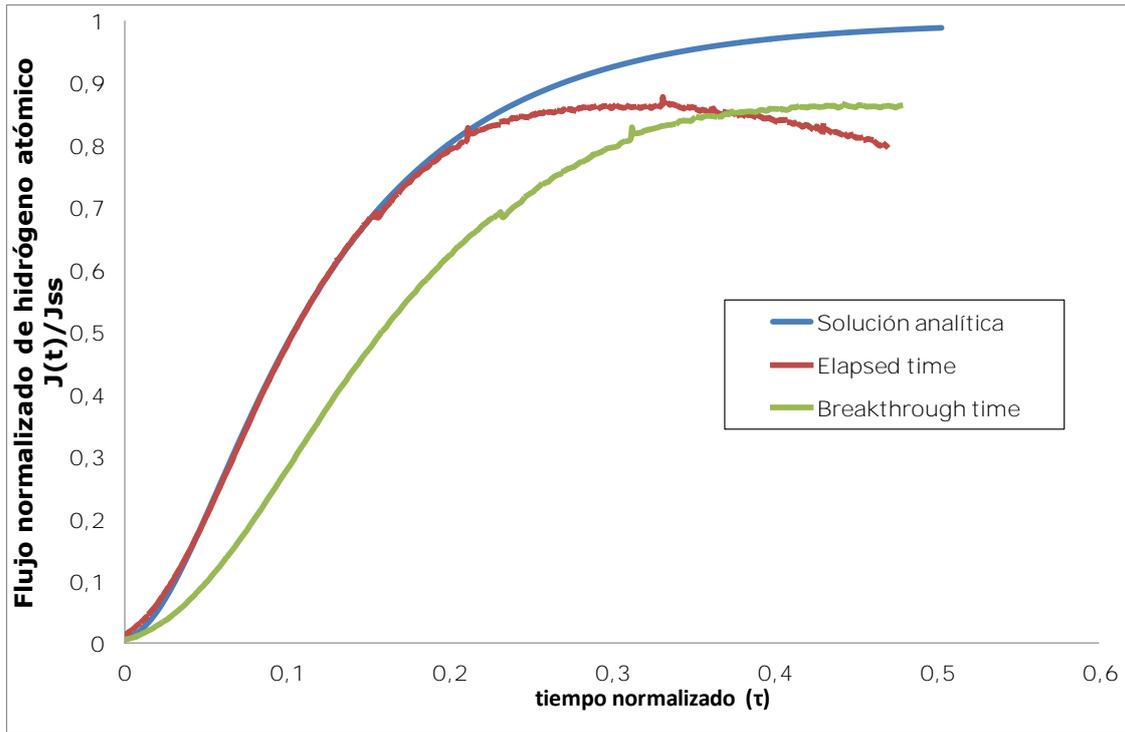


Figura 24. Permeabilidad de hidrógeno de la zona de fusión (ZF) del acero microaleado A, segundo transiente.

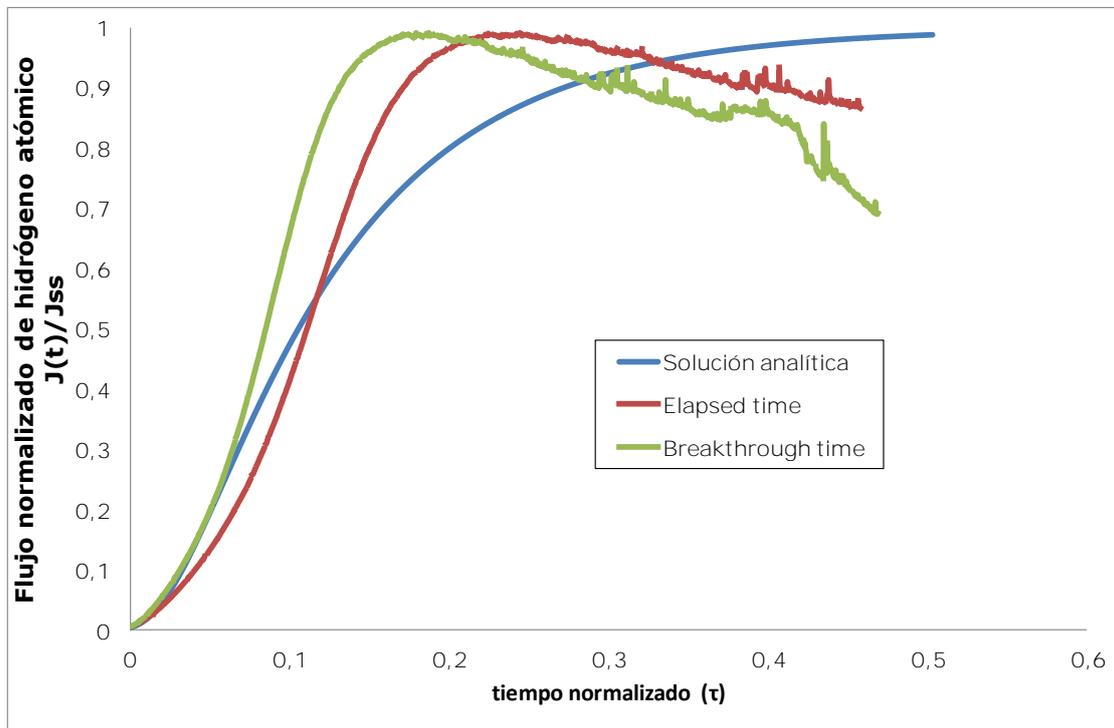


Figura 25. Permeabilidad de hidrógeno de la zona afectada por el calor (ZAC) del acero microaleado B, primer transiente.

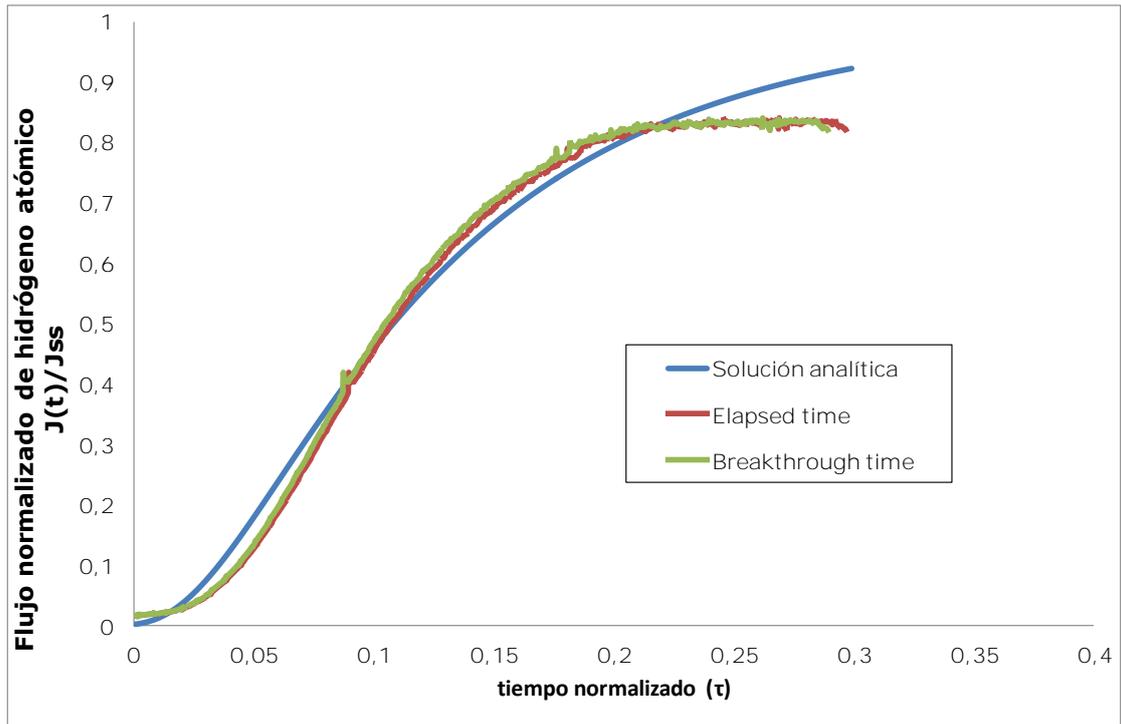


Figura 26. Permeabilidad de hidrógeno de la zona afectada por el calor (ZAC) del acero microaleado B, segundo transiente.

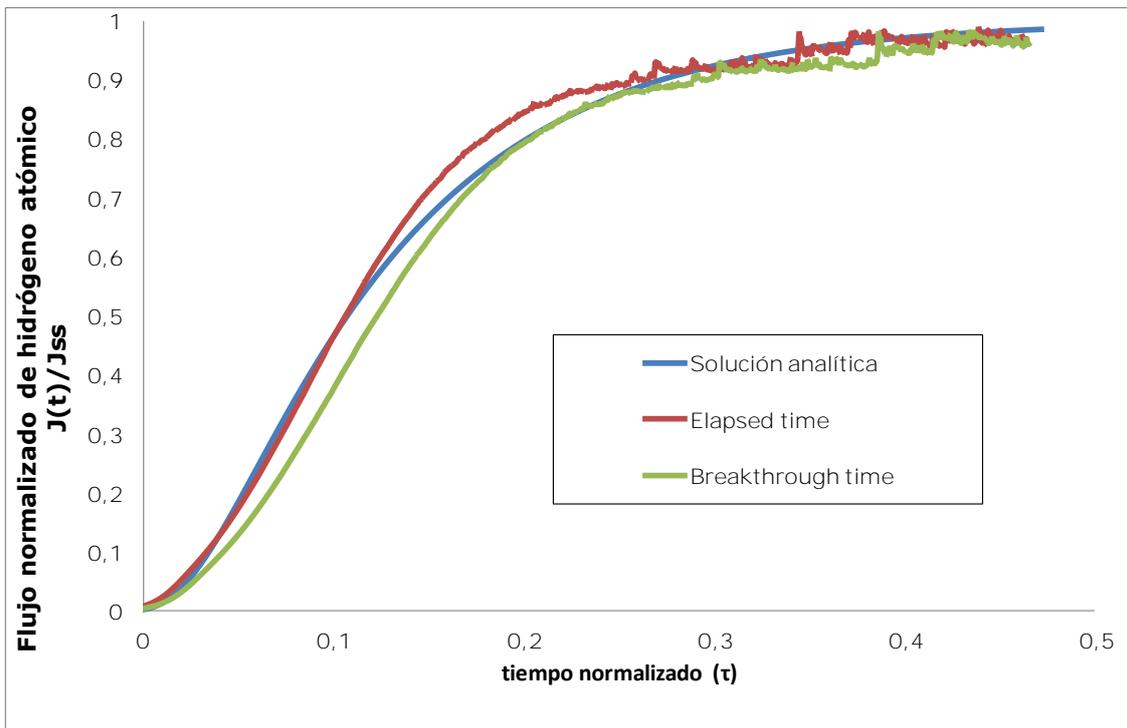


Figura 27. Permeabilidad de hidrógeno de la zona de fusión (ZF) del acero microaleado B, primer transiente.

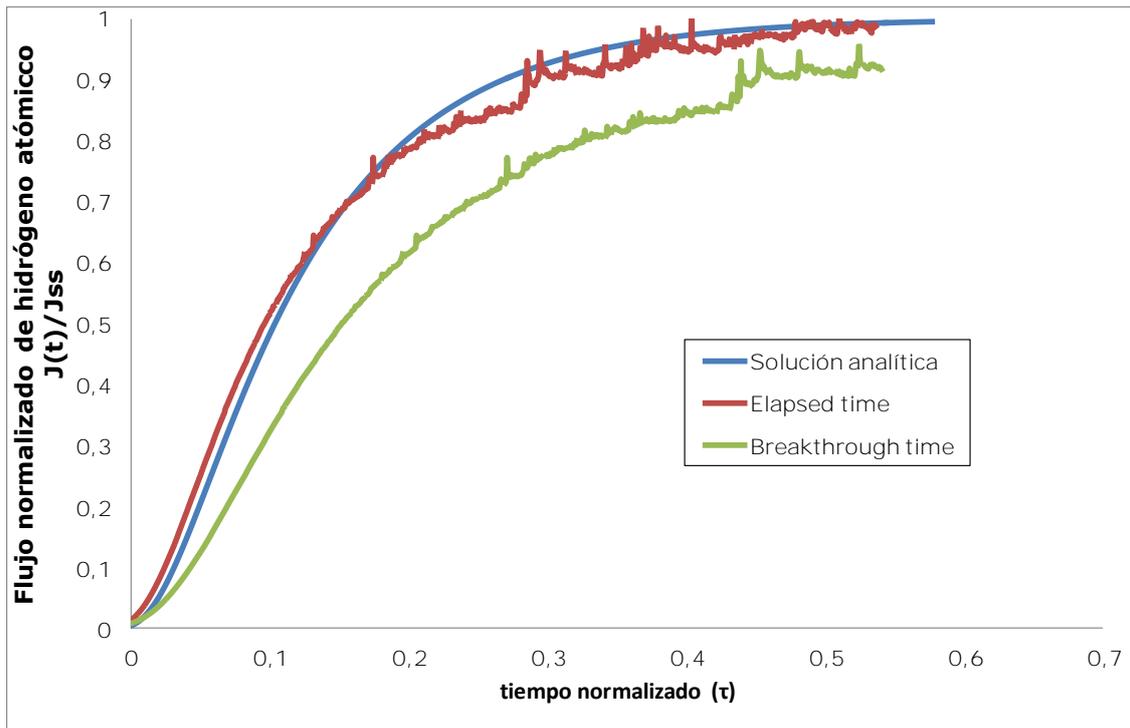


Figura 28. Permeabilidad de hidrógeno de la zona de fusión (ZF) del acero microaleado B, segundo transiente.