



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS
DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA
Y MATERIALES**

**Dinámica del proceso de adsorción de hidrogeno en
acero al carbono para tubería bajo polarización catódica
en medios con pH alcalino y neutro.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

M. EN C. José Damián Calan Canche

DIRECTOR:

Rafael García Hernández

Co-Director:

Dr. Jorge A. González Sánchez

Morelia, Michoacán, Agosto de 2020

Agradecimientos

En general a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por aceptarme y permitir mi desarrollo profesional.

A la Universidad Autónoma de Campeche, en concreto al Centro de Investigación en Corrosión. Por permitirme realizar las pruebas electroquímicas necesarias para la conclusión del proyecto.

A la Universidad Autónoma de México, por permitirme usar el Acelerador de Iones y concluir mi proyecto de Investigación.

Dedicatorias

Le doy gracias a Dios por permitirme concluir una de mis metas trazadas en la vida, a todas las personas que de una u otra manera estuvieron involucradas en esta aventura del Doctorado.

Al Dr. Jorge González Sánchez por su invaluable apoyo en la realización de todo el proceso de Doctorado, y por aconsejarme en momentos complicados de mi vida.

También le agradezco al Dr. Rafael García Hernández por haberme dirigido gran parte de la parte experimental del proyecto, sus consejos y puntos de vista fueron fundamentales para obtener buenos resultados.

Al Dr. Luis Dzib Pérez por su apoyo y amistad en momentos muy complicados de mi vida, sus consejos y llamados de atención fueron muy importantes desde el punto de vista personal y profesional.

Contenido	
Agradecimientos	i
Dedicatoria	ii
Contenido	iii
Índice de Figuras	vi
Índice de tablas	ix
Resumen	x
Abstract	xii
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1- Introducción	1
1.2.-Justificación	3
1.3.-Objetivo general	5
1.3.1.-Objetivos específicos	5
1.4.-Hipótesis	6
Capitulo II. MARCO TEÓRICO Y REVISIÓN DE LA LITERATURA	7
2.1-. Aleaciones de acero	7
2.2-. Imperfecciones microestructurales en los aceros	10
2.3-. Tratamientos térmicos	13
2.3.1 Tratamiento térmico de recocido	16
2.3.2-. Tratamiento térmico de normalizado	16
2.3.3-. Tratamiento térmico de relevado de esfuerzos	17
2.3.4-. Tratamiento térmico de endurecimiento superficial	18
2.3.5 Tratamiento térmico de revenido	18
2.3.6 Tratamiento térmico de enfriamiento criogénico	18
2.3.7 Tratamiento térmico en atmosfera controlada	19
2.3.8 Tratamiento térmico de temple y revenido	19
2.4-. Interacción en la interface metal hidrógeno	21
2.5 Proceso de sorción del hidrógeno en aceros al carbono	23
2.6-. Difusión de hidrógeno en los materiales metálicos	25
2.7-. Teorías de atrapamiento del hidrógeno en los aceros al carbono	26
2.8 Daño por hidrógeno	28
2.9 Técnicas cuantitativas para la determinación del hidrógeno absorbido en los aceros al carbono	31

2.9.1 Técnica de oxidación electroquímica.....	31
2.9.2 Métodos de has de iones para la caracterización de materiales.....	33
2.9.2.1-. Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (ERR)	34
2.9.2.2-. Análisis por Detección de Retrocesos Elásticos (ERDA)	36
Capitulo III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
3.1 Materiales	38
3.1.1 Caracterización microestructural del material	38
3.2 Ensayos electroquímicos.....	39
3.2.1 Probetas.....	39
3.2.2 Electrolitos	39
3.2.3 Caracterización electroquímica de las probetas ensayadas con y sin tratamiento térmico.....	39
3.3 Ensayos de permeación de hidrógeno en probetas con y sin tratamiento térmico 	40
3.4 Absorción de hidrógeno bajo carga catódica de las probetas con y sin tratamiento térmico	40
3.5 Influencia de la absorción de hidrógeno en la resistencia a la tensión y la tenacidad a la fractura	41
3.5.1 Efecto del Ha absorbido en los ensayos de tracción.....	41
3.5.2-. Efecto del Ha absorbido en ensayos de impacto	42
Capitulo IV. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
4.1-. Caracterización microestructural de las probetas ensayadas	44
4.2-. Caracterización del comportamiento electroquímico y resistencia a la corrosión del acero microaleado X60 con y sin tratamiento térmico.....	46
4.3-. Efecto de la microestructura en la actividad catalítica superficial a diferentes potenciales catódicos.....	49
4.4-. Análisis electroquímico del proceso de sorción del hidrógeno en probetas ensayadas con y sin tratamiento térmico bajo polarización catódica	51
4.4.1-. Concentración de hidrógeno	56
4.4.2-. Coeficiente de permeación de hidrógeno	58
4.5-. Determinación del contenido de hidrógeno en muestras con y sin tratamiento térmico por análisis de detección de retrocesos elásticos (ERDA)	61
4.6-. Análisis de la dinámica de absorción del hidrógeno mediante análisis recursivo	63
4.7 Ensayos de permeación de hidrógeno en las probetas con y sin tratamiento térmico	72

4.8 Caracterización mecánica de las probetas ensayadas con y sin hidrógeno absorbido mediante polarización catódica	79
4.8.1 Ensayos de tracción	79
4.8.2 Ensayos de impacto	88
Capitulo V. CONCLUSIONES	93
Capítulo VI. SUGERENCIAS DE TRABAJO FUTURO EN EL TEMA	95
Capitulo VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de los aceros [2].....	7
Figura 2. Clasificación de los defectos en la red cristalina. [8].....	10
Figura 3. Representación en dos dimensiones de una vacancia y un auto-intersticial [10].	10
Figura 4. Dislocación de borde a) Esquema de una Dislocación de Borde [11] y b) representación de una dislocación de borde.	11
Figura 5. Dislocación de tornillo: a) Esquema de una dislocación de tornillo [11] y b) representación de una dislocación de tornillo.....	12
Figura 6. Esquema de una combinación de dislocación de borde y tornillo, donde la flecha indica el vector de Burgers [13].....	12
Figura 7. Fallas de apilamiento.....	12
Figura 8. Arreglo de átomos en una estructura relacionada por macla.....	13
Figura 9. Ciclo térmico de un metal tratado térmicamente.....	14
Figura 10. Diagrama hierro-carbono mostrando las regiones de temperatura para varios tratamientos térmicos [19].....	17
Figura 11. Proceso difusivo del hidrógeno en los sólidos.....	25
Figura 12. Representación esquemática de defectos en metales y sitios de acumulación del hidrógeno.....	27
Figura 13. (a) Celda electroquímica y (b) probeta para determinar la concentración de hidrógeno.....	32
Figura 14. Proceso de descarga del hidrógeno bajo polarización anódica.....	33
Figura 15. Montaje experimental de un experimento de ERR.....	34
Figura 16. Representación de un proceso de colisión que toma lugar en la muestra mostrado en el montaje experimental	34
Figura 17. Probetas para ensayos de tracción.....	42
Figura 18. Probetas para ensayos de impacto.....	43
Figura 19. Microestructura del acero X60MCl a) en condición de llegada (X60MCl-MB), b) templado a 950 °C (X60MCl-C), c) temple no convencional a 1050 °C con 15 minutos de permanencia (X60MCl-NC15) y d) temple no convencional a 1050 °C con 30 minutos de permanencia (X60MCl-NC30).....	44
Figura 20. Microestructura del acero X60MCl-MB, mostrando la fase continua ferrita más colonias pequeñas de perlita con diferente morfología.....	45
Figura 21. Curvas potenciodinámicas del acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y con los diferentes tratamientos térmicos (X60MCl-C, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30) en solución NS4.....	46
Figura 22. Curvas potenciodinámicas del acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y con los diferentes tratamientos térmicos (X60MCl-C, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30) en solución CAMP.....	48
Figura 23. Espectros de Nyquist y la densidad de potencia espectral (DPE) del acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-C, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), a diferentes potenciales catódicos en solución NS4.....	50
Figura 24. Espectros de Nyquist y de densidad de potencia espectral (DPE) del acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-C, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30) a diferentes potenciales catódicos en solución CAM.....	51
Figura 25. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60MCl-MB en solución NS4..	52
Figura 26. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60MCl-C en solución NS4.....	52

Figura 27. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60MCl-NC30 en solución NS4	53
Figura 28. Curva de oxidación electroquímica del acero X60MCl-MB en solución CAMP	54
Figura 29. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60MCl-NC15 en solución CAM	54
Figura 30. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60 MCl-NC30 en solución CAMP	55
Figura 31. Concentración de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-C y X60MCl-NC30), en solución NS4	56
Figura 32. Concentración de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30) en solución CAMP	57
Figura 33. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-C y X60MCl-NC30,) en solución NS4.	59
Figura 34. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-C y X60MCl-NC30) en solución CAMP.	59
Figura 35. Concentración de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-C y X60MCl-NC30) en solución NS4	62
Figura 36. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB), en solución NS4	64
Figura 37. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero templado convencionalmente (X60MCl-C) en solución NS4	65
Figura 38. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC30) en solución NS4	65
Figura 39. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%REC) en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) en solución NS4	66
Figura 40. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%REC) en el acero templado convencionalmente (X60MCl-C) en solución NS4	67
Figura 41. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%REC) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC30) en solución NS4	67
Figura 42. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) en solución CAMP	68
Figura 43. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC15) en solución CAMP	69
Figura 44. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC30) en solución CAMP	69
Figura 45. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%DET) en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) en solución NS4	70
Figura 46. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC15) en solución CAMP	71
Figura 47. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC30) en solución CAMP	71
Figura 48. Cronoamperometría asociada a la absorción de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en la cara de la entrada en solución NS4	73

Figura 49. Cronoamperometría asociada a la absorción de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en la cara de la entrada en solución CAMP.....	74
Figura 50. Cronoamperometría asociada a la absorción de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en la cara de la salida en solución NS4.....	75
Figura 51. Cronoamperometría asociada a la absorción de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en la cara de la salida en solución CAMP.....	75
Figura 52. Parámetros característicos que pueden ser obtenidos de las curvas de permeación.	76
Figura 53. Comportamiento mecánico del acero en condición de llegada (X60MCl-MB), sometido a hidrogenación electroquímica a 48 hrs y 144 hrs en solución NS4.....	80
Figura 54. Comportamiento mecánico del acero en condición de llegada (X60MCl-MB), sometido a hidrogenación electroquímica a 48 hrs y 144 hrs en solución CAMP.....	80
Figura 55. Micrografías del acero X60MCl-MB-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en A) solución NS4 y B) solución CAMP.....	81
Figura 56. Comportamiento mecánico del acero templado convencionalmente (X60MCl-C), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución NS4.....	83
Figura 57. Comportamiento mecánico del acero templado convencionalmente (X60MCl-C), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución CAMP.....	83
Figura 58. Micrografías del acero X60MCl-C-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en G) solución NS4 y H) solución CAMP.....	84
Figura 59. Comportamiento mecánico del acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC15), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución NS4...	85
Figura 60. Comportamiento mecánico del acero templado convencionalmente (X60MCl-NC15), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución CAMP.	85
Figura 61. Micrografías del acero X60MCl-NC15-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en C) solución NS4 y D) solución CAMP.....	86
Figura 62. Comportamiento mecánico del acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC30), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución NS4....	87
Figura 63. Comportamiento mecánico del acero templado convencionalmente (X60MCl-NC30), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución CAMP.	87
Figura 64. Micrografías del acero X60MCl-NC30-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en E) solución NS4 y F) solución CAMP.....	88
Figura 65. Comportamiento de la energía de impacto Charpy en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-C, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en solución NS4.....	89
Figura 66. Comportamiento de la energía de impacto Charpy en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-C, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en solución CAMP.....	90
Figura 67. Micrografías de los aceros ensayados a 144 hrs de hidrogenación electroquímica, B) X60MCl-MB, E) X60MCl-NC30, F) X60MCl-C y V) X60MCl-NC15.....	91
Figura 68. Micrografías de los aceros ensayados a 192 hrs de hidrogenación electroquímica, BB) X60MCl-MB, EE) X60MCl-NC30, FF) X60MCl-C y VV) X60MCl-NC15.....	91

Índice de tablas

Tabla 1. Efecto de los elementos aleantes en el acero [5].....	8
Tabla 2. Energías de enlace del hidrógeno en varios defectos compilado [92].....	28
Tabla 3. Clasificación de los daños por hidrógeno [37].....	30
Tabla 4. Composición química del acero X60MC1-MB (% en peso).....	38
Tabla 5. Composición química de la solución NS4 (g/L), [11].....	39
Tabla 6. Composición química de la solución CAMP (g/L)	39
Tabla 7. Dimensiones de las probetas para tensión de acuerdo a [48].....	42
Tabla 8. Dimensiones de las probetas para los ensayos de impacto.....	43
Tabla 9. Parámetros asociados con las curvas de permeación de hidrógeno de los aceros ensayados en solución CAMP.....	77
Tabla 10. Parámetros asociados con las curvas de permeación de hidrógeno de los aceros ensayados en solución NS4.....	78

Resumen

Muestras de acero API 5L X60, en condición de llegada se sometieron a caracterización metalográfica la cual indicó una microestructura constituida por ferrita y perlita. Se aplicaron tres tratamientos térmicos a diferentes muestras del acero. El primero consistió en un temple convencional con austenización a 950 °C por 30 minutos seguido de temple en agua. Los otros dos tratamientos térmicos se consideran de temple no convencional debido a que consistieron en austenización a 1050 °C por 30 y 15 minutos, seguido de temple en agua. El resultado inmediato y esperado de los tratamientos térmicos fue un cambio en la microestructura y un aumento en las propiedades mecánicas determinadas por ensayos de tensión. La aplicación del temple no convencional se debe a que estudios anteriores mostraron un efecto benéfico en el comportamiento mecánico, electroquímico y de absorción de hidrógeno en este tipo de acero. El efecto del temple sobre la tenacidad de fractura fue evaluado por ensayos de impacto Charpy, los cuales mostraron que las muestras templadas disminuyeron considerablemente la energía absorbida con respecto a las muestras de acero en condición de llegada. La susceptibilidad a la absorción al hidrógeno atómico por muestras de acero API 5L X60 en las tres condiciones metalúrgicas estudiadas, condición de llegada, temple convencional y temple no-convencional se evaluó utilizando métodos electroquímicos de hidrogenación y oxidación en dos electrolitos con composición química diferente. Se utilizó una solución que simula suelo boscoso con pH neutro, la solución estándar NS4 y una solución que simula el suelo característico del estado de Campeche (CAMP), con un pH ligeramente alcalino. La absorción de hidrógeno atómico es un parámetro muy importante en aplicaciones prácticas para estos aceros, porque permite evaluar su susceptibilidad al daño por hidrógeno a través de la cara externa de tuberías enterradas. La agresividad de las dos soluciones que simulan suelo, NS4 y CAMP se determinó a través de mediciones de potencial (V) vs tiempo (seg), polarización potenciodinámica, espectroscopía de impedancia electroquímica y de ruido electroquímico. Esto permitió determinar la condición termodinámica de estado estacionario de muestras de acero en las diferentes condiciones metalúrgicas y el comportamiento electroquímico de las muestras, así como la velocidad de corrosión del acero con diferente condición metalúrgica.

En los dos electrolitos utilizados NS4 y CAMP, las muestras de acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y las muestras con tratamiento de temple no convencional con austenización por 30 minutos (X60MCI-NC30) tienen una velocidad de corrosión muy similar y menor que las muestras de acero con temple convencional (X60MCI-C) y las de acero sometido a temple no convencional con austenización por 15 minutos (X60MCI-NC15).

La susceptibilidad a la absorción de hidrógeno se determinó por el método de oxidación electroquímica y por método de espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS) y análisis por detección de retrocesos elásticos (ERDA por sus siglas en inglés). El acero X60MCI-NC30 absorbió una menor cantidad de hidrógeno en los dos electrolitos utilizados, comparado con los aceros con otra condición metalúrgica. Un análisis de recurrencia y de porcentaje de determinismo mediante el análisis de series de tiempo de ruido electroquímico con gráficos recursivos, indicó determinar el porcentaje de determinismo (%DET) y recurrencia (%REC). El %DET es el porcentaje de puntos deterministas generados cerca de la línea diagonal (conjunto de puntos recurrentes) y el %REC nos permite identificar más puntos recurrentes asociados a señales de dinámica periódica.

Por último, se determinó la influencia del hidrógeno absorbido en las propiedades mecánicas de los aceros mediante los ensayos de tensión y de impacto. Los resultados indican una disminución de la resistencia a la tensión y ductilidad, además de valores menores de energía absorbida para el ensayo de impacto Charpy.

Palabras clave: Corrosión, Difusión, Electroquímica, solución de suelo, tratamiento térmico

Abstract

The X60 steel as-received condition was characterized microstructural, it is consisted of ferrite and perlite. Subsequently, three thermal treatments were carried out, the first consisting of austenitizing at 950 ° C for 30 minutes and then quenching in water (X60MCI-C). The other two heat treatment consisted in austenitizing at 1050 ° C for 30 and 15 minutes, to immediately temper in water. The immediate result of the heat treatments was a change in the microstructure and an increase in the mechanical properties determined by tension tests. The change in fracture toughness was evaluated by the Charpy test, and in general the absorbed energy of all the steels decreased considerably with respect to the steel as-received condition. Susceptibility to atomic hydrogen absorption is a very important parameter in practical applications for these steels, two soil solutions were evaluated: a standard NS4 solution that is frequently used by researchers to assess susceptibility to hydrogen damage, but this has the problematic that it is a non-representative soil solution of a specific environmental to be evaluated. For this, a soil solution characteristic of the state of Campeche was reconstituted, this could indicate a more representative susceptibility to hydrogen absorption than that which would be obtained with the NS4 standard solution. A necessary and very important step in the characterization of the two solutions analyzed is to determine the level of aggressiveness of the soil solutions for each one of the steels tested, for which potential (V) vs. time (sec) analyzes were performed, and thus determining the thermodynamic susceptibility of the steels in the NS4 and CAMP soil solutions. Potentiodynamic tests were also carried out to determine the corrosion rate of each of the steels tested. In the two solutions tested NS4 and CAMP, the X60MCI-MB and X60MCI-NC30 steels have a very similar and lower corrosion rate than the X60MCI-C and X60MCI-NC15 steels, which gives us the guideline to further characterize the susceptibility to hydrogen absorption from these two steels. Susceptibility to hydrogen absorption was determined by the electrochemical oxidation method and by the elastic recoil detection analysis method (ERDA), X60MCI-NC30 steel tends to absorb a smaller amount of hydrogen in the two solutions analyzed, compared to the other steels.

A recurrence analysis using recurrence plot, allows us to determine the percentage of determinism (% DET) and recurrence (% REC). The% DET is the percentage of deterministic points generated near the diagonal line (set of recurring points) and the% REC allows us to identify more recurring points associated with periodic dynamics signals.

Finally, the influence of absorbed hydrogen on the mechanical properties of steels was determined by means of tension strength and impact tests. The results indicate a decrease in tensile strength and ductility, in addition to lower values of absorbed energy for the Charpy impact test.

Keywords: Corrosion, Diffusion, Electrochemistry, Heat Treatment y Soil solution



Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1- Introducción

El crecimiento demográfico del mundo requiere una mayor demanda en la generación de energía para subsanar las necesidades básicas de la población, e2sto trae como consecuencia un aumento en la infraestructura de todas las industrias. El costo económico debido a la pérdida de infraestructura en los países está cerca del 3% del producto interno bruto (PIB),[1], esto se podría evitar o minimizar con un conocimiento más profundo de los procesos y mecanismos que causan la pérdida de las propiedades mecánicas de los materiales.

La principal fuente de energía en la actualidad son los combustibles fósiles, su transporte y distribución en la mayoría de los países se da a través de sistemas de ductos, estos tienen un tiempo de vida útil dependiendo del tipo de combustible transportado y el medioambiente que lo rodea. El efecto del hidrógeno en los materiales ha sido estudiado para entender las consecuencias que trae consigo la interacción hidrógeno-metal. El hidrógeno tiene la característica de ser muy pequeño y tener una alta movilidad, lo que facilita su adsorción-absorción y la consecuente difusión a través del metal, sus efectos se manifiestan en diferentes formas entre los que están: fragilización por hidrógeno, agrietamiento, formación de ampollas, etc.

En la sonda de Campeche se encuentra uno de los principales yacimientos petrolíferos de México, por lo tanto cuenta con una gran infraestructura susceptible a los efectos que trae consigo la adsorción de hidrógeno, existen varios factores que hacen crítica la situación de los sistemas de transporte, uno de ellos es la variabilidad de suelos por los que se extiende esta red de tuberías, estos van desde pantanosos (pH ácido), hasta suelo alcalino (pH básico), esto trae como consecuencia una mayor dificultad en el estudio y análisis de las variables que intervienen en la pérdida de las propiedades mecánicas. Los efectos de la adsorción del hidrógeno y su consecuente difusión a través del metal se evitarían si los sistemas de protección catódica fueran idóneos, lo que no ocurre en la realidad.



Estos pueden no suministrar la densidad de corriente necesaria para proteger al metal (protección catódica deficiente) o suministrar la corriente que en teoría debería proteger al metal (protección catódica eficiente), pero aun en los dos casos anteriores se da la generación de hidrógeno atómico, ya sea por la formación directa en suelos o por la reducción del agua en los suelos básicos.

En México, se han realizado estudios diversos sobre absorción de hidrógeno con ensayos como el propuesto por Devanathan-Starchurski para la permeación de hidrógeno tanto en aleaciones ferrosas como no ferrosas pero hay pocos estudios del efecto de la adsorción de hidrógeno por la cara externa en los aceros que se utilizan para el transporte de combustibles fósiles, el Centro de investigación en corrosión (CICORR) e Instituto de Investigación en Metalurgia y Ciencia de los Materiales (IIMM), son dos de las instituciones que generan conocimiento en esta línea de investigación.



1.2.-Justificación

La selección del tipo de acero idóneo para el transporte de los hidrocarburos depende de las condiciones presentes en el medio, pero guardan ciertas condiciones de resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas óptimas para el medio ambiente al que van a estar sometidos, aunque la gran variedad de ambientes dificulta su protección y cuidado. Los aceros API 5L X60 y X65, son usados normalmente en el transporte de petróleo y sus derivados. Existen mejores aleaciones, pero la principal razón para no usarlos es la económica.

En los sistemas de ductos para distribución de hidrocarburos las propiedades mecánicas se consideran invariables y la susceptibilidad a la corrosión se contrarresta con recubrimientos, inhibidores y sistemas de protección catódica. Normalmente los sistemas de ductos se encuentran en el subsuelo sometido a una gran variedad de agentes agresivos, esto es por la gran cantidad de factores presentes en los suelos por los que atraviesan los sistemas de ductos (pH, humedad, oxígeno, microorganismos, etc.). Uno de los problemas presentes en la interacción suelo-metal es la formación, adsorción y la consecuente difusión del hidrógeno a través del metal.

En la literatura existen estudios sobre la degradación por corrosión y daño por hidrógeno de tuberías de acero al carbono considerando la cara interna de la estructura que forma una frontera o entercara metal-medio agresivo, pero existe poca información sobre la interface metal-suelo, además estos se centran en soluciones que simulan suelo con pH neutro, lo que no representa las condiciones naturales a los que se encuentran sometidos los sistemas de distribución de hidrocarburos en la región sureste de México. Otra variable que muchos investigadores dejan de lado es la concentración de oxígeno presente en las condiciones reales de operación, existen pocas investigaciones que analicen la influencia de los pHs (neutro y básico), y la presencia de distintas concentraciones de oxígeno.

La adsorción de hidrógeno en sistemas de ductos que transportan hidrocarburos es un problema que se presenta en la mayoría si no es que en todos los lugares donde se encuentran ubicados estos sistemas.



Aunque la influencia de los esfuerzos en la adsorción de hidrógeno en los aceros usados para el transporte de hidrocarburos se ha estudiado ampliamente en otros países, en México existe poca información relacionada al tema.

El acelerado proceso de hidrogenación de la cara externa de tuberías inducido por la protección catódica no se ha planteado con anterioridad. Esto hace muy importante la generación de conocimiento que incremente el entendimiento del efecto de los distintos esfuerzos a los que pueden estar sometidos los aceros bajo el subsuelo.

En el presente proyecto se aborda una nueva línea de investigación que permite determinar el efecto de tratamientos térmicos no convencionales en aceros al carbono con contenido bajo de Nb y del pH en la hidrogenación del acero tipo API 5L X60, en soluciones sin influencia del oxígeno bajo condiciones de baja polarización.



1.3.-Objetivo general

Determinar el efecto del tratamiento de temple no convencional en el comportamiento electroquímico, la susceptibilidad a la absorción de hidrógeno y los efectos del hidrógeno absorbido en el comportamiento mecánico del acero API 5L X60 sometido a polarización catódica de baja intensidad en solución electrolítica que simula suelo característico del estado de Campeche.

1.3.1.-Objetivos específicos

- Determinar las especies químicas principales y el pH característico del suelo calizo del estado de Campeche a partir de una revisión de la literatura, para formular la composición química de la solución que simule suelo calizo que se usara en los ensayos de comportamiento electroquímico y de hidrogenación.
- Establecer el efecto de la composición y pH de las soluciones de suelo calizo y solución estándar NS4 sobre la hidrogenación del acero API 5L X60 sometido a polarización catódica de baja intensidad.
- Determinar el efecto del temple no convencional aplicado al acero API 5L X60 sobre el proceso de absorción y concentración sub-superficial del hidrógeno.
- Determinar el efecto de la pre-hidrogenación en suelo estándar simulado con solución NS4 y en suelo calizo simulado con solución alcalina sobre la resistencia a la tracción en muestras de acero API 5L X60.
- Determinar la profundidad real de penetración de hidrógeno absorbido en muestras de acero con tratamiento de temple convencional, temple no-convencional y en condición de llegada para definir el volumen efectivo real para calcular la concentración sub-superficial del hidrógeno mediante la Técnica de Retrodispersión Elástica de Partículas (REP).



1.4.-Hipótesis

La absorción de hidrógeno en acero API 5L X60 sometido a polarización catódica de baja intensidad induce una concentración crítica de hidrógeno a una profundidad específica por la cara externa que reduce la tenacidad de fractura del acero aun en medios ligeramente corrosivos facilitando la iniciación y crecimiento de grietas. El temple no convencional del acero API X60 promueve el transporte del hidrógeno en el acero incrementando la cantidad de trampas reversibles e hidrógeno atrapado en estas, lo que reduce el efecto nocivo del hidrógeno en la tenacidad de fractura del acero.



Capítulo II. MARCO TEÓRICO Y REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1.- Aleaciones de acero

En la actualidad existen gran disponibilidad de metales, aleaciones, superaleaciones, materiales compuestos e incluso a través de los avances científicos y tecnológicos es posible diseñar materiales para aplicaciones específicas y maximizar la eficiencia en las actividades industriales. El gran problema que siempre ha existido y por el cual los aceros se siguen usando en actividades industriales es el costo/beneficio, su versatilidad en sus distintas aplicaciones es invaluable. Su alta resistencia y buena tenacidad son propiedades mecánicas imprescindibles en la industria automotriz y petrolera. El acero al carbono se clasifica como acero de bajo carbono, acero de medio carbono o acero de alto carbono [2]. En la Figura 1, se muestra un esquema de la clasificación de los distintos tipos de aceros.

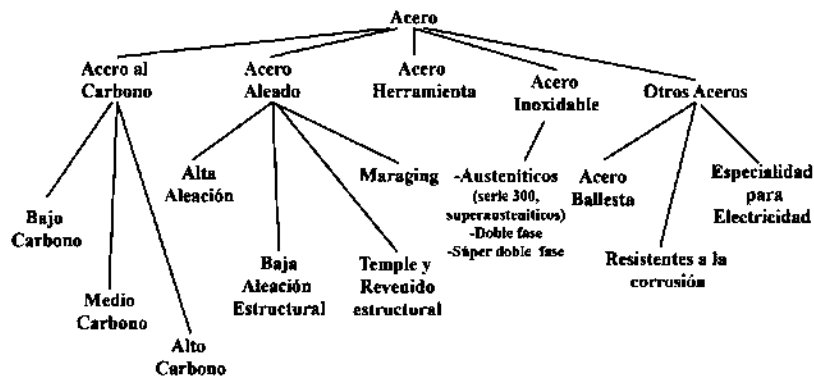


Figura 1. Clasificación de los aceros[2].

Las aleaciones hierro-carbono (Fe-C), se denominan acero con respecto a la cantidad de carbono presente en la aleación Granados [3, 4], nos indica: a) Hierros: contenido de carbono muy bajo, b) Aceros: contenido de carbono de 0.1 % a 1.5% hasta un máximo de 2%, c) Fundiciones: contenido de carbono de 2.0% a 4.5%. Los aceros de alta resistencia baja aleación (HSLA, por sus siglas en ingles), son un grupo de aceros de bajo carbono que utilizan pequeñas cantidades de elementos aleantes para obtener resistencias de fluencia mayores que 275 MPa, en condiciones de laminado y normalizado. Estos aceros tienen buenas propiedades mecánicas y algunas veces mejoran la resistencia a la corrosión que los aceros al carbono laminados.



Por lo tanto, debido a la alta resistencia mecánica de los aceros HSLA pueden ser obtenidos a contenidos de carbono bajos, la soldabilidad de muchos aceros HSLA es comparable al mejor acero de bajo carbono. [4].

Los diferentes elementos microaleantes contribuyen a la mejora de las propiedades mecánicas y a la disminución a la susceptibilidad de la corrosión. En la Tabla 1, se describen los principales elementos microaleantes en el acero y sus funciones.

Tabla 1. Efecto de los elementos aleantes en el acero [5].

Elemento de aleación	Función
Manganeso	Usado en aceros al carbono y aleados. Se combina con azufre para formar sulfuro de manganeso (MnS). Proporciona endurecimiento sustitucional. El Mn contribuye a la templabilidad, especialmente en cantidades mayores a 0.8% en wt%.
Níquel	Proporciona endurecimiento sustitucional. Fuerte estabilizador de la austenita y formador básico del acero austenítico inoxidable. Mejora la tenacidad en aceros de baja aleación.
Molibdeno	Muy potente endurecedor sustitucional. Formador de carburos para una buena resistencia al desgaste. Disminuye la fragilidad de los carburos en el revenido. Su adición minimiza la fragilización por revenido. Aumenta la resistencia a la fluencia en aceros de baja aleación a temperaturas elevadas.
Cromo	Endurecedor sustitucional. Forma carburos para una buena resistencia al desgaste. Retarda la fragilización durante el revenido. Aumenta la resistencia a la corrosión y forma la base para los aceros inoxidables.
Silicio	El propósito primario es un desoxidante. Estabiliza la ferrita. Retarda la formación de cementita durante el revenido.
Cobre	Cobre es añadido al acero para la resistencia a la corrosión atmosférica y a altos niveles para endurecimiento por precipitación
Aluminio	Desoxidador que remueve oxígeno y reduce la porosidad en fundiciones. Forma precipitados de AlN que proporcionan optima textura cristalográfica en aceros marcados profundamente.
Tungsteno	Usado principalmente en aceros grado herramienta de alta velocidad donde forma duros y resistentes carburos
Vanadio	Forma carburos de VC y VN. Usado en aceros grado herramienta para resistencia al desgaste. Aceros de baja aleación y alta resistencia son endurecidos por la precipitación de carburos de Vanadio.
Titanio	Forma precipitados de TiC y TiN. Ayuda a refinar la estructura de grano. Estabiliza carburos en aceros inoxidables
Niobio	Forma endurecimiento por precipitación en aceros HSLA. Estabilizador de carburos en aceros inoxidables.



Boro	El Boro favorece la templabilidad en el acero. Solo el 0.003 wt% B proporciona templabilidad en los aceros de baja aleación.
Calcio	Usado para enlazar sulfuro con partículas de sulfuro de calcio que no se expande en laminación en caliente, Elimina la anisotropía
Plomo y Selenio	Añade mejoras en manejabilidad para proporcionar lubricidad y capacidad de rompimiento

En las aleaciones Fe-C, existe presencia de distintos elementos que le confieren ciertas propiedades como resistencia a la corrosión, manejabilidad, templabilidad, reducción de la fragilidad, etc., estos elementos se denominan aleantes y algunos son: Boro (B), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Manganeso (Mn), Molibdeno (Mo), etc.

Respecto a estos efectos se ha encontrado investigadores como S. U., Kou, et al., estudiaron los efectos de elementos aleantes (Cu-Ni, Mo y Ti), en aceros X52, X65 y X70 por ensayos de corrosión bajo tensión, permeación de hidrógeno, nucleación y crecimiento de grietas. Sus resultados indican que en el acero X52, la presencia de Cu-Ni incrementa los valores de dureza de la matriz del acero aumentando la formación de componentes bainíticos en la microestructura e incrementando el flujo de permeación de hidrógeno a través de la matriz del acero.

En el acero X65, el Mo afecta de manera negativa incrementando el flujo de permeación de hidrógeno por inducción de picaduras en la película formada en la superficie del acero, también incrementa el flujo de permeación de hidrógeno debido a la disminución en el número de precipitados por la formación de una matriz bainítica [6, 7]. También, P. C., Sant'anna et al., evaluaron las propiedades mecánicas del acero API 5L X65, con presencia de elementos microaleantes tales como el Ti y Nb, por medio de tratamiento térmico intercrítico y sus resultados indican que a la alta velocidad de enfriamiento incrementan la fracción de volumen en martensita y el valor de resistencia, pero reduce la elongación y la tenacidad a la fractura [7].

Por su naturaleza las aleaciones Fe-C, no son termodinámicamente estables en presencia de agua y son propensos al fenómeno de corrosión en medios acuosos o en atmósferas húmedas. Se debe destacar que existen otras clasificaciones de las aleaciones Fe-C, pero el presente trabajo de investigación se enfoca a aceros grado API (Instituto Americano del Petróleo, por sus siglas en inglés), específicamente a 5L X60.



2.2.- Imperfecciones microestructurales en los aceros

Es conveniente clasificar los defectos de la red cristalina conforme a una característica geométrica pura-su dimensionalidad, es decir, el número de dimensiones en la cual la perturbación cualitativa de la estructura ideal (la ausencia o disposición anómala de átomos vecinos) se extiende a distancias macroscópicas [8]. Como se ilustra en la Figura 2.

Clasificación de los defectos en la red cristalina	
1-. Defectos de dimensión cero (Puntuales)	• Son sitios vacantes de la red, átomos intersticiales, átomos en sitios de red de una subred vecina, átomos impuros en varias posiciones, etc.
2-. Defectos de dimensión uno (Lineales)	• Son cadenas de defectos puntuales o dislocaciones, perturban la sucesión regular de planos atómicos.
3-. Defectos de dos dimensiones (Superficie)	• Superficie cristalina, fallas de apilamiento, límites de grano o macla, límites de fase, etc.
4-. Defectos de tres dimensiones (Volumen)	• Poros, inclusiones, precipitaciones y formaciones macroscópicas similares

Figura 2. Clasificación de los defectos en la red cristalina. [8].

Los defectos puntuales son defectos de red de dimensión cero, es decir no poseen estructura de red en dimensión alguna, son átomos contaminantes (impuros) en un metal puro, vacancias (sitio atómico en la red vacío que normalmente está ocupado), y auto-intersticiales (átomo de un cristal que se ubicó en un sitio intersticial que bajo circunstancias comunes no está ocupado), [9, 10].

En la Figura 3, se ilustra dos defectos del tipo cero un auto intersticio y una vacancia.

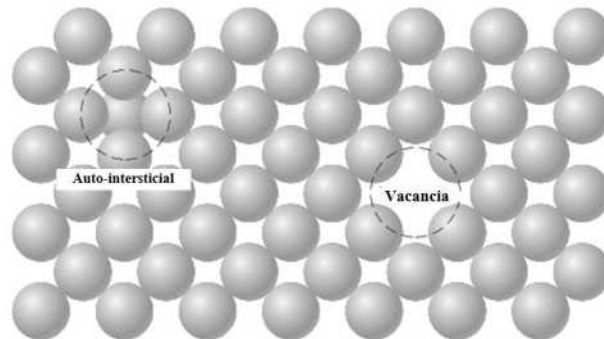


Figura 3. Representación en dos dimensiones de una vacancia y un auto-intersticial [10].



Las dislocaciones son defectos de una dimensión o lineales que son caracterizadas por el vector de Burges. Si el vector de Burges y la orientación de la línea de dislocación son conocidos, la dislocación está completamente descrita.

Este vector tiene importantes propiedades que influyen en el comportamiento mecánico de los metales, y que diferencian a un tipo de dislocación de otro. J. Friedel,, especifica que existen dos casos especiales de dislocaciones los cuales son [11]:

Dislocación de borde: el vector de Burges es perpendicular a la línea de dislocación, este caso es representado en la Figura 4a, si todos los planos atómicos son paralelos al plano de la figura son idénticos. La línea L de la dislocación es perpendicular al plano de la Figura 4, la cual contiene al vector de Burgers BA. Una dislocación de borde se mueve (en su plano de deslizamiento), en la dirección del vector de Burges (dirección de deslizamiento). Bajo un sentido $\vec{\tau}$, esfuerzo de corte-deformación una dislocación positiva \perp se mueve a la derecha, una negativa \perp a la izquierda [12].

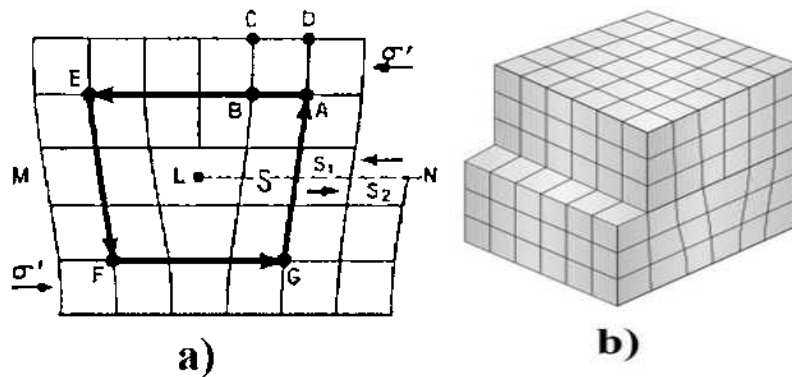
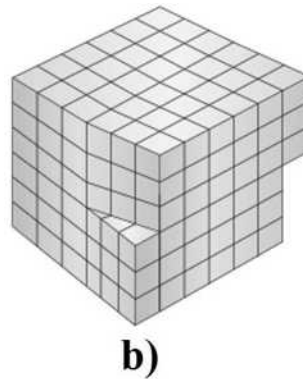


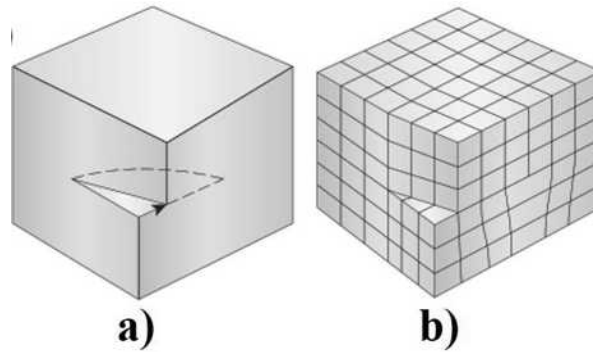
Figura 4. Dislocación de borde a) Esquema de una Dislocación de Borde[11] y b) representación de una dislocación de borde.

Dislocación de tornillo: El vector de Burges es paralelo a la línea de dislocación. Puede ser producido por un corte de los rebordes del corte paralelo a la línea de dislocación. Figura 5. Los planos atómicos perpendiculares al eje del cilindro son transformados dentro de un tornillo se enrollan en una forma continua alrededor del eje L. Por otra parte, en la Figura 6 se ilustra una combinación de dos dislocaciones una de borde y una de tornillo.



b)

Figura 5. Dislocación de tornillo: a) Esquema de una dislocación de tornillo[11] y b) representación de una dislocación de tornillo.



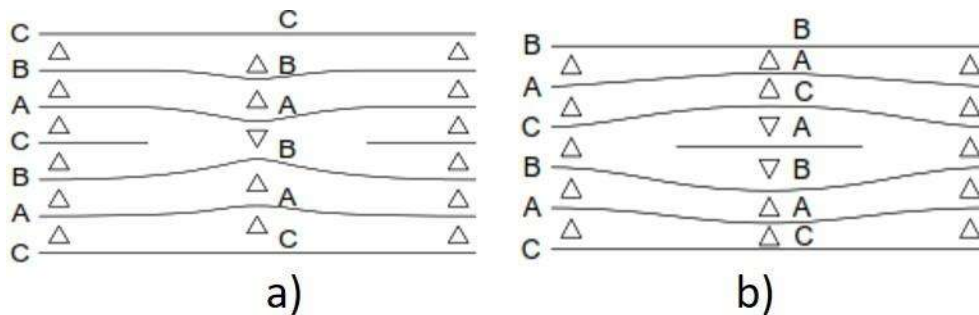
a)

b)

Figura 6. Esquema de una combinación de dislocación de borde y tornillo, donde la flecha indica el vector de Burges [13]

Los defectos de dos dimensiones son principalmente [14].

- **Fallas de apilamiento:** es un defecto planar, región local en el cristal donde la secuencia regular de apilamiento es interrumpida, como se muestra en las Figuras 7a y 7b.



a)

b)

Figura 7. Fallas de apilamiento



- **Límites de macla:** En el caso más simple, esto resulta en los átomos del cristal original ('parent') y aquellos del cristal producto ('macla') siendo una imagen espejo de cada uno de los otros por reflexión en una composición plano, como se muestra en la Figura 8.

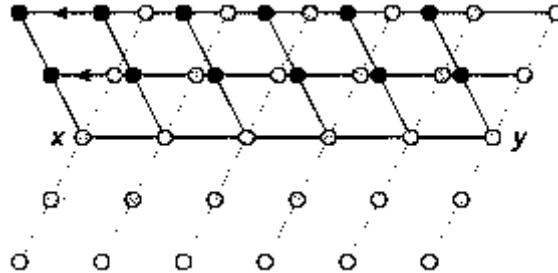


Figura 8. Arreglo de átomos en una estructura relacionada por macla.

- **Límites de grano:** Los sólidos cristalinos consisten de un gran número de granos orientados aleatoriamente y separados por límites de grano. Cada grano es un cristal y contiene los defectos ya descritos (Vacancia, dislocaciones, fallas de apilamiento, maclas, límites de grano y fase).
- **Defectos de tres dimensiones:** Defectos cristalinos como precipitados, espacios vacíos y burbujas pueden presentarse bajo ciertas circunstancias y tienen importantes efectos sobre las propiedades de sólidos cristalinos. Como un ejemplo, se podrá ver la interacción de dislocaciones con los precipitados juegan un papel vital en el desarrollo de aleaciones de alta resistencia.

2.3-. Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos son de gran importancia industrial, debido a que permiten modificar la microestructura de los metales, cambiando sus propiedades mecánicas. En función de las necesidades o requerimientos de trabajo, serán las propiedades mecánicas que se busquen obtener con algún tratamiento térmico [15, 16]

Un tratamiento térmico básicamente es un conjunto de operaciones de calentamiento y enfriamiento, bajo condiciones de temperatura controlada, tiempo de permanencia, velocidad y presión de los metales o aleaciones en estado sólido. Consiste fundamentalmente de tres etapas: 1) calentamiento, 2) tiempo de permanencia y 3) enfriamiento, ver Figura 9.

Velocidad de calentamiento

Esta etapa es muy importante debido a que, si la velocidad de calentamiento es muy alta, la pieza puede fracturarse por causa de la generación gradientes térmicos. Los gradientes



térmicos serán mayores cuando las piezas tengan una geometría irregular y presenten secciones de diferentes dimensiones, pues serán calentadas a diferentes velocidades.

Para evitar el agrietamiento en piezas irregulares, se requiere de un precalentamiento a temperaturas inferiores a AC_1 o bien aplicando velocidades de calentamiento bajas. En el caso de piezas regulares se podrá prescindir del precalentamiento y las velocidades de calentamiento se podrán aumentar.

La velocidad de calentamiento no depende únicamente de la forma y dimensiones de la pieza, existen otros factores tales como, capacidad del horno y grado de empacamiento, las cuales deben tomarse en cuenta.

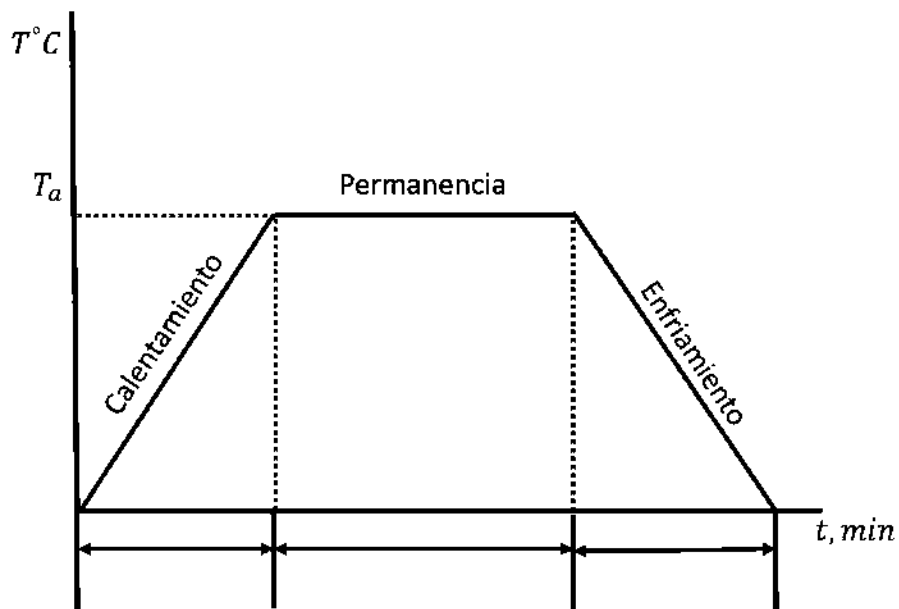


Figura 9. Ciclo térmico de un metal tratado térmicamente

Permanencia

Para cada grado de acero existen rangos de temperatura, donde deben ser calentados, dependiendo de las características deseadas.

Esta etapa puede subdividirse en dos partes, la temperatura y el tiempo. Generalmente la mayoría de los tratamientos térmicos requieren que la temperatura sea mayor a la línea de transformación (AC_3), con esto el material será totalmente austenítico. Sin embargo, se deberá tener cuidado pues la temperatura más adecuada será aquella que produzca austenita de grano



fino y con suficiente cantidad de carburos no disueltos. Si la T_a es demasiado alta los carburos se disolverán y el grano crecerá exageradamente. Y si no es suficientemente alta existirá una cantidad de fases de baja temperatura que no transformará en austenita y el resultado del tratamiento será incorrecto.

La importancia del tiempo de permanencia a una temperatura dada, se debe a que todo el material alcance las mismas condiciones. Una regla empírica para asegurar dicha condición ha sido por mucho tiempo el usar tiempos de permanencia de una hora por pulgada de sección [15, 16].

Una vez que se alcanza la temperatura adecuada el tiempo que debe permanecer depende de los carburos disueltos que se deseen. Debido a que la cantidad de carburos varía de acero a acero el tiempo variará también.

Enfriamiento

En esta etapa se definen las características finales del material tratado, por lo tanto, determina los diferentes tratamientos térmicos.

Cuando el enfriamiento es lento, por ejemplo, en el horno, el tratamiento se llama recocido, si la velocidad de enfriamiento es alta, como en agua, el tratamiento se denomina temple y a velocidades intermedias, por ejemplo, en aire, se conoce como normalizado.

Los tratamientos térmicos tienen la finalidad de facilitar el proceso de manufactura, mejorar las propiedades mecánicas y microestructurales de los aceros. H. Chandler define al tratamiento térmico como el calentamiento y enfriamiento de un metal sólido o aleación en tal forma como para obtener condiciones deseadas o propiedades. Las razones para el tratamiento térmico son [17, 18].

- Remoción de esfuerzos,
- Refinar la estructura de grano del acero usado en una parte
- Añadir resistencia al desgaste a la superficie de una parte por incremento de su dureza, y al mismo tiempo, incrementar su resistencia al impacto manteniendo un núcleo suave y dúctil
- Lograr las propiedades idóneas con un acero más económico, haciendo posible reemplazar un acero más caro y reducir los costos en una aplicación dada.



- Incrementa la tenacidad proporcionando una combinación de alta resistencia a la tensión y buena ductilidad para aumentar la resistencia al impacto.
- Mejorar las propiedades de corte de los aceros grado herramienta.
- Mejorar las propiedades eléctricas
- Cambiar o modificar las propiedades mecánicas

Los tratamientos térmicos más comunes son: Normalizado, recocido, relevado de esfuerzos, endurecimiento superficial, temple, revenido, tratamientos enfrió/criogénicos y tratamientos

térmicos con atmosfera controlada. En la Figura 9, se muestran las regiones de temperatura para varios tratamientos térmicos.

2.3.1 Tratamiento térmico de recocido

Es el tratamiento térmico en el cual el acero es calentado justo arriba de la temperatura AC3 para aceros al carbono medio y bajo y justamente arriba de la temperatura AC1 para aceros hipereutectoides y enfriados lentamente en hornos después de que el calentamiento haya cesado. El lento enfriamiento de un tratamiento térmico de recocido causa la transformación de la austenita a ferrita y perlita cercano a las temperaturas AC3 y AC1, respectivamente, y asegura que el grano grueso equiaxiado de ferrita y perlita con un espaciamiento interlaminar grueso podrá producir una microestructura altamente dúctil y de resistencia moderada.

George Krauss [17, 18], Analiza los diferentes tratamientos térmicos y los define como sigue:

2.3.2 Tratamiento térmico de normalizado

Es generado por austenización y enfriamiento en aire para producir una uniforme y fina microestructura ferrita/perlita en el acero. La más alta temperatura de austenización aplicada durante la normalización con aquella aplicada durante el recocido asegura que la mayoría de carburos sean disueltos y más rápido enfriamiento produce granos finos de ferrita y perlita con finos espaciamientos interplanares que los generados por el recocido. La microestructura fina de un acero normalizado, genera mayor dureza y resistencia mecánica, y baja ductilidad, que los aceros normalizados.

En la Figura 10, se muestra el diagrama de equilibrio Fe-C con las zonas de los tratamientos térmicos de varios aceros.

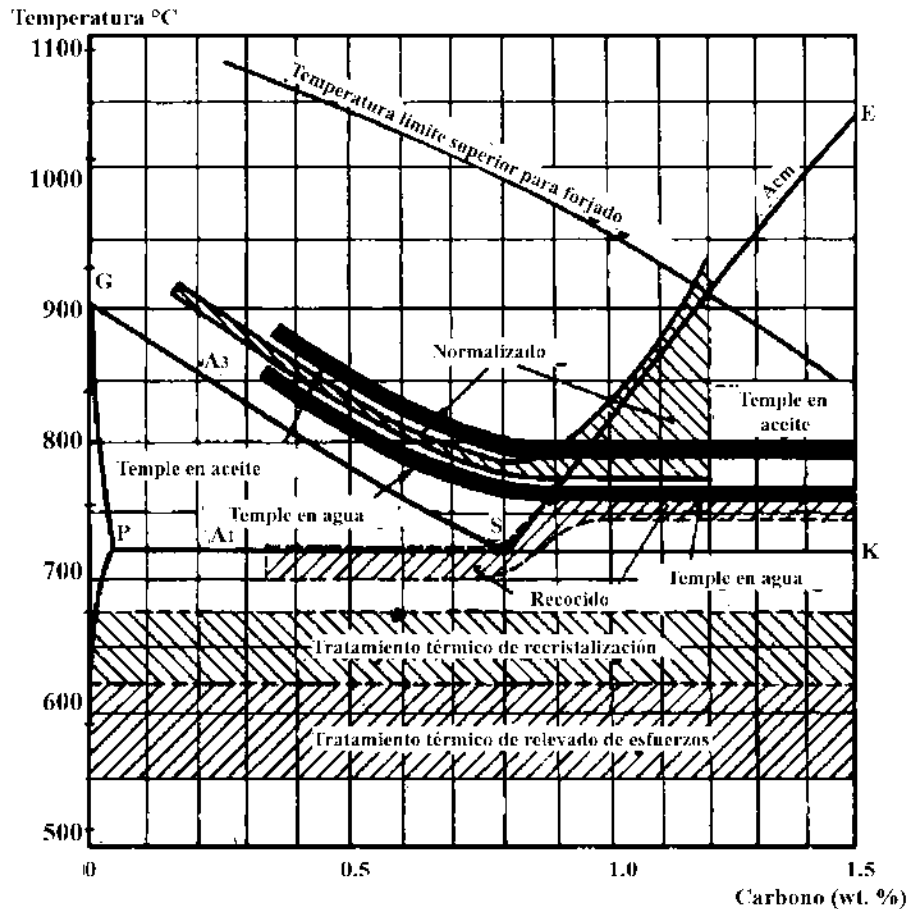


Figura 10. Diagrama hierro-carbono mostrando las regiones de temperatura para varios tratamientos térmicos [19].

2.3.3 Tratamiento térmico de relevado de esfuerzos

El relevado de esfuerzos se da bajo la temperatura de transformación AC1, con el subsecuente enfriamiento lento, el objetivo es reducir los esfuerzos residuales internos en una pieza de trabajo sin cambiar la microestructura y propiedades mecánicas, los esfuerzos residuales pueden ser causados por:

- Factores térmicos (por ejemplo, esfuerzo térmico causado por gradientes de temperatura dentro de la pieza de trabajo durante el calentamiento o enfriamiento).
- Factores mecánicos (por ejemplo, trabajo en frío)
- Factores mecánicos (por ejemplo, transformación de la microestructura)



Los esfuerzos residuales son usualmente causados por la existencia simultánea de esfuerzos térmico y transformaciones sólido-líquido (por ejemplo, durante la solidificación del metal líquido, conformado en caliente, templado o soldadura).

El estrés térmico es siempre directamente proporcional al gradiente de temperatura existente, que además depende en el tamaño de la sección transversal y en la velocidad de calentamiento o enfriamiento.

2.3.4 Tratamiento térmico de endurecimiento superficial

Este tratamiento térmico imparte una dura, resistencia al desgaste superficial, mientras se mantiene suave y el interior resistente a la fractura debido al impacto. La dureza superficial de la parte es referida como el caso su suavidad interior (núcleo). Carburización es añadir carbono a la superficie de aceros de baja aleación en rangos de temperatura desde 850 a 950 °C. A estas temperaturas la austenita tiene una alta solubilidad para el carbono. El acero carburizado para el caso del endurecimiento usualmente tiene contenidos de carbono de aproximadamente 0.2%. Otros métodos de endurecimiento en aceros de bajo carbono incluyen nitrocarburización ferrítica y carbonitruración.

2.3.5 Tratamiento térmico de revenido

En este proceso, un acero es endurecido previamente o después calentado a una temperatura baja, la temperatura crítica y enfriamiento a una velocidad adecuada, principalmente incrementa la ductilidad y tenacidad, pero también incrementa el tamaño de grano de la matriz. El acero es revenido por recalentamiento después de endurecer a un valor específico de propiedades mecánicas y releva los esfuerzos del temple y asegura estabilidad dimensional. La mayoría de los aceros son calentados a una temperatura de 205 a 595 °C y mantenidos a la temperatura para una hora o más. Temperaturas más altas incrementan la tenacidad y resistencia al impacto, pero reducciones en dureza y resistencia son intercambiados.

2.3.6 Tratamiento térmico de enfriamiento criogénico

El tratamiento térmico de enfriamiento puede ser usado para aumentar la transformación de austenita a martensita en el caso del temple y mejora el relevado de esfuerzos de coladas y partes de maquinaria. Identificaciones prácticas -84 °C como la temperatura de tratamiento térmico óptimo. Por comparación, un tratamiento criogénico a una temperatura alrededor de -190 °C, mejora ciertas propiedades más allá de la capacidad del tratamiento térmico en frío.



2.3.7 Tratamiento térmico en atmosfera controlada

La atmosfera sirve para una variedad de funciones: actúa como transportador de elementos usados en algunos tratamientos térmicos, superficies limpias de partes siendo tratadas en otros procesos y proporcionando un ambiente protector para salvar efectos adversos de aire cuando las partes son expuestas a temperaturas elevadas. Principales gases y vapores son aire, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono, hidrógeno hidrocarburos (es decir metano, propano y butano) y gases inertes, tales como argón y helio.

2.3.8 Tratamiento térmico de temple y revenido

De todos los tratamientos térmicos, el temple-revenido es que brinda mejores posibilidades para el cambio de las propiedades mecánicas. No son dos tratamientos independientes sino más bien dos procesos de un mismo tratamiento, pues no existe revenido sin temple, y difícilmente se usa un acero solamente con temple.

El acero templado para controlar la transformación de austenita a microconstituyentes deseados, normalmente la martensita. Para obtener la máxima cantidad de martensita, la velocidad de enfriamiento deberá ser lo suficientemente rápida para evitar la nariz de la curva TTT del acero que es templado.

El temple en los aceros suele hacerse calentando a temperaturas variables de 800 °C y 925 °C, siempre superiores en unos 50 °C al punto A_{c3} de cada acero y enfriado rápidamente en agua para alcanzar velocidades de enfriamiento superiores a las críticas del temple. La estructura martensítica es la más dura que se puede obtener, también es la más resistente; sin embargo, es la más frágil y la que da lugar a considerables tensiones residuales en la pieza. Dicha fragilidad se debe en parte a su naturaleza intrínseca y en parte a las tensiones que se producen durante su formación [37, 40, 41]. Se pasa bruscamente de una estructura cubica centrada en las caras (CCC) a otra menos compacta tetragonal centrado en el cuerpo (TCC). Esta fragilidad es un inconveniente para la mayoría de los usos. Especialmente en construcciones mecánicas, difícilmente se usan piezas con estructuras totalmente martensíticas salvo en algún uso especial (como pieza que actué como parte elemental de un sistema). Es por ello, que la estructura martensítica debe transformarse en otras que permitan la eliminación de tensiones internas, ajustar la dureza a valores necesarios y lograr una tenacidad adecuada a los esfuerzos que va a soportar la pieza en servicio [37].



Esta transformación se logra con el tratamiento de revenido. El revenido se suele hacer calentando las piezas templadas a temperaturas variables de 550 °C a 650 °C, inferiores a la temperatura crítica A_{c1} y luego enfriado en aire. La estructura de un acero como un resultado del tratamiento térmico de temple puede resultar como una estructura de inicio la cual es capaz de modificar la microestructura y por lo tanto aumentar las propiedades mecánicas, considerando el acero antes del tratamiento térmico. Muchas veces también viene acompañado por el revenido. El temple depende de varios factores, como:

El medio de calentamiento

Para estos es muy importante minimizar la carburización o descarburización. La variación en el contenido de carbono de las películas superficiales puede causar que el acero se agriete durante el temple. La oxidación superficial puede ser severa si esto es posible que la tolerancia deseada para la herramienta puede no ser mantenida después del lijado o desbastado. Para proteger la superficie de la herramienta las precauciones necesarias para ser observadas dependen del tipo de horno usado.

Horno con baño de sales

Estos ofrecen buena protección contra variaciones en el contenido de carbono superficial, debido al tiempo corto de calentamiento requerido y al carácter neutral del baño. El baño debe por supuesto ser mantenido en buena condición. Las aleaciones Fe-C, son sometidas a distintos tratamientos térmicos para mejorar cierta característica que la hace útil en la práctica. Por tratamiento térmico se comprende el cambio de estructura y, por lo tanto, las propiedades de la aleación esto se consigue mediante el calentamiento hasta una determinada temperatura durante cierto tiempo y el enfriamiento posterior a una velocidad controlada. Los tratamientos térmicos son muy importantes, ya que tienden a mejorar alguna característica del material o evidencian la falta de propiedades benéficas para alguna aplicación, Torres-Islas, et al., analizaron el acero API X70 en soluciones diluidas de NaHCO_3 en el material base, revenido y templado, sus resultados indicaron que el material base es más resistente comparados a los que recibieron tratamientos térmicos y la degradación del material se halla dominada por la ruptura y disolución de la película que se forma en la superficie del acero[1].



Y., Xia, et al., realizaron tratamiento térmico a alta temperatura y tuvieron como resultado la producción de materiales de nanocarburos porosos con orden estructural, propiedades de textura y una mayor absorción de hidrógeno [20].

El tratamiento térmico no convencional de manera general es calentar a 1050 °C por 30 minutos y enfriarlo en agua o al aire, sus aplicaciones son variadas por ejemplo: R, Delville, et al., analizaron hilos de Ni-Ti por tratamiento térmico no convencional para mejorar los procesos de recuperación y recristalización mejorando la microestructura final, por medio de este tratamiento térmico alcanzaron propiedades superelásticas funcionales, resultando en microestructura de nanotamaño parcialmente poligonizada recristalizada con tamaño de grano en el rango de 25-50 nanómetros [21]. M. A. Gonzalez, et al., realizaron rejuvenecimiento a través de tratamiento térmico no convencional de una fundición de Inconel 939 y encontraron que con el tratamiento térmico pueden restaurar la microestructura de aspas expuestas a largo tiempo [22].

La gran utilidad desde el punto de vista económico de los tratamientos no convencionales se da en los aceros usados en la industria petrolera, autores como Natividad, C. et al., evaluaron la susceptibilidad del acero API 5L X65 con tratamiento térmico no convencional al hidrógeno, mediante pruebas de deformación a velocidad lenta usando soluciones sintéticas de suelo NS4 a 20, 40 y 60 °C. Los resultados que obtuvieron indican que el proceso y mecanismo de la corrosión bajo tensión fue influida por la difusión de hidrógeno y un tipo de corrosión por rendijas, produciendo fragilización en la microestructura y en la sensibilización del acero [23]. En este proyecto se genera conocimiento sobre la influencia del tratamiento térmico no convencional en la interacción hidrógeno-metal.

2.4-. Interacción en la interface metal hidrógeno

El hidrógeno es el elemento que tiene el radio atómico más pequeño, tiene una gran solubilidad y movilidad, es por esta característica por la cual este elemento puede interactuar con casi cualquier metal de transición de la tabla periódica. Los metales de mayor interés comercial son las aleaciones Fe-C, esto es por su rentabilidad económica. Se ha demostrado que el hidrógeno atómico tiene un efecto nocivo en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la corrosión de varias aleaciones de uso en ingeniería [6, 24, 25]. Varios autores, de manera general postulan la siguiente interacción entre el hidrógeno y la aleación de hierro [26-32].



Si el metal está en contacto con un electrolito acuoso y la interfase electrificada que se forma se polariza catódicamente, o inclusive en condiciones de potencial de circuito abierto, se induce la reducción de iones hidronio (H_3O^+) o de moléculas de agua o de con la formación de hidrógeno atómico como se expresa en las ecuaciones 1a y 1b.



El hidrógeno atómico formado queda adsorbido sobre la superficie del metal y se pueden presentar dos procesos:

- a) Que se formen moléculas de hidrógeno (H_2) de acuerdo a las reacciones 2 y 3 y se desprenda como gas.

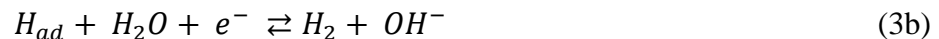
reacción química de Tafel:



o reacción electroquímica de Heyrovsky:



O



- b) Que sean adsorbidos por el hierro de acuerdo a la reacción 4.



Las reacciones que involucran la reducción electroquímica de moléculas de agua (1b) y (3b) procederán particularmente en soluciones alcalinas.

Aunque, G., Zheng et al., considera un mecanismo de entrada directa del hidrógeno atómico y no a través de un estado adsorbido intermedio. El mecanismo que proponen es [33]:

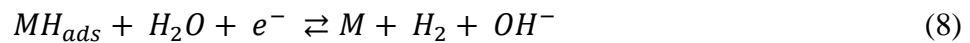
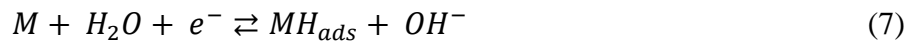




Se debe mencionar que estos autores aplican este mecanismo a densidades de corriente de permeación de hidrógeno en estado estacionario a través de membranas y suponen que la densidad de corriente es independiente del espesor de la membrana cuando la densidad de corriente es pequeña.

2.5 Proceso de sorción del hidrógeno en aceros al carbono

Los procesos de sorción se definen como la retención de una sustancia por otra cuando están en contacto; incluye las operaciones de adsorción, absorción, intercambio iónico [34]. A., Lasia, et al., propone un modelo general para la adsorción y absorción del hidrógeno en los metales, a partir de la formación de hidrógeno atómico, (la evolución del hidrógeno) [35].



Hidrógeno absorbido



Y el hidrógeno se transporta dentro del metal por difusión. Autores como, M. H., Abd Elhamid, et al., han estudiado el efecto de la adsorción de hidrógeno atómico dentro de los metales porque consideran que es uno de los primeros pasos necesarios para que se dé la fragilización de los materiales [26]

Estos investigadores usan la técnica electroquímica de permeación de hidrógeno para estudiar la adsorción de hidrógeno en el acero, obtuvieron el grado de superficie cubierta por el hidrógeno, la densidad de corriente de intercambio y la constante de velocidad de la reacción de evolución del hidrógeno que combinados dan una idea de la velocidad de adsorción y absorción y desorción de la superficie cargada y las propiedades de transporte del sistema bajo estudio. P., Zoltowski, estudio los efectos de tensiones auto-inducidas y su influencia en los procesos de sorción en metales por espectroscopia de impedancia electroquímica, concluyendo que los esfuerzos de tensión influyen en la difusión local del hidrógeno en la matriz metálica.



Este autor calculó un coeficiente de difusión aparente derivado directamente de los datos experimentales de la Espectroscopia de impedancia electroquímica [36].

Esto da oportunidad para estudiar la dependencia del coeficiente de difusión del hidrógeno sobre su concentración en la matriz metálica. También los autores indican que el efecto de la tensión auto-inducida sobre la velocidad de la difusión del hidrógeno es opuesto al efecto de las trampas de hidrógeno. El entendimiento de los diversos procesos que ocurren en los diferentes ambientes a los que están sometidos los materiales es muy importante ya que dan una idea del comportamiento en los medios específicos.

Autores como B. R., Linter, estudio el comportamiento de los aceros de tubería usados en la industria petrolera en soluciones que contienen dióxido de carbono (CO_2), los resultados indicaron que el CO_2 disuelto acelera la disolución de los aceros de baja aleación y la desestabilización de la película de óxido formada. También, la formación de hidrógeno atómico por reducción catódica de las disoluciones ensayadas es un proceso complejo el cual involucra la reducción electroquímica del H^+ a la superficie del metal [37]. De la misma manera, T., Zakroczymski, estudio el comportamiento del hierro en solución de NaOH, los resultados indicaron que en esta solución se forma una película de hidróxido de hierro $Fe(OH)_3$ que actúa como barrera en la interface metal/electrolito la cual facilita la adsorción pero dificulta la absorción (entrada) del hidrógeno al metal, además en los primeros estados de carga catódica la concentración del H en la superficie es baja y muy bajas velocidades de permeación son observadas. Por otro lado, una larga ininterrumpida carga catódica da una gradual remoción de la película superficial [36].

Autores como, M.C., Li, et al., Y. F., Cheng., Y. F., Cheng, L., Niu, et al., estudiaron el comportamiento del acero X70, en soluciones con pH casi neutro, de manera general sus resultados afirman que no hay formación de una película de óxido estable sobre la superficie del acero X70 en condiciones de pH neutro, la alta susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo está asociada a la alta permeación de hidrógeno y que la reacción de formación de hidrógeno atómico está dominada por la reducción de moléculas de agua, seguido ya sea por la reacción de recombinación del hidrógeno para formar moléculas de gas H_2 , la reacción de adsorción seguida del proceso de absorción de hidrógeno [38-41].

La microestructura de los aceros y la presencia de películas de óxido sobre la superficie de los aceros influyen en la interacción hidrógeno-metal, estos pueden disminuir la velocidad de adsorción y permeación del hidrógeno a través del acero.



Autores como G. Z., Meng, et al., O. A., Petrill, et al., B., Yuan, et al., W. C., Lou, estudiaron la influencia de la microestructura y la influencia de películas de óxido sobre la superficie, sus resultados indican que la película sobre la superficie podría aumentar la adsorción, pero inhiben significativamente la adsorción y permeación del hidrógeno atómico. Esto es debido a la estructura porosa de las películas que generan una separación de los sitios catódico y anódico, aumentando la generación de hidrógeno [25, 42-44].

2.6.- Difusión del hidrógeno en los materiales metálicos

Se entiende por difusión, el proceso de transferencia de masa por el cual los átomos de un elemento se desplazan a través de la estructura cristalina de un metal como consecuencia de la existencia de un gradiente de potencial químico de la especie que se transporta, como se muestra esquemáticamente en la Figura 11. Y., Fukai, et al. Los átomos de hidrógeno ocupan sitios intersticiales en la red cristalina del metal y difunden mucho más rápido que otros átomos con radio atómico similar al del metal base [19].

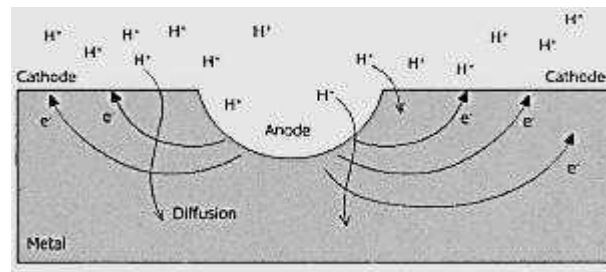


Figura 11. Proceso difusivo del hidrógeno en los sólidos

F. D., Fischer, et al., S., Fujita, proponen un modelo en el que asumen que los átomos atrapados son en realidad átomos que se mueven pero con diferente difusividad en la red, de este modo, se presenta una combinación de difusión a través de la estructura cristalina que involucra un gradiente de concentración C_L y difusión en trampas individuales con un gradiente de concentración C_{TK} . Este aspecto de difusión combinada en la red y en las trampas que se puede generalizar mediante una descripción continua de los procesos de difusión, con la ley de Fick cuasi-generalizada [17, 42].

$$j = -D_L \text{grad}(C_L) - \sum_{k=1}^m D_{TK} \text{grad}(C_{TK}) \quad (11)$$



donde j es el flujo total difusivo del componente intersticial; el operador gradiente en la configuración real es denominado como “grad”. La cantidad D_L es el coeficiente de difusión del componente intersticial en el sistema sin trampas (en la red libre de defectos), y D_{TK} es el coeficiente de difusión del componente intersticial en la trampa del tipo K. La ecuación (11), expresa las contribuciones individuales a la difusión en la red y en las trampas.

Por su puesto, pueden también ser trampas donde la difusión no es posible, por ejemplo, las trampas afectadas por una inclusión (Carburos). Autores como, R., Hempelmann, distingue dos principales ramas de investigación de este campo; investigaciones de pasos difusivos elementales y examinación del desarrollo espacial y temporal de los procesos difusivos. La difusión del hidrógeno en metales está localizada en el rango de transición entre transporte por bandas como el realizado por electrones en metales y procesos de salto elástico, que llevan la difusión de átomos de metales pesados [23].

X., Yao, y colaboradores estudiaron la difusión del hidrógeno en hidruros metálicos, que generalmente se controlan por el factor de hidrogenación/deshidrogenación; a partir de sus resultados proponen un modelo analítico para la difusión del hidrógeno en Mg y en hidruro de magnesio. El modelo propuesto permitió la determinación exitosa de los coeficientes de difusión del hidrógeno en hidruros de magnesio a varias temperaturas, así como de la energía de activación para la difusión [47]. Por otro lado, T. P., Perng y colaboradores investigaron la influencia de la deformación plástica en la difusión y en la permeación del hidrógeno en acero inoxidable, encontrando una disminución en la difusividad y permeación del hidrógeno pero observaron un incremento en la solubilidad. Estos cambios fueron relacionados con los efectos de porcentajes similares de deformación en aleaciones austeníticas [39].

2.7 Teorías de atrapamiento del hidrógeno en los aceros al carbono

La presencia de hidrógeno en solución sólida en metales y aleaciones está relacionada principalmente con su radio atómico el cual es muy pequeño comparado con la mayoría de los metales y con su coeficiente de difusión lo que le permite moverse con cierta facilidad en el estado sólido. Una vez dentro puede alojarse en los defectos internos de la red cristalina, estos sitios preferenciales de aprisionamiento de hidrógeno son denominados trampas. Estas trampas son regiones en la red en las que la probabilidad de escape del hidrógeno es menor que para un sitio normal.



Como ejemplos de trampas tenemos los defectos cristalinos tales como límites de grano, dislocaciones, vacancias, interfaces entre la matriz e inclusiones no-metálicas.

También deben considerarse todos los sitios donde la energía de interacción con el hidrógeno es mayor que la encontrada entre el hidrógeno y los espacios intersticiales de la estructura cristalina como se indica esquemáticamente en la Fig.19.

Se considera que una trampa de hidrógeno está bien caracterizada si se conoce la energía de activación para el escape de hidrógeno, la energía de atrapamiento de hidrógeno, la densidad de trampas y la fracción de ocupación de trampas. También, el conocimiento de los factores que determinan la solubilidad y las propiedades de transporte de hidrógeno son importantes para el entendimiento de los mecanismos de daño por hidrógeno en aleaciones de ingeniería.

Los tipos de trampas se pueden clasificar de acuerdo a su energía de interacción, de la siguiente manera [54].

Trampas reversibles: Son aquellas en las cuales el hidrógeno tiene un corto tiempo de residencia que depende de la temperatura a la que se encuentre la aleación “anfitrión” y es equivalente a baja energía de interacción.

Trampas irreversibles: Son aquellas con una mínima velocidad de liberación de hidrógeno y con alta energía de interacción.

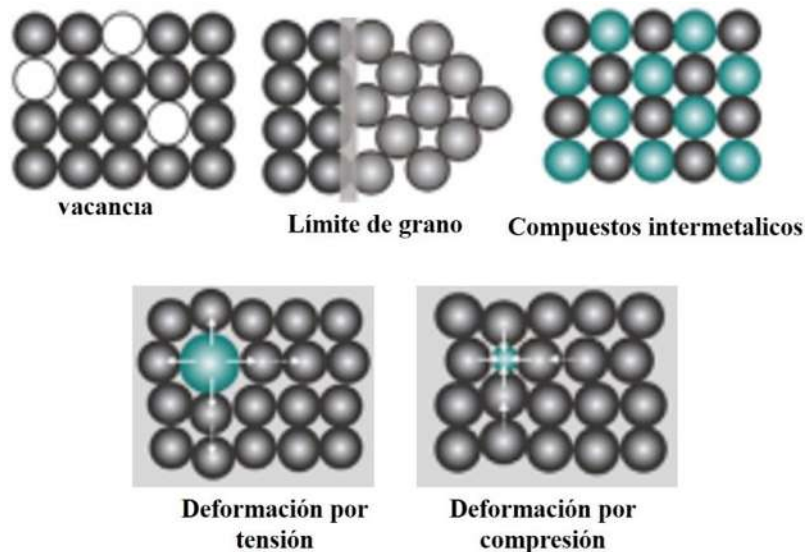


Figura 12. Representación esquemática de defectos en metales y sitios de acumulación del hidrógeno.



Hay un valor crítico de hidrógeno acumulado en trampas irreversibles necesario para la iniciación de una microgrieta [54-56]. La nucleación de una microgrieta depende de la capacidad de acumulación de hidrógeno en una trampa irreversible, de la concentración crítica y de la cantidad de hidrógeno no atrapado durante la exposición de un metal susceptible en ambientes que contienen hidrógeno molecular (H_2), iónico (H^+) o inclusive el contenido en las moléculas de agua (H_2O).

Si esta cantidad excede la concentración crítica, entonces se presentará la nucleación de una microgrieta [56]. Las energías de interacción con el hidrógeno de algunas trampas ya fueron determinadas experimentalmente [55], la Tabla.2 muestra algunos valores de estas energías medidas a una temperatura de $27^\circ C$.

Tabla 2. Energías de enlace del hidrógeno en varios defectos compilado [92].

Trampas	Energía de enlace (kJ/mol)
Matriz	6.9
Límites de grano	17
Dislocaciones	20-26
Micro-cavidades	35-48
Interfaces de carburos	97

2.8 Daño por hidrógeno

J., Lemaitre, et al., define el daño de los materiales en el sentido de un continuo mecánico, esta es una propiedad que disminuye la resistencia hasta la falla. Consiste en la creación y desarrollo de discontinuidades en el medio sólido [27];

- Microgrietas o microcavidades en metales
- Fractura de enlaces y grietas en polímeros
- Descohesión de células y fibras en la madera
- Descohesión de interfaces entre el cemento, arena y agregados en el concreto.

El daño por hidrógeno es causado por los átomos, moléculas de hidrógeno y esfuerzos de tracción; A., Grossman, dice que todos los tipos de daño por hidrógeno presentan tres estados [21]:

- Formación de átomos de hidrógeno y su adsorción sobre la superficie del metal
- Difusión (penetración), de átomos de hidrógeno adsorbidos dentro de la red Metálica



- Acumulación de átomos de hidrógeno dentro del metal, llevando a incrementar la presión interna y ampollas o grietas.

Los átomos de hidrógeno (H_a), pueden combinar dentro de la red metálica para formar hidrógeno molecular (H_2), que causa presión interna incrementando el nivel para iniciar y propagar grietas. S., Papavinasam, divide al daño por hidrógeno [37] como se muestra en la Tabla 2. Las consecuencias que trae consigo el daño por hidrógeno es la pérdida de ductilidad y/o resistencia a la tensión, propagación de defectos hasta la fractura mecánica, daño interno debido a la formación de defectos y daño macroscópico, (descamación interna, ampollas, figuración y agrietamiento) [45]. El entendimiento del mecanismo por el cual el hidrógeno atómico daña al material hasta su falla es muy importante, autores como S., Lynch, discute los mecanismos de fragilización del hidrógeno en acero y otros materiales basados en la formación de hidruros, el aumento de la descohesión por hidrógeno, aumento de la plasticidad local por hidrógeno, las dislocaciones inducidas por la adsorción y la interacción hidrógeno-vacancia.

Su análisis indica que los mecanismos de agrietamiento ocurren conjuntamente en algunas circunstancias y el mecanismo dominante probablemente depende de la trayectoria y tipo de fractura, que a su vez depende del material, microestructura, ambiente, temperatura, factor de intensidad de tensiones, etc., [30]. En la Tabla 2, se muestran la clasificación de los daños por hidrogeno, con el ambiente característico en el que se da, fuente de generación del hidrógeno y tipo de deterioro. Se dan varios casos entre los que se tienen, en ausencia de formación de hidruros, la dislocación por adsorción de hidrógeno involucra la adsorción de átomos de H en el extremo de la grieta, para la fractura por clivaje y fractura intergranular/transgranular en el acero. El aumento en la descohesión por hidrógeno involucra difusión de átomos de hidrógeno, predomina para la fragilidad de fractura intergranular a altas concentraciones de hidrógeno, en conjunción con impurezas segregadas fragilizantes, que están presentes en los límites de grano. Los alrededores a los que están sujetos los distintos aceros son muy importantes, autores como D., Hardie, et al., analizaron tres aceros de tubería grado API X60, X80 y X100, en una solución de 0.5M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) + arseniato de potasio ($5 g/L KH_2AsO_4$), esta solución facilita el rompimiento de los enlaces del hidrógeno molecular H_2 , que difunde dentro del acero.



Sus resultados indican que la carga catódica producida en los tres aceros genera una pérdida en la ductilidad que es independiente del nivel de resistencia del acero, excepto a alta densidad de corriente [22].

Tabla 3. Clasificación de los daños por hidrógeno [37].

Tipo de ataque	Ambiente	Fuente de H_a	Tipo de deterioro
Ataque por H_a	Temperatura > 230 °C Presión de H_2 > 100 psi	$H_2 \rightarrow 2H^0$	Descarburación y fisuración: ampollas por metano. Pérdida de resistencia mecánica
Ampollamiento por H_a	100 °C en presencia de humedad y H_2O , promocionando por cianuros	$H^+ + e^- \rightarrow H_a$	Ampollas cuando los efectos de la superficie son poco profundos. Grietas paralelas a la superficie, cuando los defectos son profundos.
Fragilización por hidrógeno	En aceros de alta resistencia en los mismos ambientes mencionados	Las mismas mencionadas anteriormente	Pérdida severa de ductilidad a baja velocidad de deformación
Agrietamiento por H_a	A temperatura ambiente por rápido enfriamiento de equipos de alta resistencia	El mismo de ataque por hidrógeno	Pérdida severa de ductilidad a bajas velocidades de deformación y crecimiento de grietas por hidrógeno

En la industria petrolera, específicamente hablando de tuberías enterradas, mediante las cuales se transporta gas o petróleo, anualmente se destinan grandes cantidades de dinero para su reparación o reemplazo. Esto debido a alguna falla producidas por la degradación de sus propiedades mecánicas del acero asociadas a sus condiciones de operación o trabajo. Un fenómeno al que generalmente se le atribuye este tipo de fallas es la fragilización por hidrógeno (FH), de acuerdo al ASM Metals Handbook (1987) [52], este fenómeno se clasifica en Fragilización por hidrógeno ambiental (FHA) y en fragilización por hidrógeno interno (FHI). La FHA se lleva a cabo en una atmosfera hidrogenada o por alguna reacción de corrosión, cuando esto ocurre, el hidrógeno atómico es adsorbido en la superficie del acero. Ahí puede recombinarse y cambiar a molecular o ser absorbido por el acero, difundir dentro del mismo y finalmente colocarse en algún sitio de la estructura cristalina del acero.



Con respecto a la FHI, esta no ocurre en una atmósfera hidrogenada, en su lugar se lleva a cabo durante el proceso de forja de los aceros, es decir, durante la producción de acero y en algunos procesos de fabricación de las estructuras. El hidrógeno entra y solubiliza con mayor facilidad cuando el metal está en estado líquido (fundido) que en estado sólido. Esto se debe a que a altas temperaturas el hidrógeno es atómico y difunde bien en la estructura cristalina del metal, a partir de los 290°C el hidrógeno pasa a ser molecular con una velocidad de difusión pequeña. Una vez dentro de la red cristalina del metal, y en presencia de tensiones, el hidrógeno fragiliza el material luego de cierto tiempo en función de la concentración, temperatura y del estado tensional de la matriz. Existen métodos de desgasificación a vacío de los aceros, los cuales tienen la finalidad de disminuir los niveles de hidrógeno para su posterior forjado. Actualmente, el estudio de la fragilización por Hidrógeno en aceros HSLA de la norma API 5L resulta de particular interés para la industria petrolera, pues como ya se ha mencionado son ampliamente usados en ductos de transporte de hidrocarburos y en su ambiente de trabajo tienen las condiciones más favorables para la manifestación de estos fenómenos de degradación.

En los sistemas de tuberías enterradas se suele usar un tipo de protección contra la corrosión en la capa externa del ducto, conocido como sistema de protección catódica. La protección catódica promueve la formación de hidrógeno y los hidrocarburos transportados generalmente contienen sustancias que intensifican su adsorción y absorción en el acero. Por otra parte, el uso de aceros HSLA con resistencias mecánicas mayores, aumenta la probabilidad de la fragilización por hidrógeno [16-18].

El hidrógeno no necesita estar presente en concentraciones por encima del límite de solubilidad de la Martensita o ferrita. Es decir, pequeñas cantidades de átomos de hidrógeno presentes en un material (pocas ppm) pueden causar una pérdida importante de las propiedades mecánicas del acero por la propagación de grietas y la corrosión. [53].

2.9 Técnicas cuantitativas para la determinación del hidrógeno absorbido en los aceros al carbono

2.9.1 Técnica de oxidación electroquímica

La concentración de hidrógeno dentro del metal se determinará con base al proceso de descarga bajo polarización anódica, usando el método de oxidación electroquímica. Se usa una celda electroquímica de tres electrodos, como se muestra en la Figura 13.

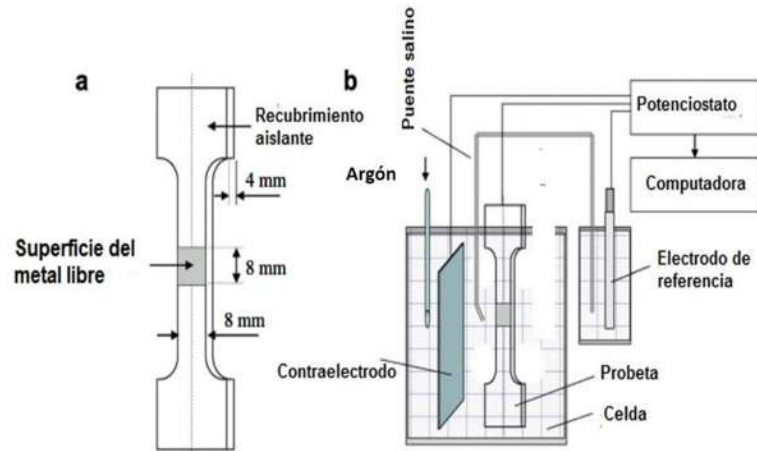


Figura 13. (a) Celda electroquímica y (b) probeta para determinar la concentración de hidrógeno

La descarga de hidrógeno de la probeta se lleva a cabo en solución de 0.2 M NaOH (pH=12.4), bajo polarización $E_{anodica} = +168$ mV (SCE), durante un periodo de tiempo τ_{des} relacionado con el tiempo de hidrogenación de la aleación, como se muestra en la Figura 13.

La cantidad total de hidrógeno adsorbido en el metal puede ser definido como:

$$Q_H^{\tau_{des}} = \int_0^{\tau_{des}} [I_{cat}(\tau) - I_{ref}(\tau)] d\tau \text{ bajo } E_{ano} = const \quad (12)$$

donde $I_H(\tau)$, es la corriente de polarización anódica para la carga de la probeta y $I_{ref}(\tau)$, es la corriente de polarización para la probeta sin carga de hidrógeno (curva de referencia o blanco) como se muestra en la figura 14.

El cálculo de la concentración de hidrógeno se hará por la ecuación:

$$C_H = \frac{Q_H^{abs}}{zFV} \quad (13)$$

donde z es el número de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday; V es el volumen efectivo del espécimen: $C_H [mol/cm^3]$; $Q_H^{abs} [A.s]$; $z = 1$; $F = 9.65 * 10^4 C/mol$.

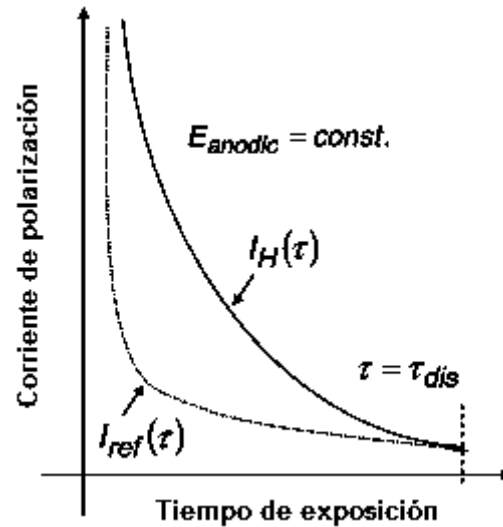


Figura 14. Proceso de descarga del hidrógeno bajo polarización anódica.

2.9.2 Métodos de has de iones para la caracterización de materiales

Los avances de la física nuclear permiten el uso de los aceleradores de electrones o de iones los cuales se hacen incidir en muestras, y la respuesta de la interacción núcleo-partícula, captada por el detector, arroja información sobre parámetros y la naturaleza del material irradiado. Estos son instrumentos utilizados para cambiar directamente la velocidad de partículas del orden atómico o menores. El sentido de los aceleradores se lo da el uso para el cual se construyen y las instalaciones en donde se encuentren. Son usados en diversas áreas, desde la investigación básica hasta los usos industriales pasando por la medicina con un desarrollo asociado a la ingeniería, la tecnología y el diseño. [L. Rodríguez Fernández, [45]. Estos equipos son electrostáticos y aceleran partículas con voltajes del orden de los MV.

Entre las técnicas que usan las interacciones núcleo-partícula acelerada están tres principales: 1) la Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford (ERR), que analiza superficies y películas delgadas con un perfil de distribución de elementos. 2) Detección por retrocesos elásticos (DRE), nos da un perfil de concentración de elementos con un número atómico menor o igual a 9 en un material. 3) Emisión de Rayos-X Inducido por partículas (ERIP), análisis de elementos con concentraciones del orden de trazas. Todas estas técnicas se basan en el bombardeo de la superficie por iones normalmente de He, los efectos del bombardeo de partículas son:



2.9.2.1-. Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (ERR)

La técnica de ERR se basa principalmente en interacciones nucleares entre un haz de iones y una muestra blanco, como se muestra en la Figura 15 y 16. En la Figura 15, un haz de iones He incide sobre una muestra plana. Las partículas retrodispersadas de He a un ángulo θ son detectadas por un detector solido de ángulo Ω . En la Figura 16, se muestra una representación esquemática de la colisión elástica entre los proyectiles incidentes de masa M_1 , energía E_0 y un blanco de masa M_2 , que esta inicialmente en reposo. Después de la colisión, el proyectil y la masa del blanco tienen energías de E_1 y E_2 y han sido dispersadas a ángulos de ensayo θ y ϕ , respectivamente [46].

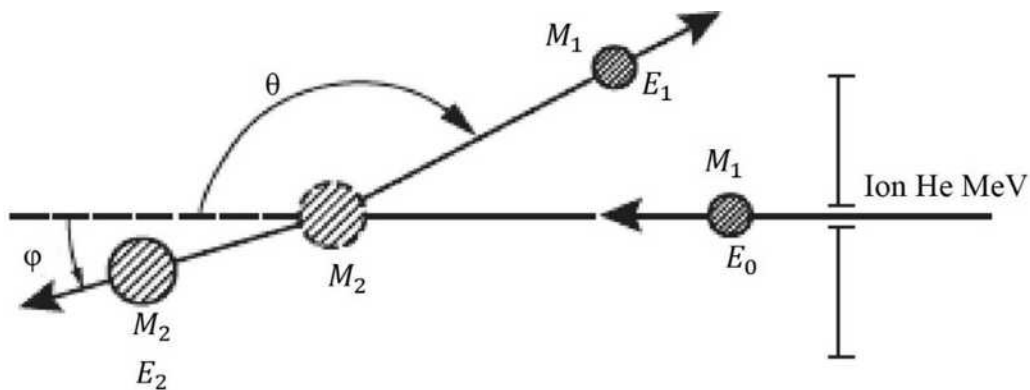


Figura 15. Montaje experimental de un experimento de ERR.

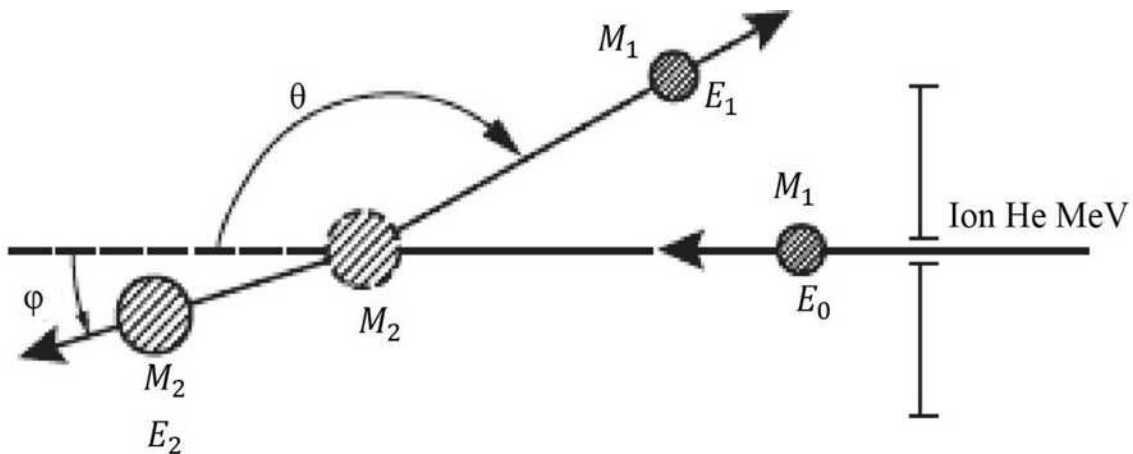


Figura 16. Representación de un proceso de colisión que toma lugar en la muestra mostrado en el montaje experimental mostrado en la Figura 16.

Los principios en los que se fundamenta la interacción haz-muestra son de la física nuclear y no cambian durante el desarrollo del análisis.



Otro importante parámetro que influye en la calidad de los resultados obtenidos, es la calidad de la muestra. Las condiciones superficiales de las muestras en estudio son muy importantes porque influye en la distribución de los elementos analizados, en una superficie homogénea se puede afirmar que se tiene una mejor distribución del o los elementos bajo estudio que una superficie heterogénea porque esta puede tener zonas con mayor o menor concentración de elementos bajo estudio. De igual manera el espesor de la muestra juega un importante papel en la determinación de la concentración o distribución de los elementos bajo estudio, normalmente para esta técnica se tiene una profundidad de resolución de 10-30 nm).

La técnica de ERR mide el número y la distribución de energías de los iones retrodispersados de los átomos en la región cercana a la superficie de materiales sólidos que nos permite la identificación de las masas atómicas y la determinación de la distribución de elementos como una función de la profundidad superficial [47].

En un experimento ERR un haz de iones o partículas $^1\text{H}^+$ o $^4\text{H}^+$, colisiona con una muestra a analizar. Las energías que se usan van desde 0.4 a 2 MeV. Al momento de colisionar los iones helio o las partículas estas lo hacen elásticamente con los átomos del material que se está estudiando, y lo hacen con una energía característica de cada elemento.

En la colisión con la muestra las partículas pierden energía, al momento en que son retrodispersadas estas son detectadas en direcciones características, a ángulos mayores de 90° (retrodispersión), con detectores de barrera de silicio. Ya teniendo el espectro de energía de las partículas detectadas se puede tener información sobre la composición del blanco y sobre el perfil de distribución en la superficie con respecto a la profundidad de los elementos analizados.

En el análisis ERR se tiene una información cuantitativa y de alta sensibilidad para elementos pesados en sustratos ligeros, se tiene la capacidad de realizar análisis no destructivos en profundidad para tener el perfil de distribución y concentración de elementos traza, de igual manera es posible estudiar interfaces y capas delgadas.

A altas energías las dispersiones de Rutherford son producidas por fuerzas nucleares de corto alcance.



Por ejemplo, a 1 MeV las retrodispersiones de partículas se diferencian a aproximadamente a partir del número atómico (Z) <15 , mientras que para partículas a 2 MeV difieren a partir de $z<6$. Las interacciones no Rutherford pueden mejorar la precisión de las relaciones estequiométricas o aumentan la sensibilidad de la detección de elementos ligeros (B, C, N, O), implantados en elementos pesados. Las mejoras en la resolución pueden servir para una mejor determinación del perfil de distribución de elementos ligeros dentro o sobre elementos más pesados.

2.9.2.2.- Análisis por Detección de Retrocesos Elásticos (ERDA)

G. Dollinger et al. (2009), Michel Nastasi, et al (2015), J. Tirira, et al. (1996) y D. K. Avasthi, et al. (2011), nos da una introducción a la técnica de Detección por retrocesos elásticos (ERDA, por sus siglas en inglés).

Estos autores nos dicen que esta técnica se basa en fundamentos físicos de la dispersión elástica y se obtiene una concentración elemental de perfil de profundidad. Un haz de ion es dirigido a la muestra para hacer un perfil de profundidad y como en RBS hay una interacción elástica con los átomos de la muestra. Los iones energéticos incidentes usados tienen energías de MeV, suficiente para hacer que los átomos retrocedan siendo golpeados.

La técnica depende en poner un apropiado detector para detectar estos átomos retrocedidos si un haz incidente pesado es usado, así un completo análisis de la muestra está inmediatamente disponible. ERDA nos da una excelente técnica para el perfil de profundidad de elementos ligeros. El uso de una gran área posicional sensible al detector la hace una técnica altamente sensible con el haz de iones inducido modificaciones tal como una interfase mixta, puede ser realizado durante la irradiación misma.

El análisis del hidrógeno es importante en muchas áreas de la ciencia de los materiales. El hidrógeno también tiene efectos importantes en las propiedades químicas, físicas y eléctricas de muchos materiales. Es el elemento más ligero en la naturaleza. Su detección y cuantificación es difícil por métodos convencionales. La técnica de análisis de detección por retrocesos elásticos usando un haz de ion He de 1-2 MeV ha sido desarrollado cuantitativamente y simultáneamente analizar hidrógeno y sus isótopos en sólidos. El ERDA es un poderoso método para investigar la concentración elemental de superficies.



Ya que cada especie en retroceso transporta la información específica acerca de su propia distribución profunda en la muestra, la profundidad del perfil de concentración para todos los elementos puede ser medido no destructivamente a su vez sin interferencias. Esta es especialmente muy buena para cuantificar cuantitativamente elementos ligeros en sustratos pesados. El tiempo necesario para una completa medida de una muestra es solo de minutos.

Fundamento matemático

Cuando una colisión elástica ocurre con la partícula incidente de masa m_p y energía E_p con los átomos de masa m_r los átomos en la muestra en retroceso en dirección ascendente. La energía de retroceso E_r del átomo a un ángulo φ con respecto a la dirección del haz puede ser expresado como

$$E_r = E_p 4m_p m_r \cos^2 \varphi / (m_p + m_r)^2 \quad (14)$$

Si la masa del proyectil es más grande que la del átomo blanco ($m_p > m_r$), un ángulo máximo Θ del retroceso es dado por la relación

$$\Theta = \arcsin (m_r / m_p) \quad (15)$$

El objetivo fundamental que se quiere lograr con esta técnica nuclear es determinar la susceptibilidad del acero API 5L X60 a la adsorción y absorción de hidrógeno atómico con y sin tratamiento térmico no convencional. Este tratamiento térmico consiste en austenizar a 1050 °C por 30 minutos, seguido de un enfriamiento rápido en agua, obteniendo una microestructura de ferrita acicular y bainita, debido al crecimiento de grano austenítico mixto.



CAPITULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

El acero usado en el presente estudio fue un API 5L X60, la composición química se muestra en la tabla 3 Este acero es microaleado con bajo contenido en carbono (C) y pequeñas cantidades de elementos aleantes como Niobio (Nb), Titanio (Ti) y Vanadio (V). Estos son usados normalmente en la industria automotriz y petrolera. Las muestras a analizar se obtendrán de la misma tubería, para que sea representativo el estudio. Se analizará el material en condición de llegada. También se prepararon probetas de 70 mm x 150 mm, para ser tratadas térmicamente. Los tratamientos térmicos fueron de tres tipos: un temple convencional (TT-C), un temple no convencional a 1050 °C con un tiempo de austenización de 15 minutos (TTnC-15) y un temple no convencional a 1050 °C con un tiempo de austenización de 30 minutos (TTnC-30). El medio de enfriamiento usado en los tratamientos térmicos fue en agua.

Tabla 4. composición química del acero X60MCL-MB (% en peso)

C	Mn	Si	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	Ti	Co
0.067	1.381	0.206	0.023	0.038	0.022	0.016	0.023	0.0094	0.0055

3.1.1 Caracterización microestructural del material

Se realizó el análisis metalográfico del material para identificar la microestructura del acero en condición de llegada y después de ser sometidos a los tratamientos térmicos, para esto se lijaron con papel de carburo de silicio (SiC), comenzando con el #100 hasta el #2000 y se pulió con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$, luego se les retiraron la grasa e impurezas con acetona y agua desionizada. Se atacó químicamente con una solución de nital (solución al 5% de HNO_3 en Etanol) realizando una ligera agitación de 10 a 20 segundos. La microestructura se examinó utilizando un microscopio óptico. Fue necesario repetir el proceso de ataque químico varias veces para obtener los resultados deseados [9]. También, utilizando el material bajo estudio en condición de llegada y muestras tratadas térmicamente se prepararon probetas para los ensayos electroquímicos, de tracción y de impacto.



3.2 Ensayos electroquímicos

3.2.1 Probetas

Se cortaron probetas del acero API 5L X60, de 10 mm x 10 mm x 6 mm (o el espesor que corresponda) utilizando corte con disco abrasivo. Las superficies se sometieron a desbaste con lija de carburo de silicio (SIC), desde #100 hasta #1200 seguido de limpieza y enjuague con acetona (CH_3COOH_3) y agua desionizada, respectivamente.

3.2.2 Electrolitos

El comportamiento electroquímico y la capacidad de absorción de hidrógeno de las probetas de acero API 5L X60 en condición de llegada y las tratadas térmicamente se evaluó utilizando dos electrolitos; las soluciones estándar NS4 y CAMP. La primera solución simula un suelo artificial estándar que se utiliza normalmente para evaluar la susceptibilidad al daño por hidrógeno y la segunda es una solución de suelo característico del estado de Campeche, las composiciones químicas se muestran en las tablas 4 y 5 respectivamente.

Tabla 5. Composición química de la solución NS4 (g/L), [11].

<i>NaHCO₃</i>	<i>KCl</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>MgCl₂H₂O</i>
0.483	0.120	0.137	0.131

Tabla 6. Composición química de la solución CAMP (g/L).

<i>MgSO₄*7H₂O</i>	<i>CaCl₂*H₂O</i>	<i>KNO₃</i>	<i>CaCO₃</i>	<i>NaHCO₃</i>
0.025	0.0215	0.050	0.202	0.823

3.2.3 Caracterización electroquímica de las probetas ensayadas con y sin tratamiento térmico

La evaluación del comportamiento electroquímico de las probetas del metal base y del acero tratado térmicamente, se llevó a cabo por medio de polarización potenciodinámica (CPP) y mediciones de Ruido Electroquímico en Corriente (REC). Estas técnicas electroquímicas se usaron para determinar el potencial y la densidad de corriente para la generación de hidrógeno. Se usó una celda electroquímica convencional de tres electrodos construida especialmente para este trabajo de investigación-constituida por, un electrodo de referencia de Calomel saturado (ECS), las probetas de acero en condición de llegada y las de acero tratado térmicamente como electrodo de trabajo (ET) y una barra de grafito como contraelectrodo (CE). Los ensayos se hicieron sobre un área efectiva de 1 cm² y con un burbujeo de argón durante todo el desarrollo de los ensayos.



3.3 Ensayos de permeación de hidrógeno en probetas con y sin tratamiento térmico

Los ensayos de permeación de hidrógeno se realizaron mediante la celda de Devanathan-Stachurski, [32]. Estos ensayos consisten en determinar la difusión del hidrógeno a través del material ensayado, la celda consistió de dos compartimentos uno de carga de hidrógeno (solución de suelo a -200 mV (SCE)) y la otra de oxidación (solución 0.2 M NaOH a +170 mV (SCE)). Todas las soluciones se prepararon con reactivos de grado analítico y agua desionizada. Las soluciones fueron desaireadas antes y durante el desarrollo de todo el ensayo. El acondicionamiento de las probetas ensayadas consistió en desbastar las superficies de trabajo con lijas de carburo de silicio (SiC), desde #100 a #2000. Posteriormente realizó un proceso de pulido con pasta de diamante (1 μm), después se limpió con acetona y se enjuago con agua destilada. El área anódica será recubierta con una película de paladio mediante electrodeposición con una solución de 10-15 g/L PdCl₂ + 75-100 mL de amonio NH₃*.H₂O + 40-60 g/L de NH₄Cl.

La electrodeposición fue llevada a cabo con una densidad de corriente de 40 A/m² por 2 minutos a temperatura ambiente. Las dimensiones de las probetas ensayadas fueron de 15 mm x 15 mm x 1 mm (± 0.1).

El hidrógeno se generó en la celda de carga aplicando un potencial catódico de -200 mV vs ECS en las dos soluciones electrolíticas descritas anteriormente. La celda de oxidación se polarizó a un potencial anódico constante de 170 mV vs ECS, este potencial se determinó mediante las curvas de polarización en la solución de 0.2 M de NaOH, para oxidar el hidrógeno absorbido y permeado a través de la membrana metálica.

La densidad de corriente resultado de la polarización potencioestática anódica, la cual está asociada a la oxidación del hidrógeno será medida y registrada por un potencioestado Solartron hasta que se alcanzó una corriente de 1.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (normalmente a las 18 horas). Los ensayos de permeación de hidrógeno se realizaron con burbujeo de argón durante todos los experimentos, minimizando con esto la influencia del oxígeno.

3.4 Absorción de hidrógeno bajo carga catódica de las probetas con y sin tratamiento térmico

Las probetas del metal base y las tratadas térmicamente fueron hidrogenadas por el método electroquímico bajo polarización catódica a un potencial constante de aproximadamente 200 mV más negativo que el potencial de circuito abierto $E_{\text{cato}} = \text{const.}$



Las mediciones de absorción de hidrógeno se realizaron en ambas soluciones, la estándar de NS4, y la representativa del suelo de la península de Yucatán. En los respectivos ensayos, las soluciones fueron deaireadas antes y durante la aplicación de la polarización potencioestática. La concentración de hidrógeno en el volumen de las muestras de acero con diferente condición metalúrgica se determinó mediante el método de oxidación electroquímica propuesto por T., Zakroczymski, [49]. La solución que se usó fue 0.2 M NaOH bajo una polarización $E_{\text{anod}} = +169 \text{ mV (SCE)}$, durante un tiempo definido. La cantidad total de hidrógeno adsorbido por el acero se determinó mediante la ecuación 12 descrita en la sección 5.8.1, mientras que la concentración sub-superficial de hidrógeno se determinó utilizando la ecuación 13 también descrita en la mencionada sección.

3.5 Influencia de la absorción de hidrógeno en la resistencia a la tensión y la tenacidad a la fractura

Se diseñó un sistema de protección catódica que permitió estudiar la influencia de la absorción de hidrógeno en el acero. Se aplicó un potencial de protección catódica de -200 mV vs ECS, a las probetas del metal en condición en llegada y las tratadas térmicamente. Se utilizaron las dos soluciones antes mencionadas en las mismas condiciones de deaireación con gas Ar. En este caso no se utilizó un potencióstato, sino una fuente de poder para poder suministrar la corriente de protección, todas las probetas se conectaron en paralelo a una varilla de acero inoxidable (se asegura que todas las probetas tengan el mismo potencial). Los potenciales estuvieron monitoreados en todo momento por un Voltímetro y un electrodo de referencia de ECS. Se minimizará la influencia del oxígeno para evaluar el efecto de este en la cinética y mecanismo de adsorción de los aceros ensayados.

3.5.1 Efecto del H_a absorbido en los ensayos de tracción

Para los ensayos de tracción uniaxial se maquinaron las probetas en condición de llegada y las tratadas térmicamente conforme a la norma ASTM E8/E8M con las dimensiones que se muestran esquemáticamente en la figura 18 y en la tabla 5 [6]. Para la hidrogenación de las probetas se delimitó una superficie de aproximadamente 2 cm^2 de metal activo que estaría expuesto al electrolito, y la superficie restante se aisló con un recubrimiento orgánico. Antes de inducir la absorción del hidrógeno en las probetas para los ensayos de tracción, El ensayo consiste en la aplicación de carga uniaxial no notónica a la probeta hasta su rotura física.



De este ensayo se obtienen los siguientes parámetros mecánicos que se compararán para las diferentes condiciones metalúrgicas y la presencia y ausencia de hidrógeno sub-superficial:

- Tensión de fluencia
- Resistencia estática de tracción
- Alargamiento porcentual
- Estricción
- Módulo de elasticidad

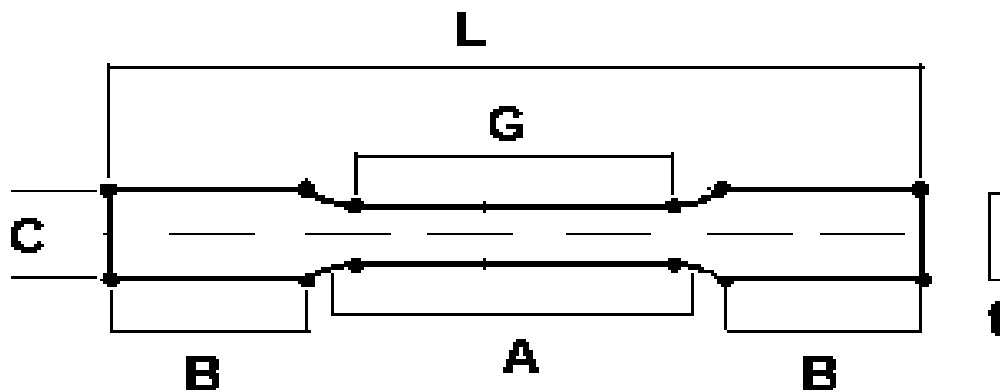


Figura 17. Probetas para ensayos de tracción

Tabla 7. Dimensiones de las probetas para tensión de acuerdo a [48]

Dimensiones, (mm)	
G-Longitud calibrada	50.0 ± 0.1
A-Longitud de la sección reducida	57 [2.25]
B-Longitud de la sección de agarre	50 [2]
L-Longitud total	200 [0.5]
C-Ancho de la sección de agarre	20 [0.75]
t-Espesor	10
R-Radio del filete	12.5 [0.5]

3.5.2.- Efecto del Ha absorbido en ensayos de impacto

Se prepararon probetas para ensayos de impacto del material en condición de llegada y las tratadas térmicamente, conforme a la norma ASTM E23 [4] cuyas dimensiones y geometría se presentan esquemáticamente en la figura 19 y en la tabla 6 respectivamente.



Este ensayo servirá para determinar la cantidad de hidrógeno sub-superficial que cambia el comportamiento de dúctil a frágil de las muestras de acero en condición de llegada y las sometidas a tratamiento de temple convencional y no-convencional. El ensayo consiste en provocar que una carga súbita por el impacto de un péndulo se aplique sobre la probeta y determinar la cantidad de energía absorbida por la muestra en el impacto. El borde de una cuchilla montada en el péndulo golpea la probeta, y dependiendo de la condición del material, fractura la probeta a lo largo de la entalla, la cual actúa como un punto de concentración de esfuerzos para esta alta velocidad de impacto. El péndulo continúa su oscilación, llegando hasta una altura máxima h' , la cual es menor que h (altura preestablecida). La pérdida de energía, calculada a partir de la diferencia entre h y h' , es una medida de la energía absorbida en el impacto.

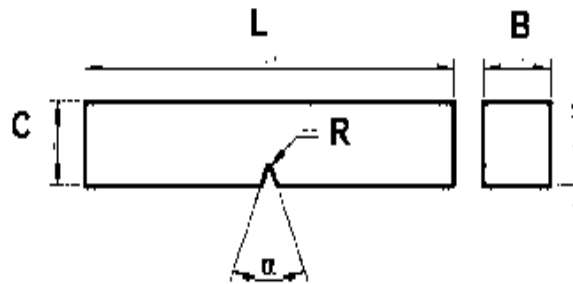


Figura 18. Probetas para ensayos de impacto

Tabla 8. Dimensiones de las probetas para los ensayos de impacto

Dimensiones, (mm)	
L-Longitud de la probeta	55 mm
B-Ancho de la probeta	10 mm
C-Altura de la probeta	10 mm
R-Radio de la muesca	0.025
A-Medida del ángulo en V	45°



Capítulo IV. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1.- Caracterización microestructural de las probetas ensayadas

En la Figura 20, se muestran las micrográficas de probetas de acero API 5L X60 considerado como metal base en la condición de recibido, identificando como: X60MCI-MB; las muestras del acero API 5L X60 tratado térmicamente con temple convencional se identificaron como: X60MCI-C, las muestras de sometidas al tratamiento térmico de temple no convencional con tiempo de permanencia de 15 minutos se identificaron como: X60MCI-NC15 y finalmente las muestras de acero API 5L X60 sometidas a tratamiento térmico de temple no convencional con tiempo de permanencia de 30 minutos se identificaron como: X60MCI-NC30. La importancia del tratamiento térmico no convencional respecto al material base y tratamiento térmico convencional es el tipo de microestructura obtenida, su comportamiento electroquímico en las soluciones utilizadas que simulan suelo y sus propiedades mecánicas.

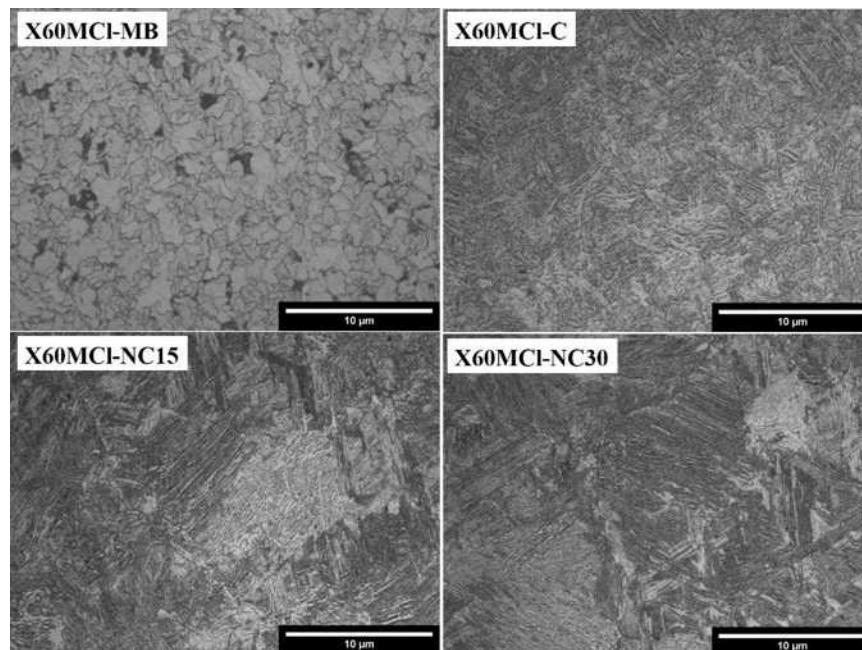


Figura 19. Microestructura del acero X60 MCI a) en condición de llegada (X60MCI-MB), b) templado a 950 °C (X60MCI-C), c) temple no convencional a 1050 °C con 15 minutos de permanencia (X60MCI-NC15) y d) temple no convencional a 1050 °C con 30 minutos de permanencia (X60MCI-NC30).



En la Figura 20 X60MCl-MB, X60MCl-C, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30, tal como se puede observar los cambios asociados a los distintos tratamientos térmico realizados al acero X60MCl-MB con tamaño de grano promedio de 6 μm . En el acero X60MCl-C sometido al tratamiento térmico convencional puede verse que se generó un cambio en el tamaño de grano pro-austenítico, pequeños y grandes granos coexisten en la microestructura. La tasa de enfriamiento favorece la formación de una mezcla de ferrita poligonal, perlita, bainita granular y martensita en forma de listones [48]. En los aceros con tratamiento térmico no convencional X60MCl-NC15 (23.6 μm) y X60MCl-NC30 (56.6 μm), un incremento en el tamaño de grano pro-austenítico puede ser observado comparado al acero X60MCl-MB y X60MCl-C, y las fases presentes son bainita granular y ferrita acicular. Esto podría ser explicado por el principio de disolución de los carburos o carbonitruros de Niobio (NbCN) y permitir que algunos granos de austenita crezcan rodeados de granos finos, lo cual hace una combinación de las propiedades mecánicas incrementando la resistencia mecánica en el orden de hasta 200 MPa.

A 1050 °C se promueve la disolución del Niobio (Nb) en austenita, debido al efecto de arrastre del soluto de Nb que promueve la formación de bainita, mientras que la precipitación de los Carburo de Niobio (NbC), puede promover la formación de ferrita acicular por incremento de los sitios de nucleación de la ferrita acicular [49]. La bainita en las muestras X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30 son más abundantes y finas comparadas con el acero X60MCl-C.

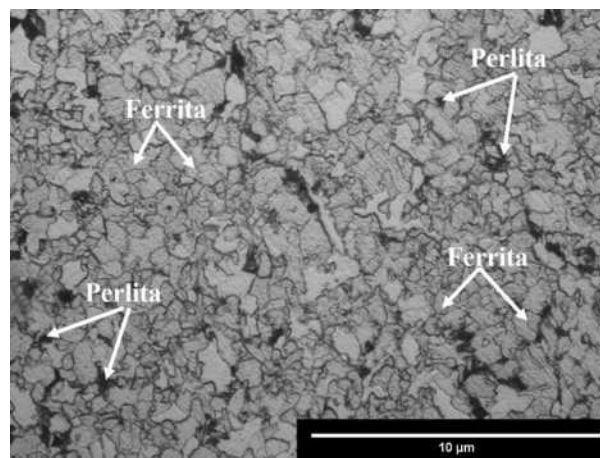


Figura 20. Microestructura del acero X60MCl-MB, mostrando la fase continua ferrita más colonias pequeñas de perlita con diferente morfología.



En la Figura 21, se puede observar con más detalle la microestructura del acero X60MCI-MB, el tratamiento termomecánico a la cual está sujeto este tipo de acero induce la formación de granos de ferrita poligonal y cuasi-poligonal, además de pequeñas áreas de perlita.

4.2.- Caracterización del comportamiento electroquímico y resistencia a la corrosión del acero microaleado X60 con y sin tratamiento térmico

En la Figura 22 se muestra el comportamiento del acero X60MCI-MB, X60MCI-C, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30, en solución NS4. El potencial de corrosión (E_{corr}), de las muestras de acero en condición de temple convencional y con tratamiento térmico de temple no-convencional con 15 minutos de austenización es más activo (más negativo) con valores de -802 ± 12 mV y -819 ± 10 mV respectivamente, que el de las muestras de acero sometidas a tratamiento térmico no convencional con 30 minutos de permanencia y las muestras de acero en condición de llegada para las cuales se registró un valor de $E_{corr} = -789 \pm 8$ mV. Esto significa que el acero en condición de temple convencional y el sometido a temple no-convencional con 15 min de austenización tienen mayor propensión a corroerse.

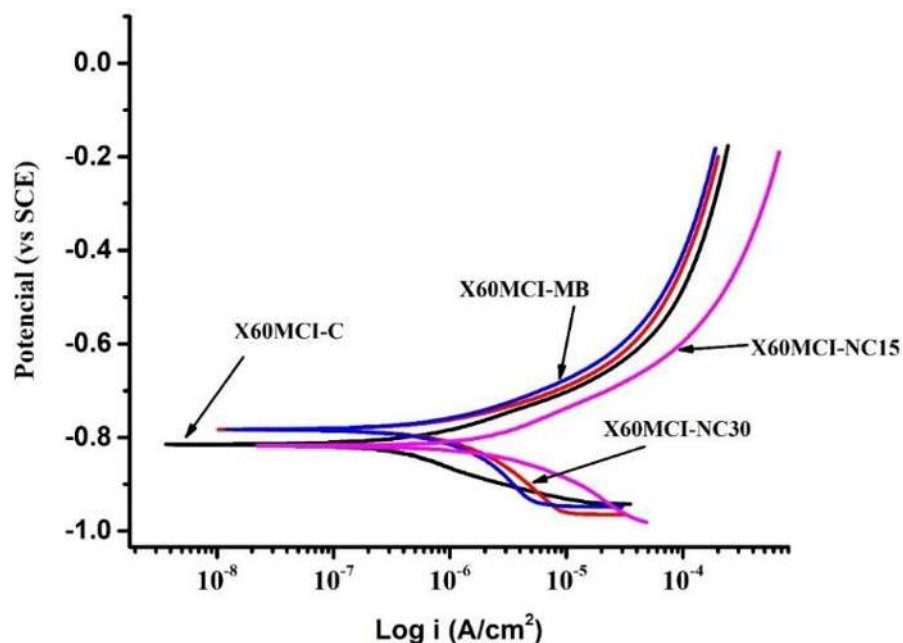


Figura 21. Curvas potenciodinámicas del acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y con los diferentes tratamientos térmicos (X60MCI-C, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30) en solución NS4



También en las curvas de polarización de la Figura 22, se puede observar que la cinética de la reacción anódica y catódica está controlada por activación para todas las condiciones metalúrgicas del acero API 5L X60. La reacción catódica de las muestras X60MCI-C y X60MCI-NC15 presentan las pendientes de menor valor y las salidas de corriente anódica más elevadas. En este electrolito no se presentó la formación de productos de corrosión que provoquen en la superficie una condición pasiva. Se trata de aleaciones muy reactivas electroquímicamente en la solución NS4, esto significa que la densidad de corriente anódica se incrementa de forma pronunciada con un ligero aumento del potencial en sentido anódico. El acero X60MCI-NC30 tiene una I_{corr} ($3.46 \mu A/cm^2$), menor comparada al acero X60MCI C ($8.17 \mu A/cm^2$) y X60MCI-MB ($4.84 \mu A/cm^2$). Los aceros X60MCI-MB y X60MCI C tienen un valor de I_{corr} más alto que indica una mayor velocidad de corrosión, conforme a la teoría del potencial mixto, puede ser conocido que la fase ferrita es más fácilmente corroído desde el punto de vista termodinámico [50].

La bainita que se forma durante el enfriamiento continuo modifica la velocidad de corrosión, mostrando mejor resistencia a la corrosión que la ferrita acicular durante el estado de corrosión inicial, pero su influencia a largo termino sobre la resistencia a la corrosión es limitada [51]. También se puede observar que el acero X60MCI-MB tiene una I_{corr} muy similar a la I_{corr} del acero X60MCI-NC30.

Por otra parte, las muestras de acero X60MCI-MB, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30 cuando se polarizaron potenciodinámicamente en la solución CAMP presentaron una cinética electroquímica muy similar de control por activación. En este electrolito ligeramente alcalino la muestras X60MCI-NC30 presentaron el E_{corr} más activo mientras que las muestras X60MCI-C tienen el potencial de corrosión más noble como se muestra en la figura 23.

El comportamiento anódico es muy activo para sobrepotenciales anódicos de menos de 200 mV, pero la reacción se polariza a sobrepotenciales mayores para las muestras de acero en todas las condiciones metalúrgicas. Las muestras de acero X60MCI-C, X60MCI-MB, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30 presentaron un proceso de corrosión uniforme sin la formación de productos de corrosión que provocaran pasivación de la superficie.

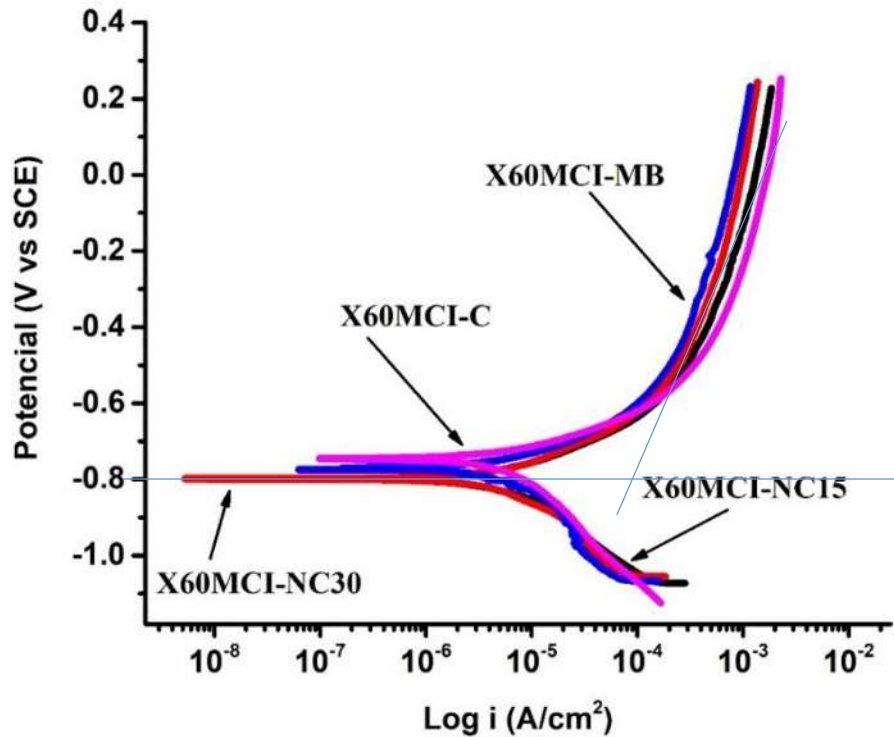
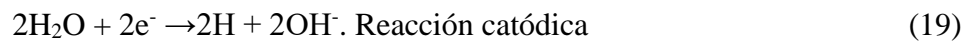


Figura 22. Curvas potenciodinámicas del acero en condición de llegada (X60MnCrNb-MB) y con los diferentes tratamientos térmicos (X60MnCrNb-C, X60MnCrNb-NC15 y X60MnCrNb-NC30) en solución CAMP

Los valores de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) de las muestras en las 4 condiciones están en el mismo orden de magnitud alrededor de $8 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ lo cual representa una ventana de velocidad de corrosión de 0.8 a 1.28 mm/año.

En solución alcalina o neutra las reacciones que se presentan en la superficie de las muestras de acero API 5L X60 considerando al Fe como base, son:



Por el otro lado, las pendientes de Tafel en la rama anódica tienden a incrementar lo cual corrobora la disminución de la susceptibilidad a la corrosión en los aceros tratados térmicamente. También se observa que las pendientes catódicas tienen valores menores comparados con la pendiente anódica, esto indica que la corrosión de las muestras está más influenciada por la reacción anódica que es más lenta que la reacción catódica [52].



El tiempo de austenización juega un papel importante en el comportamiento electroquímico de los aceros ya que induce la disolución de una gran cantidad de carburos y carbonitruros en la austenita, y su redistribución en la matriz [53].

Conforme a los parámetros cinéticos obtenidos por la polarización potenciodinámica, el tratamiento térmico modifica la capacidad catalítica superficial de las muestras de acero X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30 modificando la velocidad de reacción de reducción de la molécula de agua con respecto al acero sin tratamiento térmico (X60MCl-MB), esto indirectamente modifica la cinética de generación y absorción del hidrógeno.

4.3-. Efecto de la microestructura en la actividad catalítica superficial a diferentes potenciales catódicos

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), es una técnica electroquímica de corriente alterna que se considera de mínima perturbación debido a que se aplica un sobrepotencial alternante anódico y catódico a través de una señal senoidal de voltaje de baja amplitud a diferentes frecuencias. Esta técnica es útil para estudiar la capacidad catalítica de diferentes materiales conductores sólidos, líquidos y pastosos así como para estudiar cinética de las reacciones que involucran formación de hidrógeno atómico por reacciones electroquímicas en ambientes acuosos [54]. Lo anteriormente expuesto hace a esta técnica una poderosa herramienta para la evaluación de electrocatalizadores y celdas de combustible. En las Figuras 24 y 25, se muestran los espectros de Nyquist y la densidad de potencia espectral (DPE), de las muestras de acero X60MCl-MB, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30 en solución NS4 y CAMP, respectivamente a potencial de circuito abierto y potenciales catódicos de -200 mV, -300 mV, -400 mV y -500 mV.

Claramente se puede observar que todos los espectros tienen una tendencia a disminuir la resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}), excepto a potencial catódico de -200 mV que incremento la resistencia a la transferencia de carga.

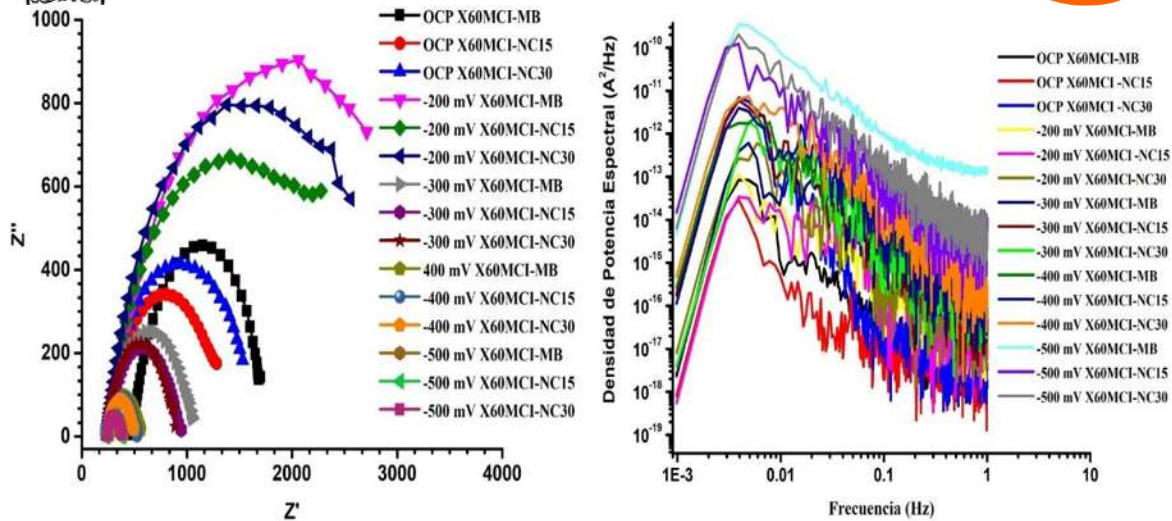


Figura 23. Espectros de Nyquist y la densidad de potencia espectral (DPE) del acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-C, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30), a diferentes potenciales catódicos en solución NS4.

De manera general, se observa que el comportamiento de la reacción catódica del acero con las diferentes condiciones metalúrgicas presenta un mecanismo similar, aunque es sensible a al sobrepotencial catódico, con una mayor resistencia a la transferencia a la carga del acero X60MCI-MB, seguido del acero X60MCI-NC30 y con una menor resistencia a la transferencia de carga del acero X60MCI-NC15.

Para el acero en condición de llegada y los no-convencionalmente templados, la resistencia a la transferencia de carga disminuye al incrementarse el sobrepotencial catódico. Se trata de una interfase electrificada activa cuyo comportamiento se puede tratar como si estuviera compuesta por elementos eléctricos formando un circuito eléctrico de una resistencia en paralelo con una capacitancia. Se trata de la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa, éstos elementos en paralelo estarían conectados en serie con la resistencia del electrolito o solución.

También se muestran los espectros de Densidad de Potencia Espectral (DPE), de los aceros X60MCI-MB, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30 en la solución CAMP, a potencial de circuito abierto (PCA) y a diferentes potenciales catódicos (-200 mV, -300 mV, -400 mV y -500 mV), como se muestra en la figura 25.

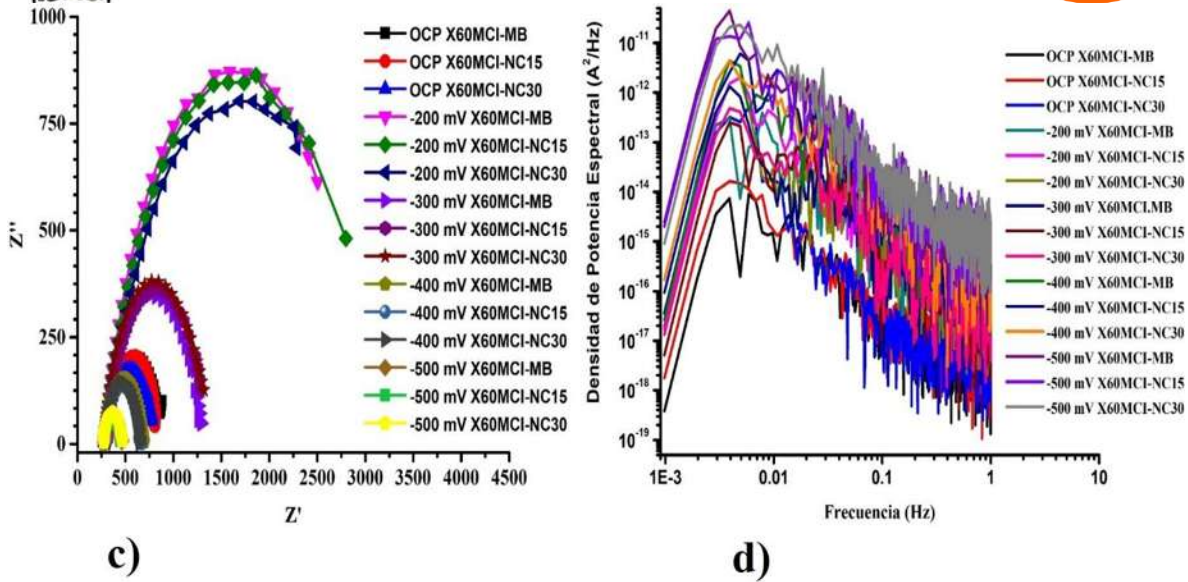


Figura 24. Espectros de Nyquist y de densidad de potencia espectral (DPE) del acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-C, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30) a diferentes potenciales catódicos en solución CAM

De manera general se puede observar, que el incremento de los potenciales catódicos, tiende a dar valores de potencia espectral mayores y esto tiene explicación en la interacción de la microestructura-solución de suelo. Los cambios en la potencia espectral tienen relación directa en la actividad superficial de las diferentes condiciones metalúrgicas de los aceros ensayados.

La microestructura ferrita-bainita de los aceros X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30, tiende a tener valores de potencia espectral mayores con el incremento del sobrepotencial catódico, lo que puede indicar una mayor ocurrencia de eventos de evolución y absorción de hidrógeno atómico sobre la superficie.

4.4.- Análisis electroquímico del proceso de sorción del hidrógeno en probetas ensayadas con y sin tratamiento térmico bajo polarización catódica

El hidrógeno absorbido sub-superficialmente en las muestras de acero que no se encuentre ubicado en trampas irreversibles, puede ser extraído por medio de una oxidación electroquímica en solución diluida de hidróxido de sodio (NaOH). En este proceso, los átomos de hidrógeno absorbidos difunden hacia la superficie del acero por el gradiente de concentración que se genera por la oxidación de los átomos de hidrógeno que se encuentran adsorbidos en las capas más cercanas a la superficie en contacto con el electrolito.



La reacción electroquímica de oxidación del hidrógeno que se representa por la ecuación 20, provoca la correspondiente corriente anódica que se registra en función del tiempo de aplicación de la polarización potencioestática como se ilustra en las figuras 26, 27 y 28 [43].

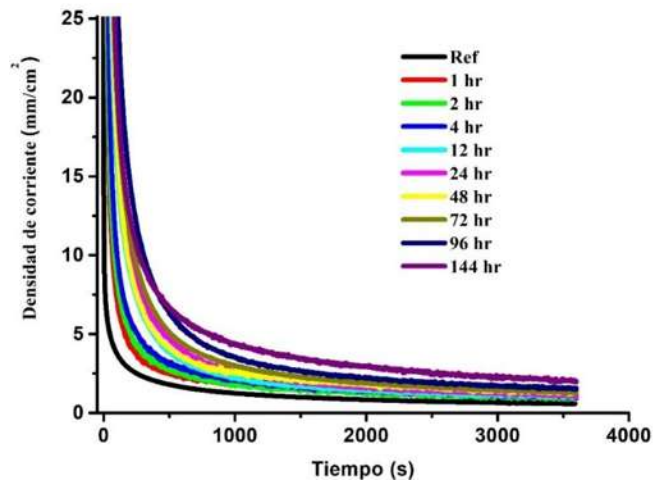


Figura 25. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60MCl-MB en solución NS4

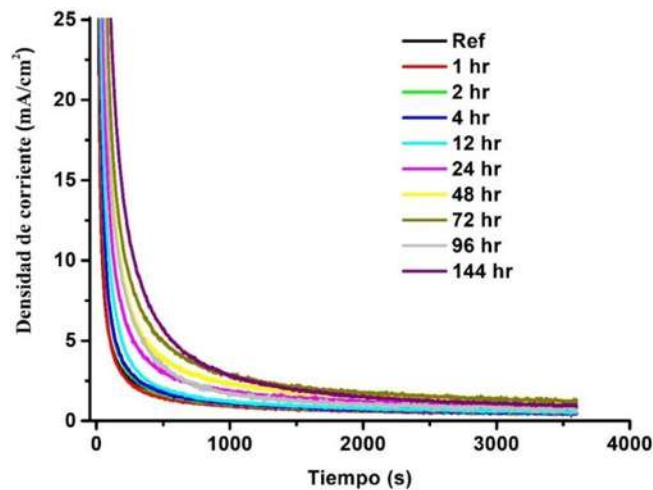


Figura 26. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60MCl-C en solución NS4

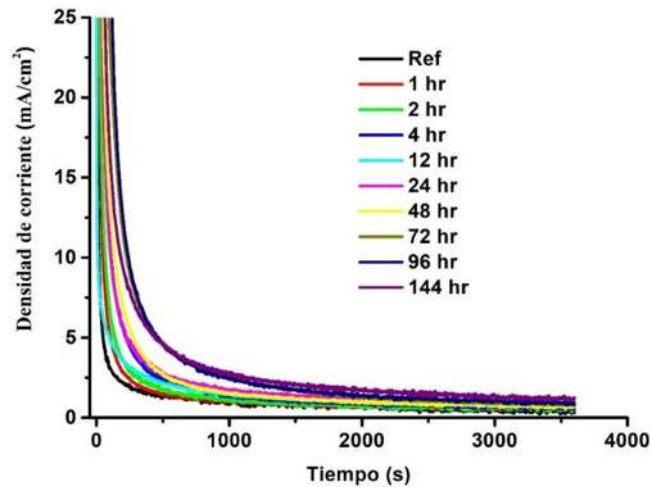


Figura 27. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60MCl-NC30 en solución NS4

En la Figura 26, se presentan las cronoamperometrías correspondientes a muestras del acero X60MCl-MB sometidas a hidrogenación electroquímica por diferentes periodos de tiempo, desde 1 hasta 144 horas en solución NS4. Como se expuso en la sección 5.8, en las cronoamperometrías se incluye el resultado de una muestra que no se somete a hidrogenación, la cual se designa como muestra blanco o referencia (Ref), la cual corresponde al hidrógeno presente en las muestras como consecuencia del proceso de manufactura.

Como se puede observar en las figuras 26 a 28, las muestras se sometieron a hidrogenación electroquímica por 1, 2, 4, 12, 24, 48, 72, 96 y 144 hrs, para así poder determinar la susceptibilidad a la absorción de hidrógeno de las diferentes condiciones metalúrgicas. La más alta densidad de corriente anódica esta dado en el acero X60MCl-MB y es por la más alta capacidad para atrapar hidrógeno en la microestructura ferrita-perlita, este hidrógeno atrapado es oxidado en la superficie de las muestras analizadas.

Se observa que, con el incremento del tiempo de hidrogenación, el acero X60MCl-MB absorbe más hidrógeno. En las Figuras 27 y 28, se muestra las curvas cronoamperometricas de los aceros X60MCl-C y X60MCl-NC30. La densidad de corriente anódica en el acero X60MCl-NC30 es menor que en el acero X60MCl-C, es por la microestructura ferrita-bainita obtenida en el enfriamiento continuo.



A través de las cronoamperometrías se calcula el área bajo la curva y usando la Ley de Faraday se obtiene la concentración de hidrógeno por cada una de las condiciones metalúrgicas.

El procedimiento de hidrogenación a diferentes tiempos, 2, 4, 12, 24, 48, 72 y 96 horas, se realizó en la solución CAM, y las cronoamperometrías del proceso de oxidación electroquímica del hidrógeno se presentan en las figuras 29, 30 y 31 para las muestras de acero X60MCl-MB, X60 MCl-NC15 y X60 MCl-NC30 respectivamente.

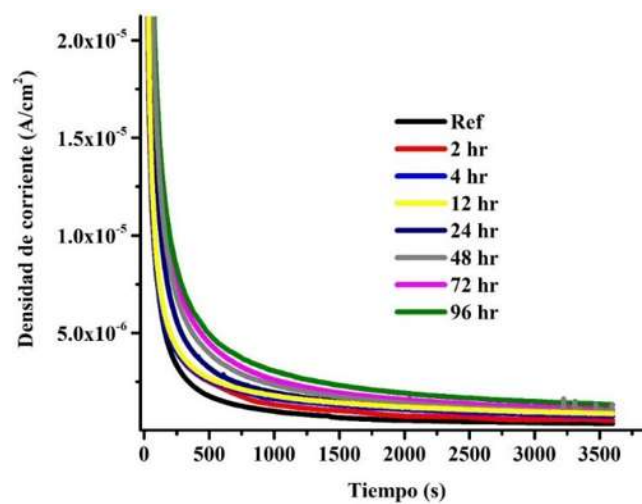


Figura 28. Curva de oxidación electroquímica del acero X60MCl-MB en solución CAMP

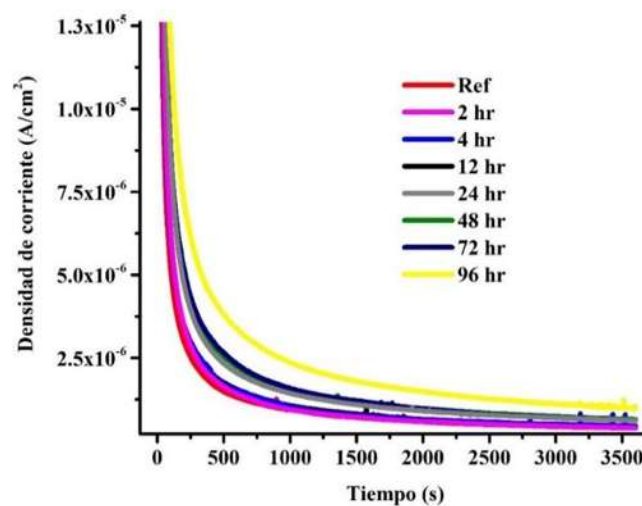


Figura 29. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60MCl-NC15 en solución CAM

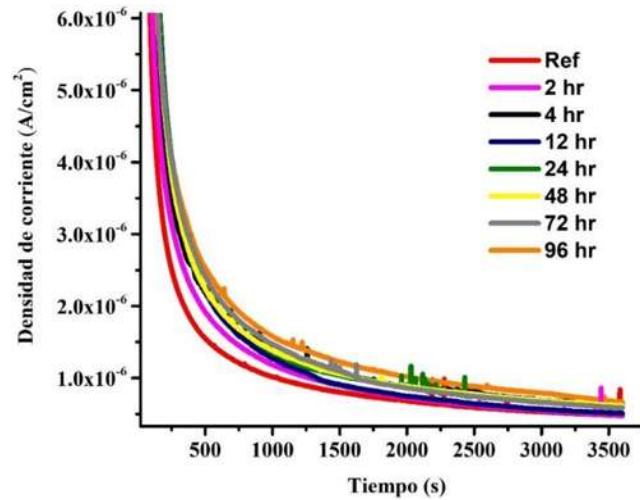


Figura 30. Curvas de oxidación electroquímica del acero X60 MCI-NC30 en solución CAMP

Para el caso de hidrogenación en la solución CAM, se observó la más alta densidad de corriente anódica en las muestras de acero en la condición de llegada X60MCI-MB y por la más alta capacidad de atrapamiento reversible de hidrógeno en la microestructura ferrita-perlita, este hidrógeno atrapado es oxidado en la superficie de las muestras analizadas. Para los aceros X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30 se tiene un comportamiento similar con incremento en la concentración volumétrica de hidrógeno sub-superficial a mayor tiempo de hidrogenación pero no se observó una tendencia definida.

Las cronoamperometrías obtenidas para los diferentes intervalos de hidrogenación no mostraron valores siempre crecientes en función del tiempo de hidrogenación, observándose comportamiento variable, el cual puede asociarse al complejo proceso dinámico que se lleva a cabo en la interface metal-solución de suelo. En etapas iniciales el hidrógeno generado sobre la superficie del acero es fácilmente absorbido por las diferentes imperfecciones cristalinas, debido a la gran disponibilidad de estos. Pero a medida que los sitios en los que se puede alojar el hidrógeno se van saturando el proceso de absorción sub-superficial se hace lento y completamente dependiente del proceso de difusión hacia dentro del acero.



Este proceso de difusión se lleva a cabo desde zonas con alta concentración (superficie del acero) a zonas de baja concentración (volumen interno de la muestra de acero), y como la distribución del hidrógeno a través del acero no es uniforme por la presencia de sitios preferenciales de alojamiento, se generan perfiles de concentración del hidrógeno atómico.

4.4.1.- Concentración de hidrógeno

En las Figuras 32 y 33, se muestran el comportamiento de la concentración de hidrógeno absorbido sub-superficialmente a diferentes tiempos de hidrogenación electroquímica por el método de oxidación electroquímica para las muestras ensayadas en solución NS4 y CAMP, respectivamente.

Se observa que la concentración de hidrógeno se incrementa conforme los periodos de hidrogenación se hacen más prolongados, aunque con una dispersión en los resultados de aproximadamente 20% en la concentración de hidrógeno, lo cual refleja un proceso electroquímico con una dinámica variable en la interface metal-electrolito [55]. Lo que sí se demuestra en el presente estudio es que el acero en la condición de llegada, esto es, con una microestructura aleatoria ferrita/perlita (X60MCI-MB), absorbe más hidrógeno atómico (Ha), en las dos soluciones NS4 y CAMP.

Sin embargo, la absorción de hidrógeno presenta diferente tendencia en cada electrolito. En solución estándar NS4, el acero X60MCI-MB absorbe más hidrógeno porque la difusión de este elemento se da en todas las direcciones en el volumen de metal de decenas de micrómetros de espesor, sin perturbación alguna a lo largo de las bandas de ferrita [56].

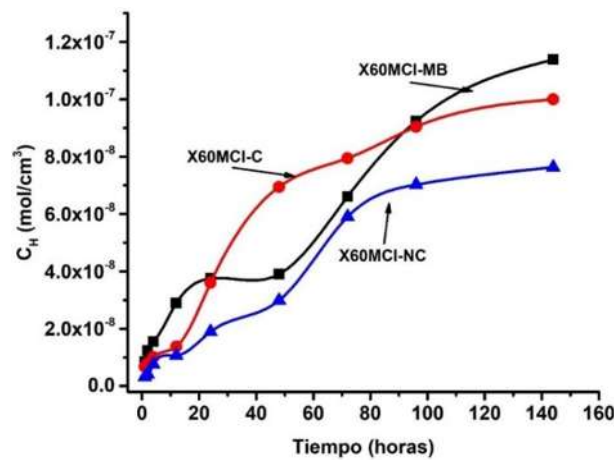


Figura 31. Concentración de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-C y X60MCI-NC30), en solución NS4.



El acero X60MCl-C tiene un comportamiento más fluctuante comparado con el acero X60MCl-MB, aunque se observó que a mayor tiempo de hidrogenación también se incrementó la concentración. Para tiempos de hidrogenación de 48 y 72 horas este acero presentó mayor concentración de hidrógeno que el acero X60MCl-MB, pero a tiempos de hidrogenación mayores de 72 horas, la concentración de hidrógeno en las muestras de acero X60MCl-fue menor que la obtenida para las muestras de acero X60MCl-MB. Lo anterior se relaciona con la mezcla de microestructura ferrita/bainita como se puede observar en la Figura 32. El acero X60MCl-NC30 tiene una menor susceptibilidad a la absorción de hidrógeno atómico comparado con los aceros X60MCl-MB y X60MCl-C, asociado al cambio microestructural debido al tratamiento térmico no convencional. La bainita en el acero X60MCl-C tiene menor permeabilidad que la microestructura perlítica [57], lo que indica que los cambios microestructurales influyen grandemente en el comportamiento del hidrógeno absorbido. El acero X60MCl-NC30 tiende a absorber menos hidrógeno comparado a los aceros X60MCl-MB y X60MCl-C a diferentes tiempos de hidrogenación. Esto es probablemente debido a la microestructura bainita granular/ferrita acicular, con alta tenacidad de la ferrita acicular y alto umbral de concentración de hidrógeno para inducir al agrietamiento por hidrógeno [58]. En la Figura 33, se muestran el comportamiento de la concentración de hidrógeno atómico en solución CAMP, de los aceros X60MCl-MB, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30.

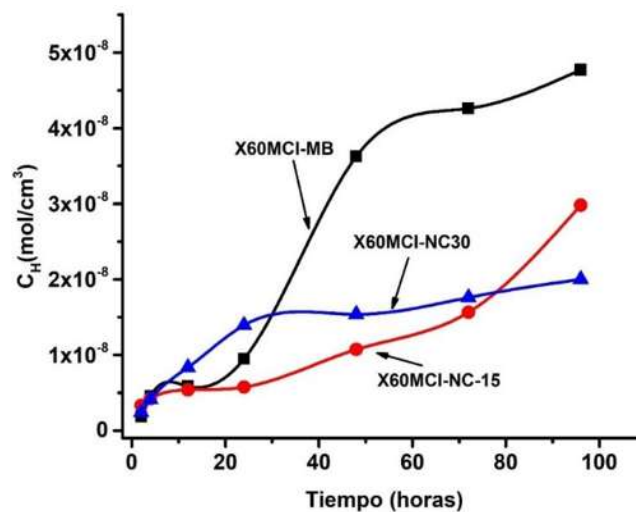


Figura 32. Concentración de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30) en solución CAMP



Para esta solución el acero X60MCI-NC15 tiene valores menores de C_H , hasta las 96 horas de hidrogenación en la que aumenta la C_H . El acero X60MCI-MB, tiene valores de C_H de hidrógeno más altos que los aceros X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30, lo que corrobora la gran influencia de la microestructura en la absorción de hidrógeno mostrada en la solución NS4. Por otro lado, el acero X60MCI-NC30 tiene valores intermedios de concentración de hidrógeno con una tendencia a disminuir a las 72 horas de hidrogenación. El comportamiento de los aceros X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30 se debe a la microestructura presente en el acero después del tratamiento térmico, la única diferencia entre los dos tratamientos térmicos realizados en estos aceros es la duración del tiempo de austenización con 15 para el acero X60MCI-NC15 y 30 para el acero X60MCI-NC30, esta variación tiene gran influencia en el comportamiento de la absorción del hidrógeno atómico en la solución CAMP. La principal diferencia que da como resultado entre los aceros el tiempo de austenización es la generación de mayor fase ferrita acicular para el acero X60MCI-NC30 y por tanto una mayor cantidad de trampas reversibles en el acero que es característica de esta microestructura.

4.4.2.- Coeficiente de permeación de hidrógeno

El coeficiente K , no es más que el valor que resulta de dividir la concentración de hidrógeno absorbido por el acero durante la hidrogenación y la concentración de hidrógeno generado sobre la superficie del acero, durante la oxidación electroquímica; es decir, es la relación entre el hidrógeno que se genera y se absorbe en el acero con la cantidad de hidrógeno que se oxida saliendo del acero, es en términos precisos la eficiencia de la absorción de hidrógeno.

En las Figuras 34 y 35 se muestran el comportamiento del coeficiente de permeación de los aceros ensayados en las soluciones NS4 y CAMP, respectivamente. El coeficiente K es el parámetro indicativo para una evaluación directa de la capacidad de absorción de los aceros estudiados y este valor refleja la dinámica del proceso en la interface ambiente-superficie [55].

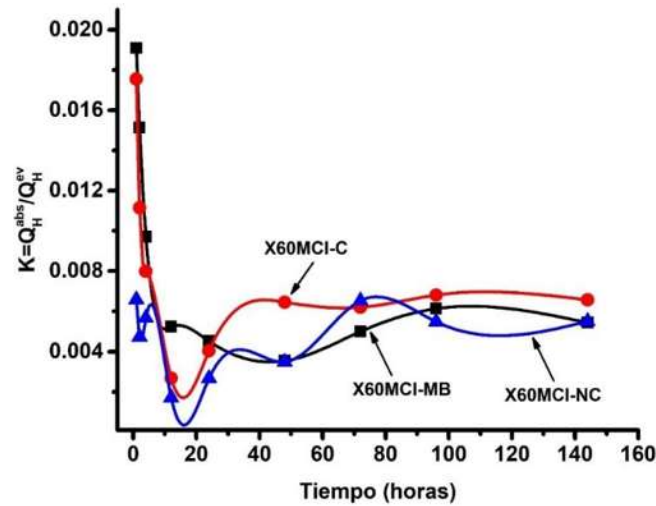


Figura 33. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-C y X60MCI-NC30,) en solución NS4.

En la Figura 34, se muestra el coeficiente de permeación del hidrógeno (K), para los aceros X60MC-MB, X60MCI-C y X60MCI-NC30, respectivamente en la solución NS4.

El acero ensayado en sus tres condiciones metalúrgicas es permeable a la absorción de hidrógeno, aunque la dinámica a la cual ocurren es diferente para cada uno de las muestras ensayadas.

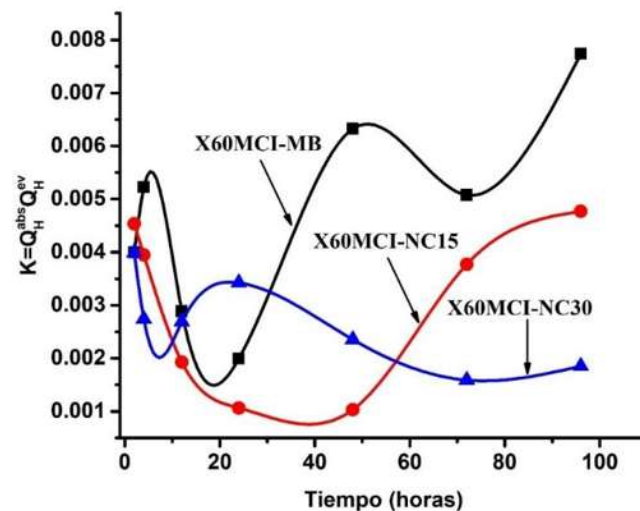


Figura 34. Coeficiente de permeación de hidrógeno del acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-C y X60MCI-NC30) en solución CAMP.



Los aceros X60MCI-MB y X60MCI-C, muestran un comportamiento fluctuante en el que se presenta la saturación de hidrógeno atómico en la superficie después de 1 hora de hidrogenación, aunque los aceros continúan absorbiendo hidrógeno a tiempos de hidrogenación más largos, aunque a una tasa más baja. La K en los aceros con microestructura ferrita y ferrita-bainita nos da una indicación del comportamiento en la susceptibilidad al daño por hidrógeno. Por el contrario, el acero X60MCI-NC30 muestra un comportamiento similar pero menos permeable que otros aceros ensayados, en la misma forma como en los aceros X60MCI MB y X60MCI-C, muestra un máximo en la solubilidad del hidrógeno a las 2 horas.

En la solución CAMP se puede observar un comportamiento más variable en el coeficiente de permeación de hidrógeno. El acero X60MCI-MB tiene valores más altos, seguido por el acero X60MCI-NC15 y por último el acero X60MCI-NC30. La variabilidad en el comportamiento es principalmente por la microestructura presente en los aceros ensayados, pero de manera más puntual podemos atribuir a cada uno de los aceros ensayados una diferente eficiencia en la capacidad de absorber hidrógeno atómico que se genera electroquímicamente en la superficie.

Debido a la polarización catódica (-200 mV vs ECS), la generación de hidrógeno atómico se da una tasa constante en los primeros momentos, pero a medida que avanza el tiempo de polarización catódica los valores de corriente catódica tienden a valores de menos de 10 nAcm^{-2} , lo que indica que la superficie sobre la que se reducen las moléculas de agua, generando el hidrógeno atómico, presenta cambios de actividad electroquímica en términos catalíticos por la presencia del hidrógeno en las fases presentes en el acero dependiendo de su condición metalúrgica. Además del efecto del hidrógeno en la superficie está la contribución de especies como CO_3 y HCO_3 que se depositan la superficie de los aceros polarizados catódicamente y generen sales, las cuales modifican la adsorción y absorción del hidrógeno, de otros iones y de las moléculas de agua.



4.5.- Determinación del contenido de hidrógeno en muestras con y sin tratamiento térmico por análisis de detección de retrocesos elásticos (ERDA)

En la Figura 36, se muestra la concentración de hidrógeno en los aceros en condición de llegada (X60MCI-MB) y los tratados térmicamente (X60MCI-C y X60MCI-NC30) determinada por mediciones con el acelerador de iones positivos en probetas hidrogenadas a por periodos de 1, 4, 12, 24 48 y 72 horas. Las muestras de acero en las diferentes condiciones metalúrgicas se sometieron a hidrogenación electroquímica con el mismo método descrito en la sección de experimental pero sólo en la solución NS4. Como se mencionó anteriormente, en la hidrogenación se propicia la reducción de la molécula de agua en el electrolito con pH neutro y ausencia de oxígeno para formar el hidrógeno atómico, el cual, es adsorbido y después puede ser absorbido en la sub-superficie del acero para después difundir a través de las películas superficiales de esta aleación bajo la influencia del campo eléctrico y del gradiente de concentración de hidrógeno que se genera por la alta concentración de éste en la superficie debido a la polarización [59].

Como se puede observar al comparar las figuras 32 y 33 con la 36, la concentración de hidrógeno calculada por ERDA es varios órdenes de magnitud más alta comparado a la técnica de oxidación electroquímica. La menor cantidad de hidrógeno absorbido por la técnica de oxidación electroquímica es debido a que con esta técnica se oxidan los átomos de hidrógeno que se encuentran solubilizados y en trampas reversibles en las primeras capas atómicas del acero, mientras que el método ERDA determina la concentración de hidrógeno absorbido hasta una profundidad de alrededor de 10 μm lo cual depende de la intensidad del haz que se hace incidir en la superficie de la muestra. La intensidad del haz se determina por ensayos de calibración en muestras no hidrogenadas y en muestras después del máximo de horas que en el presente estudio fue de 72.

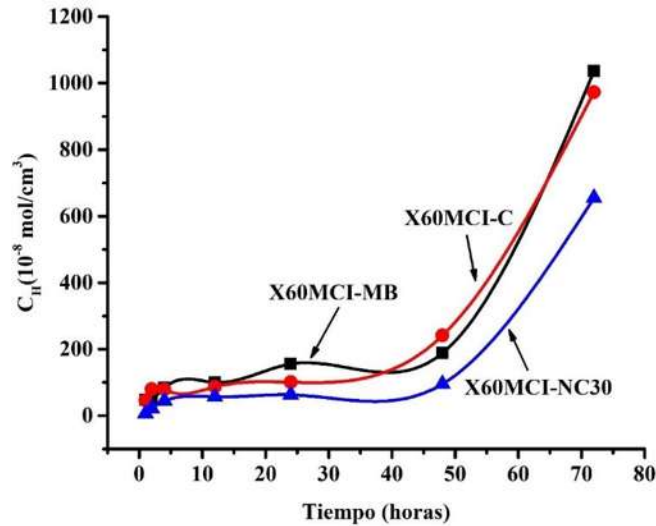


Figura 35. Concentración de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-C y X60MCI-NC30) en solución NS4.

Se puede observar que en el acero X60MCI-MB la concentración de hidrógeno absorbido sub-superficialmente incrementa con el tiempo de hidrogenación. Esto corrobora que la microestructura ferrita-perlita absorbe más hidrógeno atómico, es decir, más hidrógeno atrapado y se determina por un efecto combinado de su solubilidad y velocidad de difusión local [60]. Las trampas irreversibles en el acero X60MCI-MB causan distorsiones en la red cristalina y son localizaciones potenciales para el atrapamiento de hidrógeno [61] y disminuye la velocidad de transporte del hidrógeno a través del metal y tiene una probabilidad finita para la difusión atómica a ser atrapado en sitios donde el tiempo de residencia es más largo que el tiempo de residencia en un sitio intersticial normal [62], que facilita su determinación por ERDA.

Por el otro lado, los aceros X60MCI-C y X60MCI-NC30 muestran una menor susceptibilidad a la absorción de hidrógeno comparado con el acero X60MCI-MB a tiempos de hidrogenación más largos. El cambio en la microestructura debido al temple convencional y temple no convencional afecta la absorción de hidrógeno, la ferrita acicular y bainita formada en el tratamiento térmico incrementan las trampas reversibles, aunque en diferente cantidad debido a la temperatura de austenización. En el acero X60MCI-C, hay una concentración más alta de hidrógeno debido a una menor cantidad de trampas reversibles (principalmente dislocaciones), en la ferrita poligonal y bainita. Por el contrario, en el acero X60MCI-NC30 hay una menor concentración de hidrógeno debido a un gran número de



trampas reversibles en la bainita y ferrita acicular. Las dislocaciones liberan el hidrógeno dentro de la red más rápido que otro tipo de trampas [63] disminuye el tiempo de residencia del hidrógeno atrapado.

4.6-. Análisis de la dinámica de absorción del hidrógeno mediante análisis recursivo

García-Ochoa, et al., (2015), reporta que el análisis de recurrencia visual es otro enfoque usado para estudiar el comportamiento de sistemas dinámicos no lineales [64]. Este procedimiento ha sido usado para diferenciar las variabilidades estocásticas y caóticas. El principal instrumento del análisis recursivo son los gráficos recursivos (GR), que es especialmente útil para las representaciones graficas de los sistemas multidimensionales dinámicos [65]. Los GR, permiten evaluar la geometría de la dinámica de procesos con comportamiento no lineal dependiente incluso en sistemas no estacionarios. Esta es una herramienta grafica para el diagnóstico de periodicidades cambiantes u ocultas en la evolución de los sistemas dinámicos en el tiempo. Esta es una herramienta grafica para el diagnóstico de cambios y periodicidades ocultas en la evolución del tiempo de sistemas dinámicos, que de otra manera podrían ser no notados. Los gráficos recursivos son herramientas graficas elaboradas por Eckmann et al. Basados en la reconstrucción del espacio de fase [66].el método de GR, fue introducido para visualizar la dependencia del comportamiento del tiempo de los sistemas dinámicos, la cual pueden ser trazados como trayectorias en el espacio de fase [67, 68]. Esto representa la recurrencia de las trayectorias del espacio de fase m-dimensional x_i^{\rightarrow} . Lo siguiente es una representación gráfica de N*N-matriz:

$$R_{ij} = \theta(\varepsilon - \| x_i^{\rightarrow} - x_j^{\rightarrow} \|), i, j = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (22)$$

Donde $x_i^{\rightarrow} \in R^d$ (conjunto de números reales en un espacio n-dimensional conteniendo vectores). Uno asigna un punto negro al valor uno y un punto blanco al valor cero. Los autores, González-Sánchez, et al (2012), manifiestan que es posible separar la contribución para la cual el porcentaje de determinismo más alto que el que se asocia a un proceso en específico que presenta un comportamiento estocástico con bajo porcentaje de determinismo.



Esta separación es posible por el uso de los parámetros de análisis de recurrencia cuantitativo seleccionados: el porcentaje de determinismo (%DET), que no es más que el porcentaje de los puntos deterministas generados cerca de la línea diagonal (conjunto entero de puntos recurrentes).

Los gráficos recursivos aplicados al análisis de ruido electroquímico en corriente representan una poderosa herramienta de análisis no lineal como nos permite establecer claramente la dinámica de los primeros estados [69]. En las Figuras 38, 39 y 40, se muestra el porcentaje de determinismo (%DET), de los aceros X60MCl-MB, X60MCl-C y X60MCl-NC30 en solución NS4. Se tomaron las corrientes de oxidación de tres intervalos de hidrogenación 2 hrs, 48 hrs y 144 hrs, para poder determinar un comportamiento de la dinámica periódica asociada a los procesos asociados a la absorción de hidrógeno. La corriente de oxidación se dividió en partes de 1024 puntos, esto con el fin de poder observar los cambios asociados al determinismo y recurrencia de la oxidación del hidrógeno sub-superficial. También se analizó una muestra de cada una de las condiciones metalúrgicas sin hidrogenación electroquímica esto para poder eliminar la señal asociada a los procesos de manufactura y al tratamiento térmico de temple convencional y no convencional. En los aceros X60MCl-MB y X60MCl-C se tiene un comportamiento general que tiende a un valor mayor de porcentaje de determinismo para el caso de muestras sin hidrogenación electroquímica.

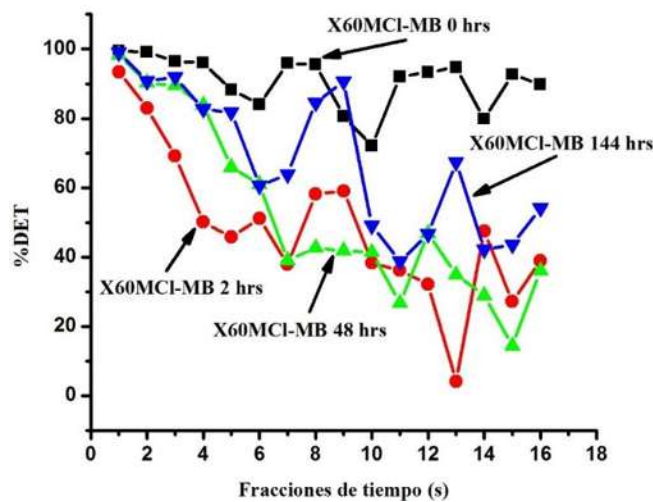


Figura 36. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB), en solución NS4.

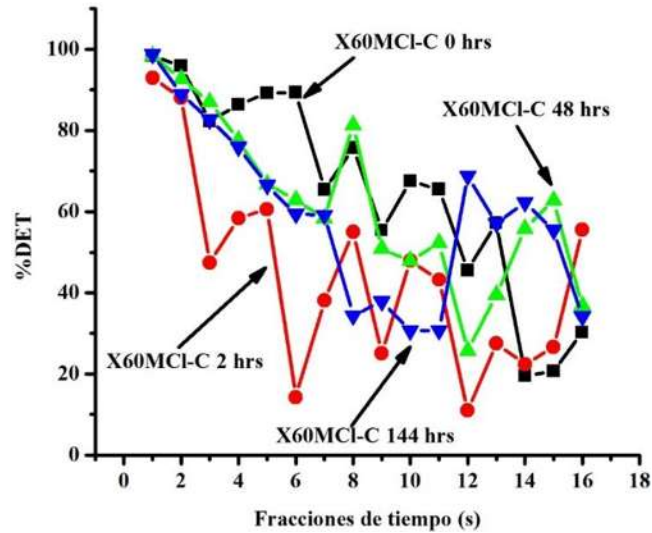


Figura 37. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero templado convencionalmente (X60MCl-C) en solución NS4.

Los aceros X60MCl-C y X60MCl-NC30 tienden a tener valores de porcentaje de determinismo (%DET), menores a medida que avanza el tiempo de registro de la serie de corriente asociada a la oxidación de hidrógeno atómico.

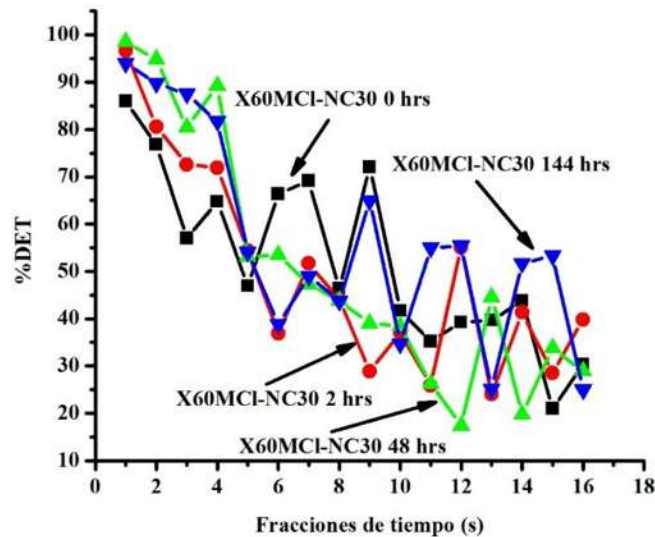


Figura 38. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC30) en solución NS4.



Lo que se puede inferir del comportamiento de los gráficos de %DET es que la microestructura en condición de llegada y los diferentes tratamientos térmicos influyen en gran medida en el comportamiento de la dinámica y de la cinética de absorción del hidrógeno atómico. Un porcentaje de determinismo bajo sugiere un proceso electroquímico con eventos que tienen un patrón poco definido por lo que no se presentan comportamiento con eventos periódicos a pesar de estar sometidos a una polarización potenciostática (potencial de interfase electrificada constante), las fluctuaciones de corriente no son periódicas ni en tiempo ni en intensidad por la variación de actividad electroquímica de la superficie. Lo anterior está íntimamente relacionado con la microestructura. En etapas iniciales el hidrógeno atómico que logra llegar a la superficie y es oxidado por la corriente anódica (170 mV) vs SCE), tiene valores de %DET altos mostrando que la fuerza de interacción sobre el tiempo es (duración de la interacción), es más alta [70], a medida que avanza el tiempo los valores del %DET tienden a disminuir, mostrando pérdida de la duración de las interacciones con respecto al tiempo.

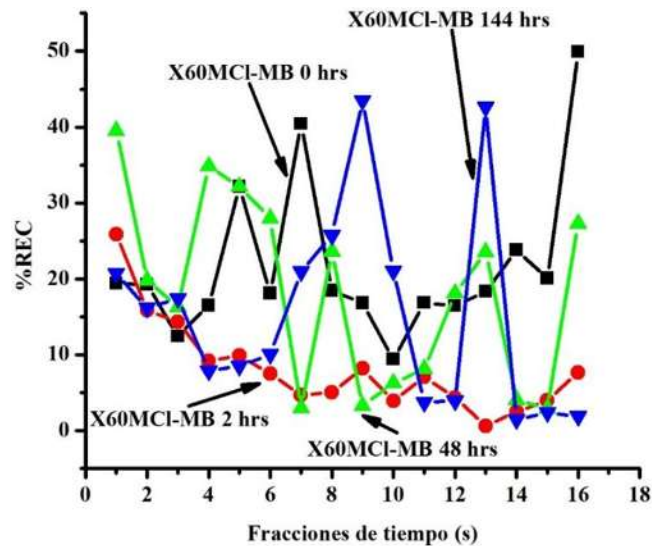


Figura 39. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%REC) en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) en solución NS4.

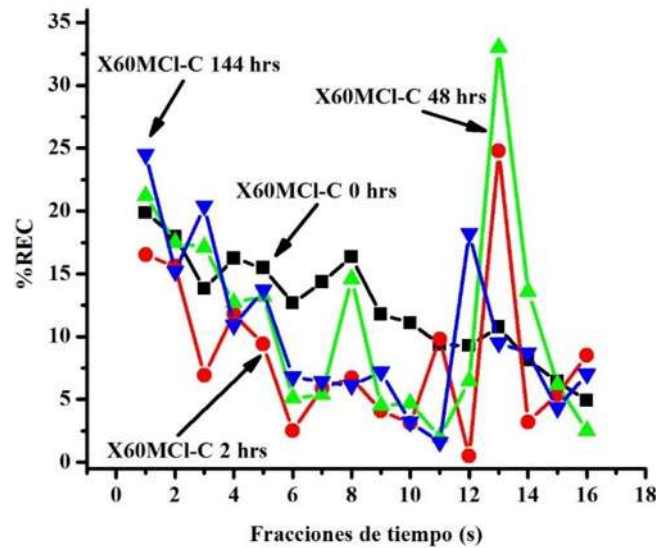


Figura 40. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%REC) en el acero templado convencionalmente (X60MCl-C) en solución NS4.

El porcentaje de puntos recurrentes (%REC), es usualmente generado de las señales recurrentes. Esto significa que más puntos recurrentes (señales de dinámica periódica, llevan a más alto %REC [70]. En las Figuras 41, 42 y 43 se muestran el comportamiento del porcentaje de recurrencia (%REC), de los aceros en condición de llegada (X60MCl-MB), y los tratados térmicamente (X60MCl-C y X60MCl-NC30), en solución NS4.

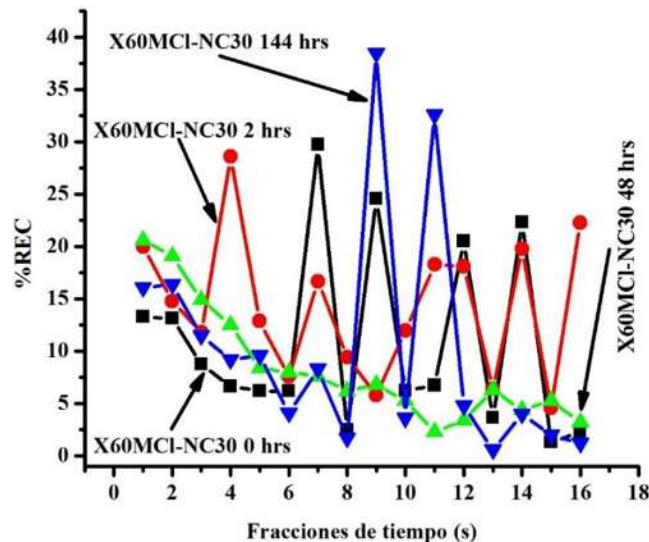


Figura 41. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%REC) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC30) en solución NS4.



Se tomó como punto de partida una muestra sin hidrogenación electroquímica (X60MCl-MB 0 hrs, X60MCl-C 0hrs y X60MCl-NC30 0 hrs), con 48 hrs de hidrogenación electroquímica (X60MCl-2 hrs), (X60MCl-48 hrs) y (X60MCl-144 hrs) para así poder tener una idea de la dinámica periódica asociada a los procesos de manufactura y a los procesos asociados al tratamiento térmico de temple convencional y no convencional. La elección que se hace es para poder asociar los cambios microestructurales debidos al tratamiento térmico convencional y no convencional a los procesos de absorción de hidrógeno. De manera general se puede decir que, se observa que la dinámica de interacción de las microceldas es afectada por los cambios asociados al tratamiento térmico, es decir, la microestructura cambia la cinética de absorción de hidrógeno atómico y esta se da por dinámica periódica.

En las figuras 41, 42 y 43, se muestra el comportamiento del %DET de los aceros en condición de llegada, (X60MCl-MB) y los tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en solución CAMP. El acero X60MCl-MB, tiene una tendencia muy estable en su comportamiento con la muestra sin hidrogenación electroquímica tendiendo a valores fluctuantes que tienden a valores altos de %DET.

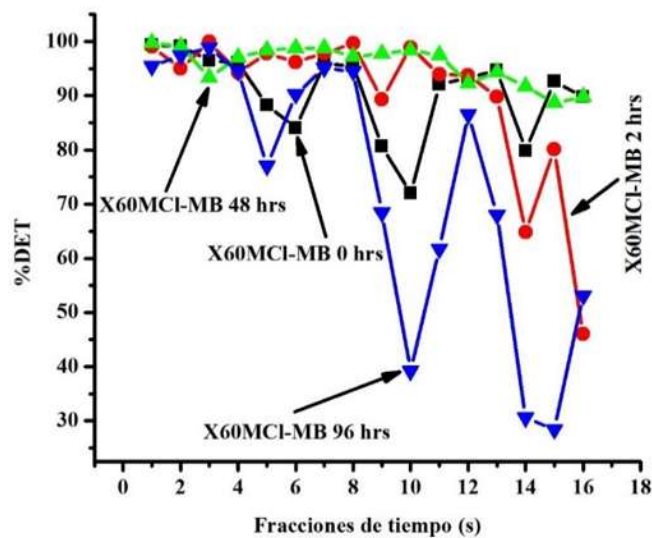


Figura 42. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) en solución CAMP.

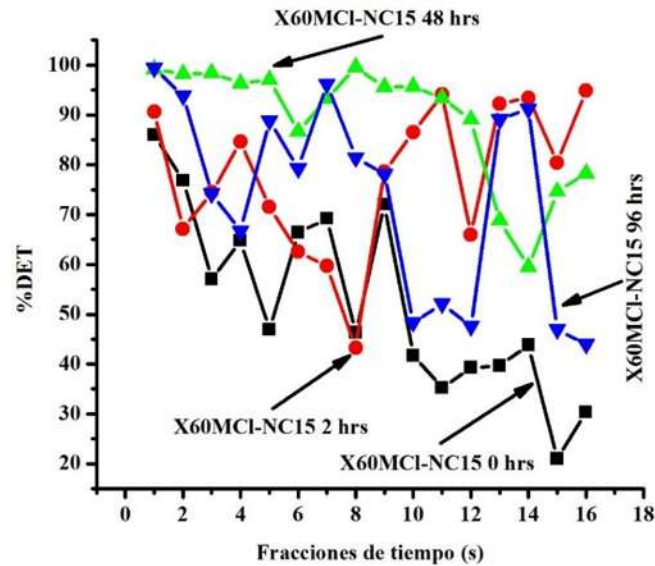


Figura 43. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC15) en solución CAMP.

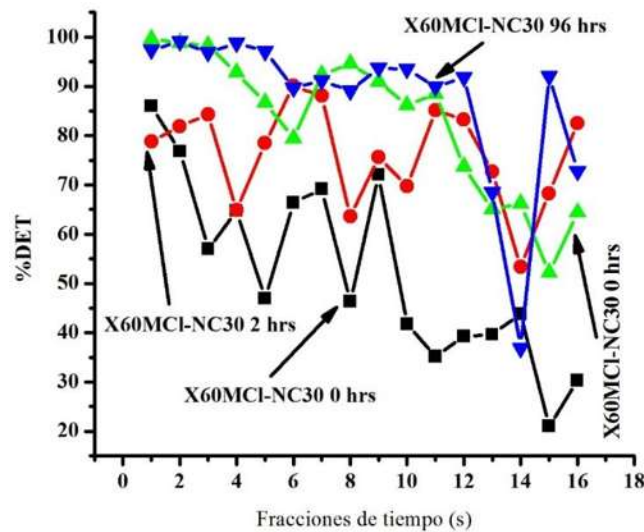


Figura 44. Comportamiento del porcentaje de Determinismo (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCl-NC30) en solución CAMP.

Con la hidrogenación electroquímica a las 2 hrs los valores del %DET tienden a mantenerse estables en un principio pero van cambiando a valores más bajos, es decir menos puntos recurrentes, disminuyendo la fuerza de interacción sobre el tiempo [70].



Este comportamiento sigue con los aceros tratados térmicamente, pero es muy marcado el comportamiento, de disminuir los valores del %DET, aunque a las 48 horas los valores del %DET subieron y se mantuvieron a lo largo del ensayo, para posteriormente disminuir al final del experimento, esto nos puede indicar que la condición metalúrgica experimenta un cambio en la dinámica y cinética de oxidación de hidrógeno sub-superficial y podría deberse al tiempo de saturación de hidrógeno atómico. El comportamiento en las 48 hrs de hidrogenación electroquímica se observa de igual manera en los aceros tratados térmicamente X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30. El %DET de los aceros X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30 en solución CAMP, tienen diferente tendencia entre ellos. Para el acero X60MCI-NC15, los valores de %DET son estables y con cambios ligeros, por el contrario, para el acero X60MCI-NC30 se tienen valores muy bajos comparados con los que tienen hidrogenación. El comportamiento a las 48 hrs, sigue marcando un cambio en la cinética de absorción de hidrógeno, teniendo valores altos en gran parte del ensayo indicando con esto mayor integración entre los puntos recurrentes.

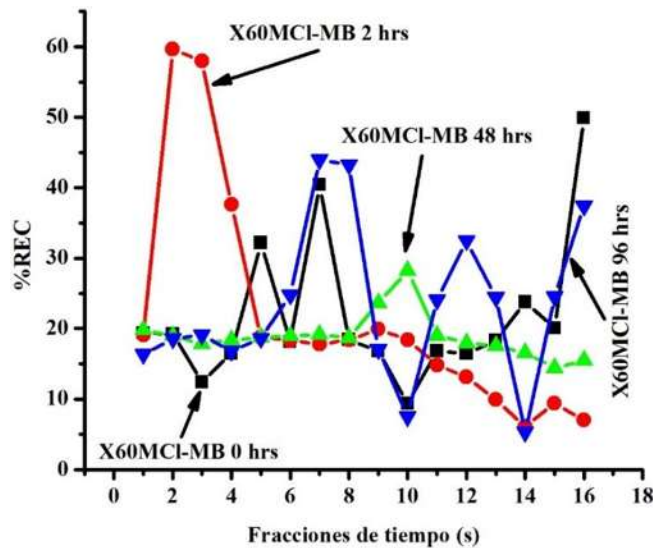


Figura 45. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%DET) en el acero en condición de llegada (X60MCI-MB) en solución NS4.

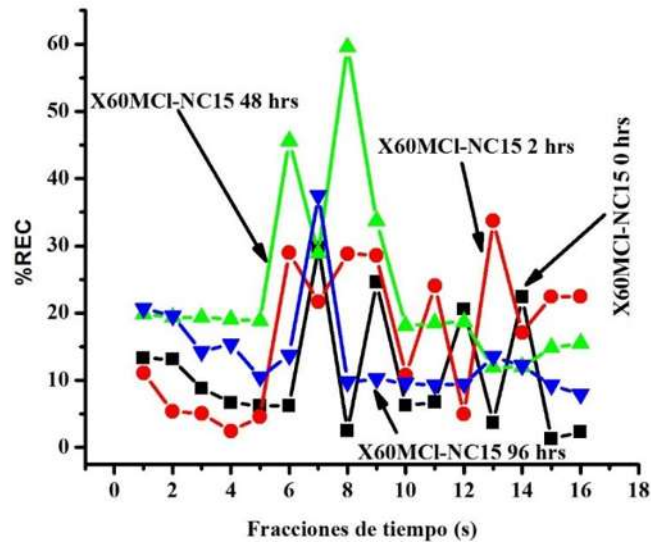


Figura 46. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCI-NC15) en solución CAMP.

En las Figuras 47, 48 y 49 se muestran el comportamiento del porcentaje de recurrencia (%REC), de los aceros en condición de llegada (X60MCI-MB), y los tratados térmicamente (X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30), en solución CAMP. De manera general se puede decir que, se observa que la dinámica de interacción de las microceldas es afectada por los cambios asociados al tratamiento térmico, es decir, la microestructura cambia la cinética de absorción de hidrógeno atómico y esta se da por dinámica periódica.

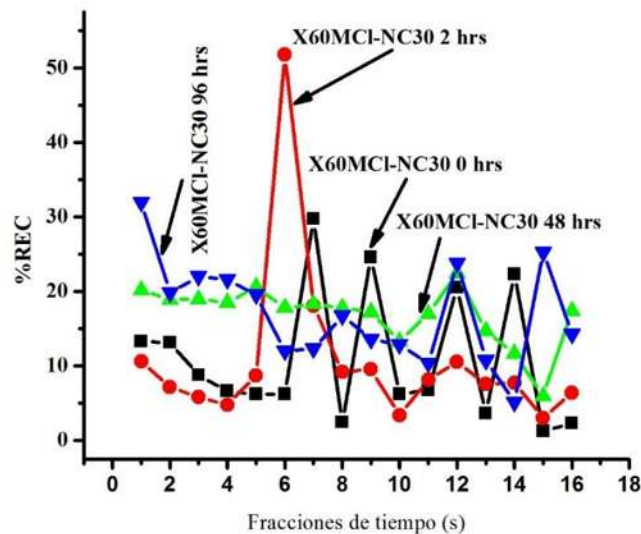


Figura 47. Comportamiento del porcentaje de Recurrencia (%DET) en el acero templado no convencionalmente (X60MCI-NC30) en solución CAMP.



4.7 Ensayos de permeación de hidrógeno en las probetas con y sin tratamiento térmico

En medios alcalinos y neutros, en ausencia de oxígeno el hidrogeno es generado por la reducción de la molécula de agua que ocurre sobre la superficie del acero, como se muestra por las siguientes reacciones [71].

Volmer:



Reacción de Heyrovsky (desorción electroquímica)



Tafel (desorción química)



Transferencia interfacial:



El H_a es generado por la reducción de la molécula de agua, parte de esta se recombina sobre la superficie para formar H_2 por la reacción 1b o por la reacción 23c. También el H_a es absorbido sub-superficialmente en el acero por la reacción 23a y puede difundir a través del acero por 23d. el hidrógeno tiene la característica de ser un átomo pequeño comparado a los átomos de hierro (Fe) del acero y tienen una alto coeficiente de difusión, que facilita su absorción y la consecuente difusión a través del metal, sus efectos son manifiestos en diferentes formas entre aquellos están: fragilización por hidrógeno [72] corrosión bajo tensión [73] y formación de ampollas [74]. En la Figura 47 y 48, se muestran los graficas asociadas a la permeación de hidrogeno por la cara de la entrada de los aceros en sus distintas condiciones metalúrgicas en las soluciones NS4 y CAMP, respectivamente. Para la solución NS4, se tiene el acero en condición de llegada (X60MCl-MB), y los tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30). En los gráficos se pueden observar diferencias entre cada una de las condiciones metalúrgicas, las corrientes catódicas obtenidas como resultado de la reducción de la molécula de agua se registró y se tomó como parámetro para determinar la actividad superficial asociada a la generación del hidrógeno atómico.

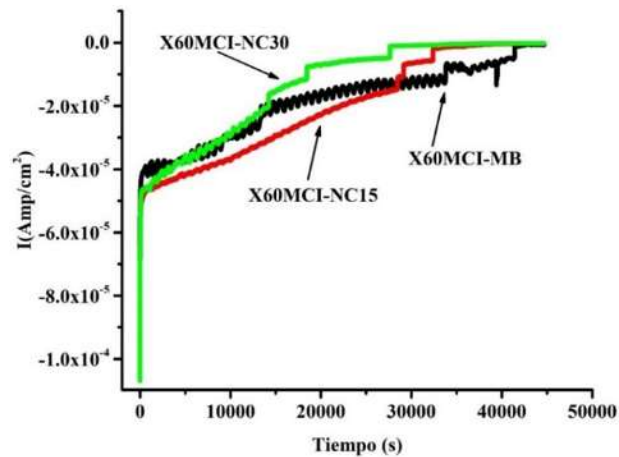


Figura 48. Cronoamperometría asociada a la absorción de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en la cara de la entrada en solución NS4.

En la Figura 47, se tienen los valores de corrientes catódicas en función del tiempo más cercanos a cero para el acero X60MCl-NC30, seguido por el acero X60MCl-NC15 y, por último, el acero X60MCl-MB. Este comportamiento se puede asociar a la actividad superficial de los aceros ensayados, con la microestructura como el principal parámetro que diferencia el comportamiento de cada uno de los aceros ensayados, los aceros tratados térmicamente tienden a disminuir los valores de corriente catódica y por lo tanto, a disminuir la velocidad a la que se da la reducción de la molécula de agua sobre la superficie de los acero, lo que indirectamente tendería a disminuir la absorción de hidrógeno atómico y la consecuente difusión a través de él. Esto corroboraría los resultados obtenidos en el método de oxidación electroquímica. Aunque estos resultados se relacionan solo con la actividad superficial y no tienen que ver con la difusión del hidrógeno atómico a través de los aceros.

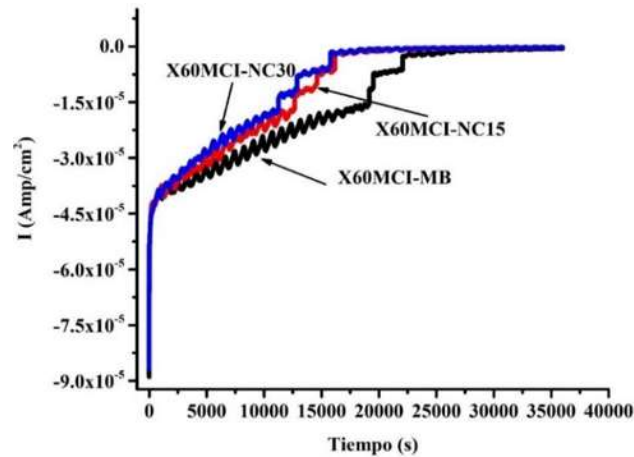


Figura 49. Cronoamperometría asociada a la absorción de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30), en la cara de la entrada en solución CAMP.

En la Figura 48, se tiene un comportamiento similar a los aceros ensayados en la solución NS4, con los valores de corriente catódica que tiende más cerca de cero para el acero X60MCI-NC30, seguido por el acero X60MCI-NC15 y, por último, el acero X60MCI-MB. De manera general se podría decir que los aceros ensayados en solución CAMP tienen una actividad superficial ligeramente mayor comparados con los aceros en solución NS4. Aunque por la forma de las curvas se podría decir que la formación de hidrógeno atómico es la que domina el proceso para el acero en sus tres condiciones metalúrgicas.

Las Figuras 49 y 50, muestran el comportamiento de la permeación de hidrógeno por la cara de la salida, en las soluciones NS4 y CAMP, respectivamente. El comportamiento de las curvas es bien diferenciable y es sencillo darse cuenta que el acero X60MCI-MB es el que tiene la mayor corriente anódica de oxidación de hidrógeno atómico y por lo tanto mayor permeación. Y esto podría ser contradictorio si se compara con las figuras 47 y 48, ya que la condición metalúrgica que tiene una actividad superficial menor y por lo tanto, genera menos hidrógeno es el acero X60MCI-MB. Pero al parecer el hidrógeno atómico generado superficialmente en el acero X60MCI-MB, tiende a difundir con mayor facilidad a través de él, lo que no ocurre en los aceros con tratamiento térmico.

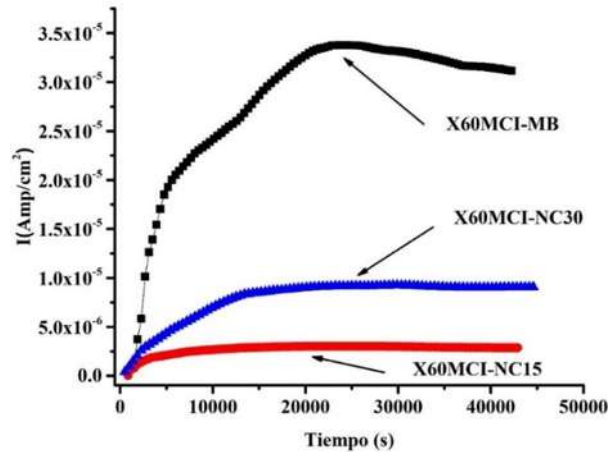


Figura 50. Cronoamperometría asociada a la absorción de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en la cara de la salida en solución NS4.

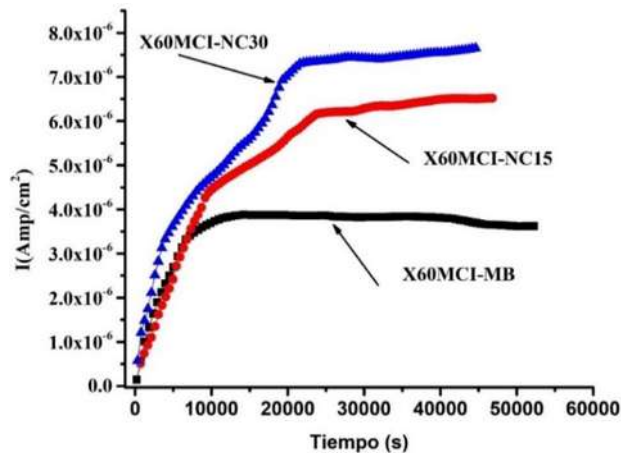


Figura 51. Cronoamperometría asociada a la absorción de hidrógeno en el acero en condición de llegada (X60MCl-MB) y tratados térmicamente (X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30), en la cara de la salida en solución CAMP.

Las curvas de permeación de hidrógeno de los aceros X60MCl-MB, X60MCl-NC15 y X60MCl-NC30, respectivamente son mostrados en la Figura 53.

En las curvas de permeación de hidrógeno, diferencias en el comportamiento de difusión de hidrógeno pueden ser observados, en el inicio del registro la densidad de corriente tiende a incrementar pero esta no se presenta en una manera estable, así que no fue considerado como parte de la corriente de permeación de hidrógeno debido a esto un intervalo de tiempo en la cual la permeación de hidrógeno no es estable y puede estar asociado con la oxidación del acero bajo la polarización anódica aplicada en la solución



NaOH [38] o puede ser atribuido a la penetración de la solución a través de los poros y pequeñas grietas [75] o también debido a la interacción de otros defectos microestructurales con el átomo de hidrógeno.

Los parámetros más importantes que se determinan de los ensayos de permeación de hidrógeno se representan gráficamente en lo que se conoce como las curvas de permeación son, tiempo de ruptura (t_b), el tiempo medio ($t_{1/2}$) y el tiempo de retroceso (t_L), los cuales se representan esquemáticamente en la Figura 54, [76].

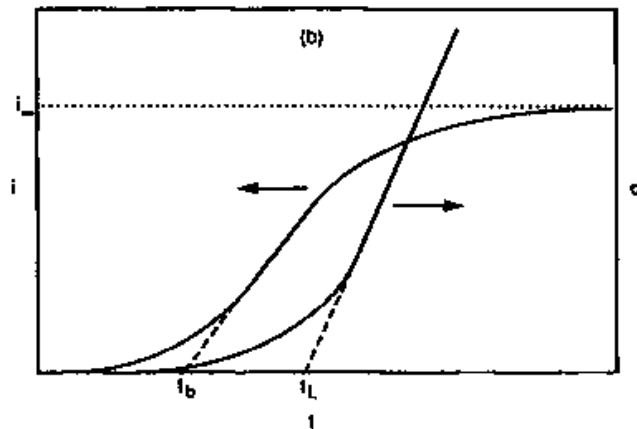


Figura 52. Parámetros característicos que pueden ser obtenidos de las curvas de permeación.

En la tabla 7 se muestran los principales parámetros calculados de las curvas de permeación en los aceros ensayados. El coeficiente de difusión D_{app} es un parámetro muy importante en la permeación de hidrógeno es calculado por[76, 77]:

$$D_{app} = L^2/6t_L \quad 24$$

Donde L es el espesor de la muestra y t_L , corresponde al punto sobre la curva de permeación de hidrógeno en la cual $i_t = 0.63i_p^\infty$.

La D_{app} es una cantidad resultante de la frecuencia de saltos de átomos en la red cristalina, pero observado macroscópicamente el coeficiente de difusión es principalmente promedios sobre el camino de difusión [78]. En la solución CAMP los aceros X60MCI-NC15y X60MCI-NC30, tienen menor valor comparado al acero X60MCI-MB, la microestructura es principalmente factor en el comportamiento de la permeación de hidrógeno. También la química de la solución que interactúa entre la interface solución de suelo-acero. Como se mencionó anteriormente, el acero X60MCI-MB consiste de una



microestructura ferrita/perlita y la permeación de hidrógeno de la microestructura ferrita/perlita depende en el alineamiento de la ferrita/perlita e inclusiones, si el hidrógeno tiende a ingresar hacia adentro, tiende a pasar a través de las películas de perlita, que obviamente retardan la permeación de hidrógeno [79].

En la solución NS4 se tiene un comportamiento diferente con valores similares, con un valor ligeramente mayor para el acero X60MCI-NC30. Esto demuestra que el comportamiento de un acero en diferentes ambientes no es el mismo.

Con estos resultados podría suponerse que el acero X60MCI-NC30 muestra una mayor dificultad en el transporte del hidrógeno a través del acero, aunque también podríamos decir que la mayor cantidad de trampas reversibles ($7.16 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$), en el acero X60MCI-MB, modifican la difusión del hidrógeno, comparado con el acero X60MCI-NC30 ($5.35 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Si el hidrógeno superficial está en equilibrio termodinámico con el hidrógeno sub-superficial, es posible calcular la solubilidad aparente por [76, 77]. La concentración de hidrógeno aparente (C_{app}), se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$C_{app} = \frac{J_{HL}}{D_{app}} \quad 25$$

El flujo de hidrógeno ($J_{\infty L}$), son calculados por [76, 77]:

$$J_{HL} = \left(\frac{i_p^{\infty}}{nF} \right) \quad 26$$

Tabla 9. Parámetros asociados con las curvas de permeación de hidrógeno de los aceros ensayados en solución CAMP

Parámetros	X60MB	X60TTnC15	X60TTnC30
t_L (s)	3745.87	3481.84	2891.27
$J_{\infty L}$ (mol $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$)	7.5×10^{-12}	6.38×10^{-12}	5.88×10^{-12}
D_{app} (cm^2s^{-1})	6.98×10^{-7}	4.78×10^{-7}	4.14×10^{-7}
C_{app} (mol cm^{-3})	1.10×10^{-5}	1.75×10^{-5}	1.69×10^{-5}
N_T (cm^{-3})	4.05×10^{20}	9.41×10^{20}	1.50×10^{21}



Tabla 10. Parámetros asociados con las curvas de permeación de hidrógeno de los aceros ensayados en solución NS4

Parámetros	X60MB	X60TTnC15	X60TTnC30
t_L (s)	4562.53	3862.64	6431.44
$J_{\infty}L$ (mol cm ⁻¹ s ⁻¹)	2.43 x 10 ⁻¹¹	2.66 x 10 ⁻¹²	8.78 x 10 ⁻¹²
D_{app} (cm ² s ⁻¹)	1.35 x 10 ⁻⁷	1.13 x 10 ⁻⁷	1.80 x 10 ⁻⁷
C_{app} (mol cm ⁻³)	1.80 x 10 ⁻⁴	2.34 x 10 ⁻⁶	4.88 x 10 ⁻⁵
N_T (cm ⁻³)	7.16 x 10 ²⁵	8.49 x 10 ²⁴	5.35 x 10 ²¹

Por otro lado, la microestructura de los aceros X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30 es muy similar por el temple no convencional realizado, aunque hay diferencias que puede explicar el comportamiento de permeación del hidrógeno entre la más importante esta la diferencia en trampas de hidrógeno en el acero, este puede ser estimado conforme a la siguiente ecuación [80]:

$$N_T = \frac{C_{app}}{3} \left(\frac{D_i}{D_{app}} - 1 \right) \quad 27$$

donde N_T es el número de trampas de hidrógeno en sitios por unidad de volumen y D_i es el coeficiente de difusividad en la red cristalina para el α -Fe (1.28×10^{-4}) [80, 81].

En la solución CAMP el acero X60MCI-MB tiene menos trampas que los aceros X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30, inducidos por el tratamiento térmico no convencional. Aunque en la solución NS4 se tiene valores de N_T con una diferente tendencia. El acero X60MCI-NC30 tiene un valor menor que los aceros X60MCI-MB y X60MCI-NC15. Las diferencias en la cantidad de trampas reversibles entre las soluciones CAMP y NS4, se deben posiblemente a una diferente dinámica en el proceso de absorción de hidrógeno a través de los aceros. Los defectos microestructurales tales como dislocaciones, tamaño de grano y las diferentes interfaces en los límites de fase (ferrita-cementita en la bainita), todos estos son trampas de hidrógeno. El tamaño de grano de los aceros es ligeramente diferente así que no es posible atribuirle el comportamiento del hidrógeno difusible a este. Las dislocaciones posiblemente explican el comportamiento del hidrógeno difusible.



Como se dijo en un principio, en la caracterización microestructural la permanencia a la temperatura de austenización fue un parámetro muy importante y por supuesto el temple en agua, debido a que es el responsable de la microestructura presente en los aceros ensayados. La microestructura bainítica tiene una mayor cantidad de dislocaciones que la microestructura ferrita-perlita, las dislocaciones son trampas reversibles y estas poseen una energía de enlace de 60 kJ/mol H y son caracterizados por un proceso reversible de captura y liberación de hidrógeno atómico, a la misma velocidad. Por el contrario, las trampas irreversibles tienen una alta energía de enlace (más alta que 60 kJ/mol H), solo captura hidrógeno hasta que ellos están completamente saturados [82].

Otra diferencia entre los dos aceros ensayados es la cantidad de microestructura acicular (ferrita acicular y bainita acicular), en el acero X60MCl-NC30 tiene mayor cantidad de microestructura acicular que el acero X60MCl-NC15, que incrementa la cantidad de dislocaciones presentes en el acero X60MCL-NC30 y, por lo tanto, tiene un mayor número de trampas reversibles. La eficiencia de las trampas irreversibles de hidrogeno de la ferrita acicular es más alta que de la bainita y más hidrógeno puede ser atrapado en la ferrita acicular [83].

4.8 Caracterización mecánica de las probetas ensayadas con y sin hidrógeno absorbido mediante polarización catódica

4.8.1 Ensayos de tracción

Para poder caracterizar las propiedades mecánicas de los aceros ensayados con y sin la influencia del hidrógeno atómico (Ha) absorbido, para esto se hicieron probetas de tensión y se registraron curvas de esfuerzo (σ) vs deformación (ϵ), a una velocidad de 1 mm/min. En las Figuras 54 y 55, se muestran las curvas σ vs ϵ del acero X60MCl-MB sin hidrogenación electroquímica (X60MCl-MB-SH), en solución NS4 y CAMP, respectivamente. También este acero fue sometido previamente a hidrogenación electroquímica por 144 (X60MCl-MB-CH1) y 192 (X60MCl-MB-CH2), horas. Esto fue con el fin de observar macroscópicamente los efectos del Ha absorbido por el acero en su comportamiento mecánico.

También se realizó un ensayo de tracción en el acero en condición de llegada sin hidrogenación electroquímica (X60MCl-MB-SH), esto con el fin de diferenciar los efectos del hidrógeno presente en el acero debido al proceso de manufactura y el efecto de Ha absorbido como parte del proceso de hidrogenación electroquímica.



El acero X60MCl-MB-SH se comporta de diferente manera en las soluciones ensayadas, en la solución NS4 se puede observar que a las 144 horas de hidrogenación la resistencia a la tensión aumenta ligeramente (ver Figura 54). Si el hidrógeno atómico está cerca de la superficie del acero, la fragilización por hidrógeno puede desarrollarse y una dramática reducción en su ductilidad y elongación en la falla podría darse [84].

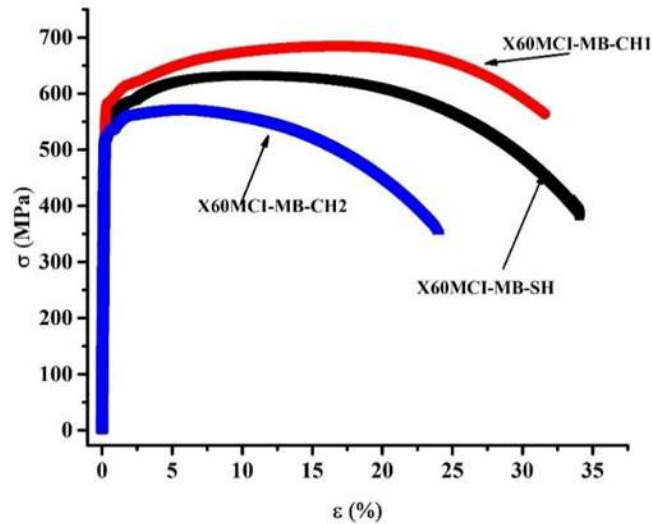


Figura 53. Comportamiento mecánico del acero en condición de llegada (X60MCl-MB), sometido a hidrogenación electroquímica a 48 hrs y 144 hrs en solución NS4.

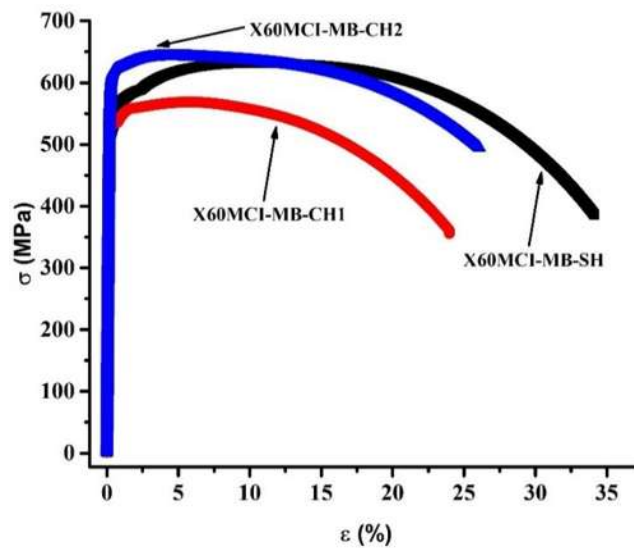


Figura 54. Comportamiento mecánico del acero en condición de llegada (X60MCl-MB), sometido a hidrogenación electroquímica a 48 hrs y 144 hrs en solución CAMP.



El hidrógeno que es absorbido por el acero se aloja en los defectos de la estructura cristalina y estos cuando se encuentran saturados impiden el desplazamiento de los planos de deslizamiento y por tanto disminuye la ductilidad del acero, o también el hidrógeno podría no ser capaz de inmovilizar las dislocaciones y reducir la ductilidad [85].

A las 192 horas de hidrogenación la resistencia a la tensión disminuye, lo que puede asociarse a la influencia del H_a absorbido. A diferencia del comportamiento del acero X60MCl-MB-SH en solución NS4, en la solución CAMP disminuye la resistencia a la tensión a las 144 horas y 192 horas de hidrogenación electroquímica (ver Figura 55), lo que indica una mayor agresividad en esta última solución.

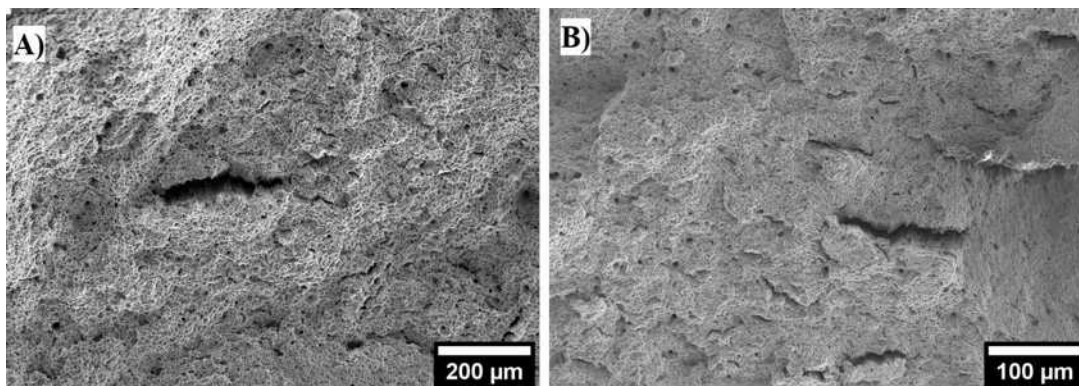


Figura 55. Micrografías del acero X60MCl-MB-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en A) solución NS4 y B) solución CAMP.

En la Figura 56 se muestra la superficie fracturada del acero X60MCl-MB-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en A) solución NS4 y B) solución CAMP, con una fractura predominantemente dúctil. Este tipo de fractura es debido a la coalescencia de microcavidades, con hoyuelos en parte central y en los alrededores de la región de corte [86]. Un análisis del modo de fractura del acero X60MCl-MB-SH, a las 192 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-MB-CH2), en las dos soluciones ensayadas muestra claramente que las grietas tienen la misma morfología, atribuida al perfil de concentración de hidrógeno a través de la muestra, debido a la lenta difusión del hidrógeno en aleaciones fcc, por las condiciones de carga de la muestra no se espera una saturación total de las muestras con hidrógeno y en su lugar causan un perfil de concentración a través de la muestra, con un máximo en la superficie de la muestra y disminuyendo hacia el centro de la muestra



[87], además de la influencia de la química de la solución ya que la solución CAMP tiene una mayor agresividad, como se puede observar en las microgrietas formadas en el acero X60MCl-MB-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica (ver Figura 56 A)).

En la Figura 57 y 58, se muestran las curvas σ vs ϵ del acero X60MCl-C sin hidrogenación electroquímica (X60MCl-C-SH), a las 144 horas de hidrogenación (X60MCl-C-CH1) y 192 horas de hidrogenación (X60MCl-C-CH2), en solución NS4 y CAMP respectivamente. El comportamiento de las curvas σ vs ϵ son similares entre sí cuando el ensayo de tensión se realiza en la misma solución de hidrogenación, pero su comportamiento es diferente si se compara las soluciones dos soluciones ensayadas. Con esto se reafirma que la química de la solución tiene gran influencia en el comportamiento mecánico de los aceros. El acero X60MCl-C-SH sometido a 144 horas (X60MCl-C-CH1) y 192 horas (X60MCl-C-CH2), de hidrogenación electroquímica en las dos soluciones ensayadas tienden a disminuir la resistencia a la tensión, aunque en diferente medida. En la Figura 58, se observa que el acero X60MCl-C-SH a las 144 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-C-CH1), disminuye su resistencia a la tensión con un ligero aumento en la ductilidad en cerca del 4%, lo que podría estar pasando es que el hidrógeno absorbido en el proceso de hidrogenación tiende a favorecer la unión o la acción conjunta de los defectos cristalinos, principalmente dislocaciones. Para las 192 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-C-CH2), el acero tiene la misma tendencia. El acero X60MCl-C-SH en solución CAMP muestra un comportamiento diferente con una disminución pronunciada de la ductilidad en cerca del 50%, pero manteniendo en la misma medida la resistencia a la tensión.

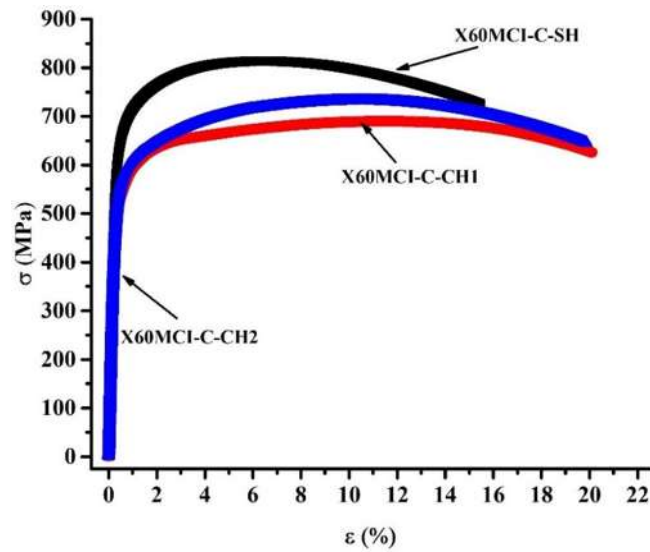


Figura 56. Comportamiento mecánico del acero templado convencionalmente (X60Mn-C), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución NS4

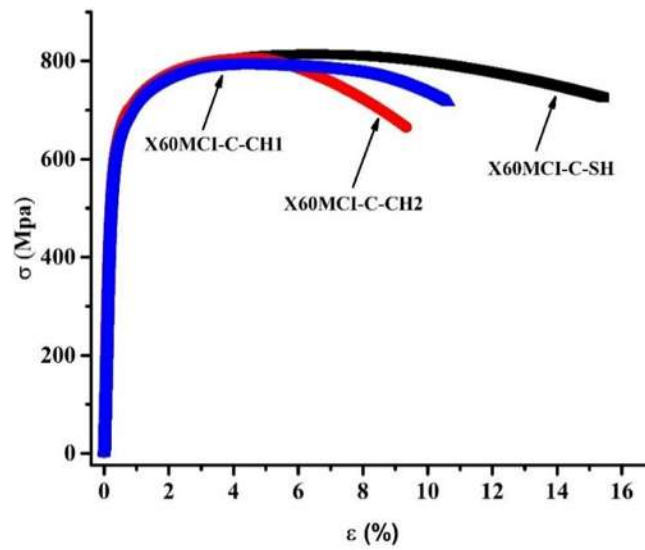


Figura 57. Comportamiento mecánico del acero templado convencionalmente (X60Mn-C), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución CAMP.

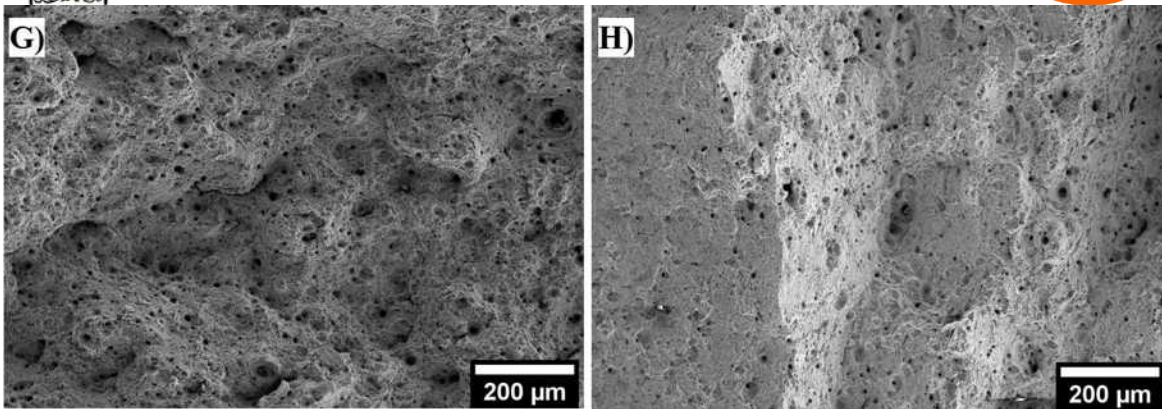


Figura 58. Micrografías del acero X60MCl-C-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en G) solución NS4 y H) solución CAMP.

Las morfologías de las fracturas muestran una microestructura similar entre las dos soluciones ensayadas a las 192 horas de hidrogenación electroquímica. Los cambios en las curvas σ vs ϵ son debido a la interacción del hidrógeno y a las diferentes imperfecciones cristalinas generadas por el tratamiento térmico de temple convencional (ver Figura 59).

En las Figuras 60 y 61 se muestra el acero X60MCl-NC15 sin hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC15-SH), a las 144 horas (X60MCl-NC15-CH1) y 192 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC15-CH2), en solución NS4 y CAMP, respectivamente. El comportamiento de las curvas σ vs ϵ es diferente en cada una de las soluciones ensayadas, mostrando que el acero X60MCl-NC15-SH tiene alta absorción de H_a que tiende a modificar el comportamiento mecánico del acero ensayado en las dos soluciones. En solución NS4 a las 144 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC15-CH1), disminuye la resistencia a la tensión con un aumento en la ductilidad en cerca del 40%, aunque a las 192 horas de hidrogenación (X60MCl-NC15-CH2), este aumento en la ductilidad disminuye a casi el mismo valor que el acero X60MCl-NC15-SH, (ver Figura 60).

En la solución CAMP ocurre lo contrario que en la solución NS4 con una ligera disminución en la ductilidad a las 144 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC15-CH1), para posteriormente tener un aumento en la ductilidad y mantener prácticamente en el mismo valor la resistencia a la tensión que a las 144 horas de hidrogenación electroquímica (ver Figura 61).



La diferencia en el comportamiento de las curvas de σ vs ϵ podrían deberse a una diferente velocidad en la cinética de reducción de la molécula de agua sobre el acero X60MCI-NC15-SH y por tanto en la disponibilidad de los átomos de Ha para ser absorbidos por el acero.

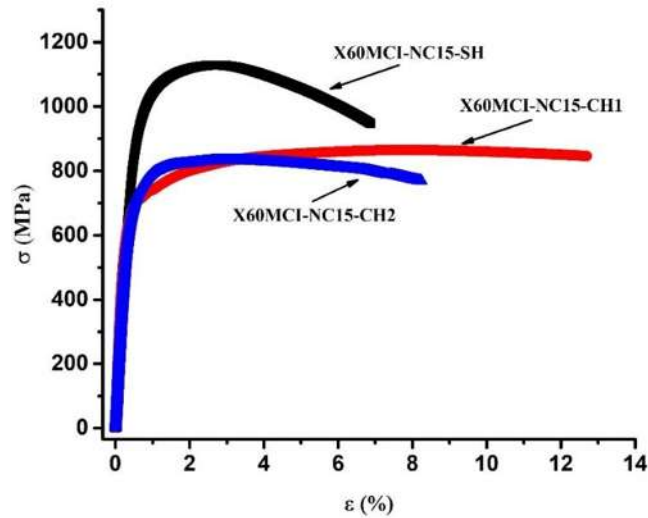


Figura 59. Comportamiento mecánico del acero templado no convencionalmente (X60MCI-NC15), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución NS4.

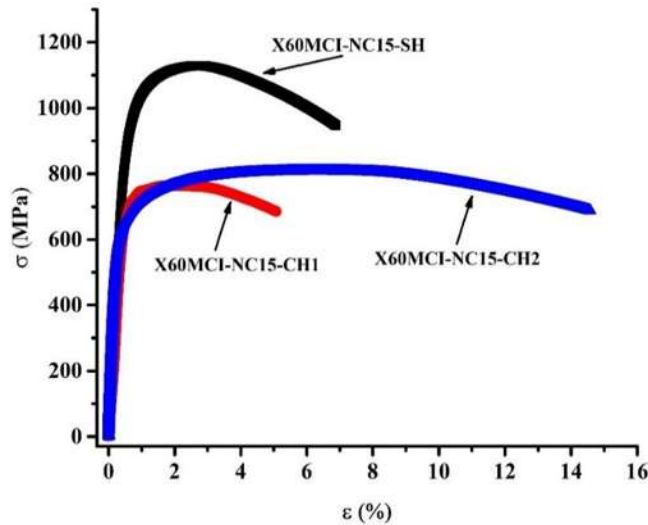


Figura 60. Comportamiento mecánico del acero templado convencionalmente (X60MCI-NC15), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución CAMP.

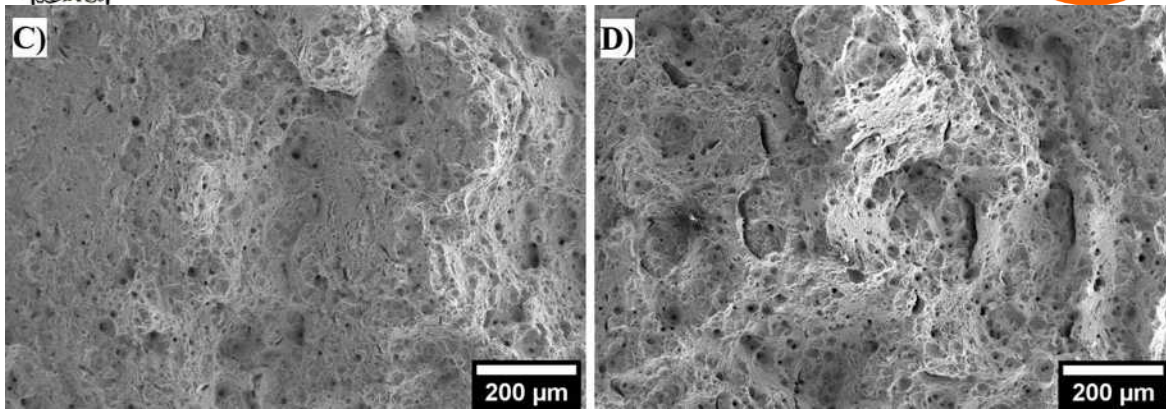


Figura 61. Micrografías del acero X60MCl-NC15-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en C) solución NS4 y D) solución CAMP.

En la Figura 62 se puede ver la morfología de fractura del acero X60MCl-NC15-SH a las 192 horas de hidrogenación en solución NS4 (60 C) y CAMP (60 D). La diferente disponibilidad del Ha para ser absorbidos tiene como resultado un cambio en el comportamiento mecánico y por lo tanto en el tamaño y distribución de las microgrietas formadas en el acero. Claramente se puede observar que en la solución CAMP se tiene un mayor número de microgrietas inducidos principalmente por la presencia del Ha absorbido en la microestructura.

En las Figuras 63 y 64 se muestran el acero X60MCl-NC30 sin hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC30-SH), con 144 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC30-CH1) y 192 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC30-CH2), en las soluciones NS4 y CAMP, respectivamente. En la solución NS4 con 144 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC30-CH1), el acero tiende a mantener en el mismo valor la resistencia a la tensión con una ligera disminución en la ductilidad, aunque a las 192 horas (X60MCl-NC30-CH2), la resistencia a la tensión se mantiene, pero con una disminución en la ductilidad en cerca del 50% comparado con el acero sin hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC30-SH) (ver Figura 63). En la solución CAMP a las 144 horas de hidrogenación electroquímica (X60MCl-NC30-CH1), se tiene una disminución en la resistencia a la tensión con un ligero aumento en la ductilidad y a las 192 horas de hidrogenación (X60MCl-NC30-CH2), se tiene un valor de resistencia a la tensión casi del mismo valor que el acero X60MCl-NC30-SH, pero con una disminución en la ductilidad en cerca del 50% con respecto al acero sin hidrogenación (ver Figura 64).

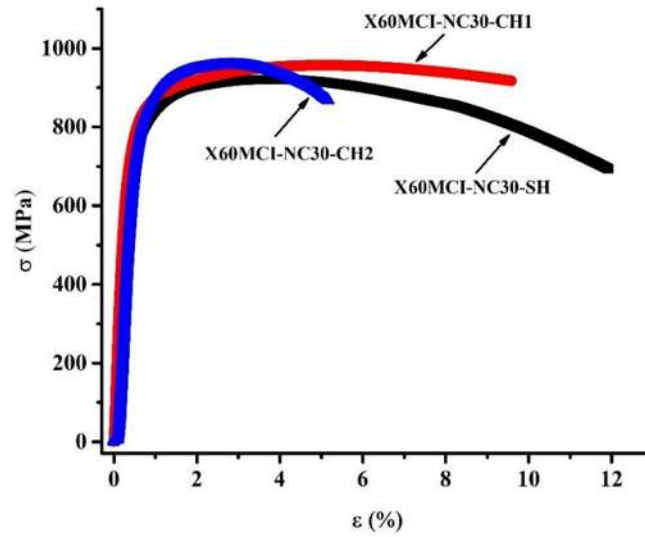


Figura 62. Comportamiento mecánico del acero templado no convencionalmente (X60MCI-NC30), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución NS4.

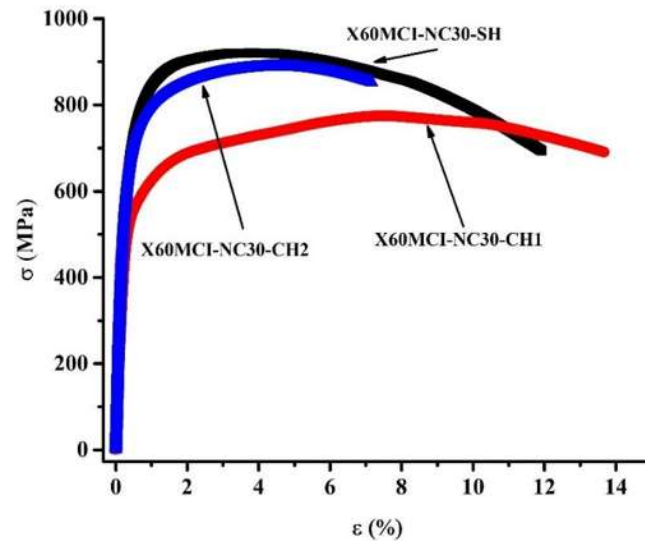


Figura 63. Comportamiento mecánico del acero templado convencionalmente (X60MCI-NC30), sometido a hidrogenación electroquímica a 144 hrs y 192 hrs en solución CAMP.

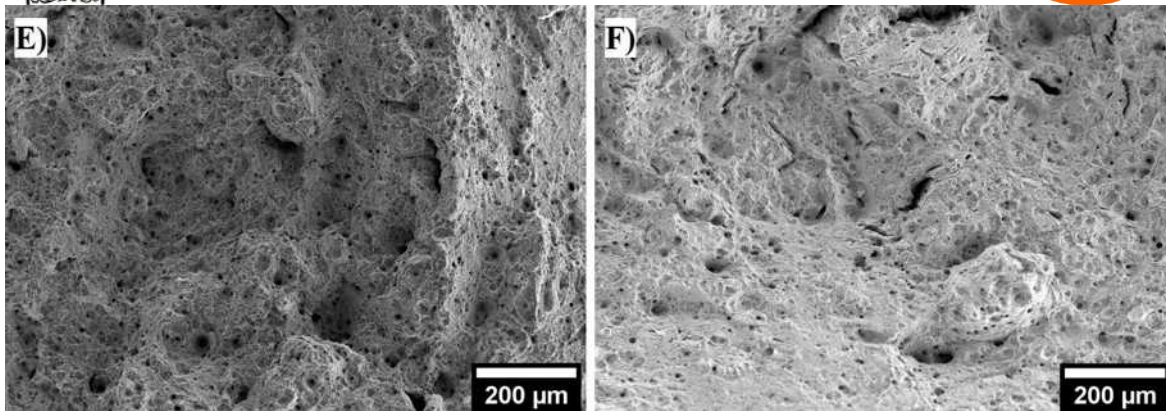


Figura 64. Micrografías del acero X60MCI-NC30-SH a las 192 horas de hidrogenación electroquímica en E) solución NS4 y F) solución CAMP

En la Figura 65 se muestra el acero bajo estudio a las 192 horas de hidrogenación en solución NS4 (65E) y CAMP (635), la morfología de fractura es similar en las dos soluciones ensayadas con un incremento en las microgrietas en el acero en solución CAMP comparado con la solución NS4. Esto es atribuido principalmente al Ha absorbido en el acero.

El acero X60MCI-MB y sus diferentes condiciones metalúrgicas (X60MCI-C, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30), se analiza el comportamiento mecánico con y sin hidrogenación electroquímica.

4.8.2 Ensayos de impacto

En las Figuras 66 y 67, se muestra el comportamiento de la energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy de los aceros X60MCI-MB, X60MCI-C, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30, con 0 hrs, 144 y 192 hrs de hidrogenación, en solución NS4 y CAMP, respectivamente. La influencia de los diferentes tratamientos térmicos es muy notoria en el comportamiento de la energía absorbida de cada uno de los aceros ensayados, esto se puede observar en cada una de los aceros ensayados sin hidrogenación electroquímica (0 hrs). Aunque lo más importante que se puede identificar de cada uno de los aceros ensayados es la influencia de la microestructura y el tiempo de hidrogenación. [88] Nos dice que el papel del hidrógeno en el comportamiento del impacto es acelerar el mecanismo de daño operando a una temperatura dada. En la Figura 66, se puede observar que la energía absorbida tiende a disminuir a mayor tiempo de hidrogenación, es decir el hidrógeno cargado por sí mismo causa una disminución en la energía absorbida además de aumentar la nucleación de microgrietas por disminución de la resistencia interfacial partícula-matriz [89], y esto se da en todos los aceros ensayados.

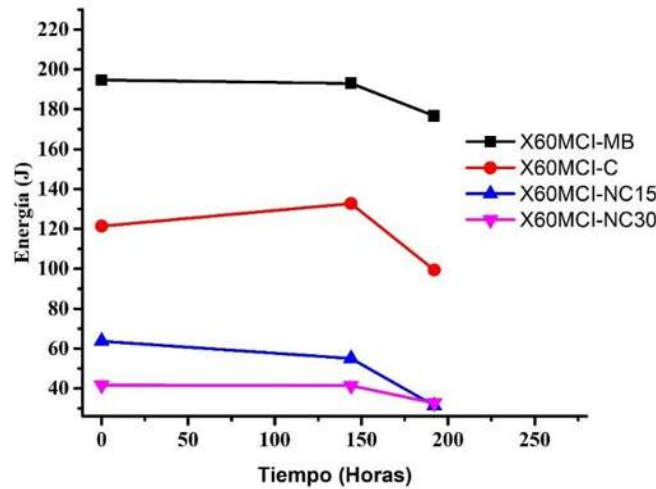


Figura 65. Comportamiento de la energía de impacto Charpy en el acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-C, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30), en solución NS4

Como se dijo anteriormente los aceros tratados térmicamente tienden a disminuir la energía absorbida aun sin hidrogenación electroquímica (0 hrs), y a partir de allí tienden a disminuir ligeramente a las 144 hrs y un poco más a las 192 hrs de hidrogenación electroquímica. El Ha absorbido tiende a disminuir la energía absorbida para todos los aceros ensayados, pero en diferente medida. Esto se puede observar si se analiza cada uno de los aceros ensayados individualmente por el tiempo de hidrogenación y la disminución de la energía absorbida, el acero X60MCI-NC30, que es el que tiene una menor absorción de Ha por el método de oxidación electroquímica (ver Figura 36), y a su vez una menor disminución de la absorción de energía a las 192 hrs de hidrogenación. Los aceros X60MCI-MB y X60MCI-C tienden a disminuir la energía absorbida de una forma más pronunciada y esto obedece a una mayor absorción de Ha en estos aceros (ver Figura 36). En la Figura 64, se analizan los mismos aceros que en la Figura 63, pero en la solución CAMP y se observa un comportamiento diferente, debido a la influencia de la solución de suelo. Los aceros X60MCI-MB y X60MCI-NC15, tienden a disminuir la energía absorbida a mayor tiempo de hidrogenación. Esto se puede atribuir a una mayor tendencia a la absorción de Ha, (ver Figura 37).



Los aceros X60MCI-C y X60MCI-NC30, tienden a aumentar la energía absorbida a 144 hrs de hidrogenación, esta tendencia se mantiene para el acero X60MCI-NC30, a las 192 hrs de hidrogenación lo que no ocurre para el acero X60MCI-C, que tiende a disminuir esto se debe a que el hidrógeno aumenta el mecanismo de operación de la grieta a la temperatura dada, afectando el comportamiento de la transición dúctil-frágil [90]. (El acero X60MCI-NC30, muestra un mejor comportamiento frente al ensayo Charpy, por una menor absorción de Ha (ver Figura 37).

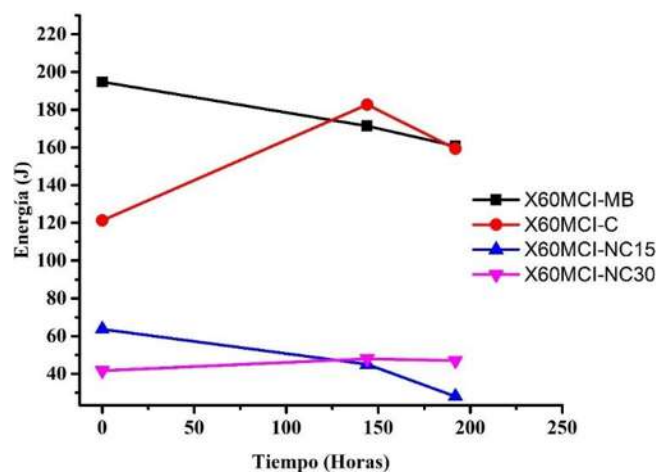


Figura 66. Comportamiento de la energía de impacto Charpy en el acero en condición de llegada (X60MCI-MB) y tratados térmicamente (X60MCI-C, X60MCI-NC15 y X60MCI-NC30), en solución CAMP.

La hidrogenación por carga catódica induce que el Ha se acumule en la superficie externa de los aceros ensayados y a partir de allí tienda a absorberse dentro del acero por medio de las diferentes imperfecciones que tiene la microestructura. Los diferentes tratamientos térmicos tienen como efecto inmediato un aumento en la resistencia mecánica, por lo tanto, tienden a ser más frágil que en acero X60MCI-MB. Esto se corrobora con las micrografías de los aceros sin hidrogenación electroquímica en un modo de fractura predominantemente dúctil. Lo que no ocurre en los aceros sometidos a hidrogenación electroquímica, estos aceros se caracterizan por tener un modo de fractura mixto en las cercanías de la superficie externa que tiende a cambiar a dúctil a medida que avanza hacia el centro de la muestra (ver Figura 68), lo que es corroborado por E. Herms, [91].

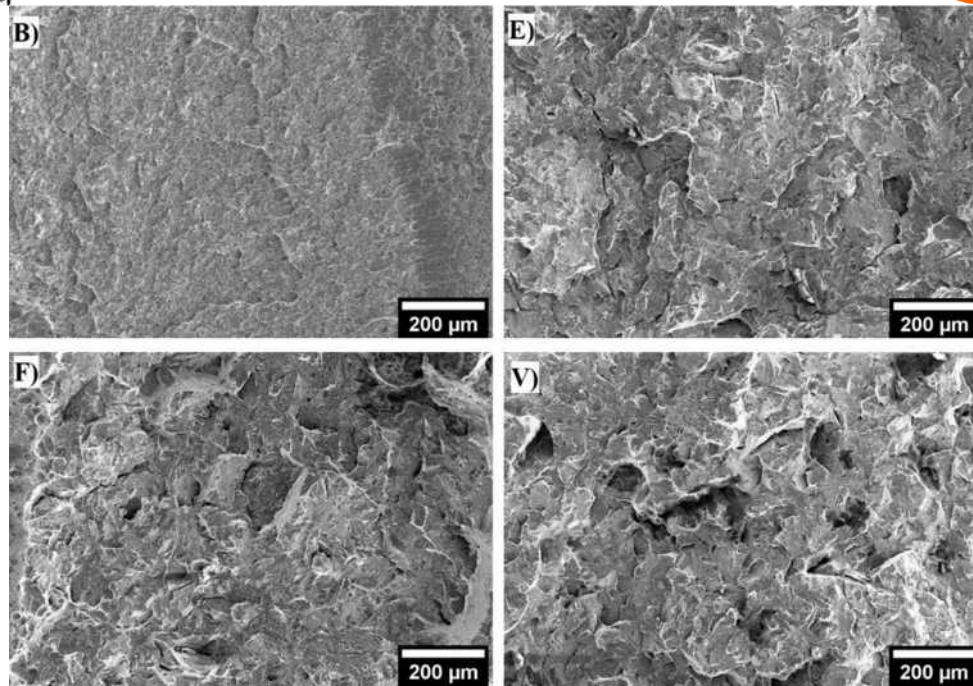


Figura 67. Micrografías de los aceros ensayados a 144 hrs de hidrogenación electroquímica, B) X60MCl-MB, E) X60MCl-NC30, F) X60MCl-C y V) X60MCl-NC15.

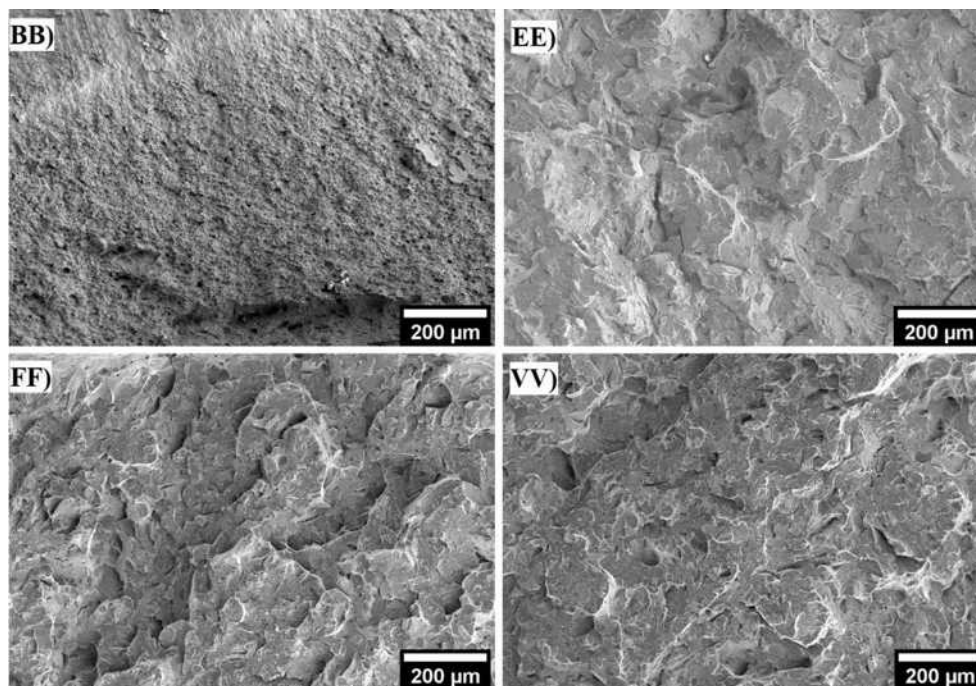


Figura 68. Micrografías de los aceros ensayados a 192 hrs de hidrogenación electroquímica, BB) X60MCl-MB, EE) X60MCl-NC30, FF) X60MCl-C y VV) X60MCl-NC15.



De manera general todos los aceros tratados térmicamente son más frágiles que el acero X60MCI-MB en este orden X60MCI-C<X60MCI-NC15<X60MCI-NC30, y esto se refleja en los valores de la energía absorbida en el tiempo 0 hrs de hidrogenación y en la morfología de fractura de los aceros ensayados. La influencia del Ha absorbido se observa en la disminución de la energía absorbida de los aceros ensayados para cada tiempo de hidrogenación analizado (144 hrs y 192 hrs), y esto se da mediante dos aspectos en la falla dúctil en concordancia con el contenido de hidrógeno de la muestra: una densidad reducida de microcavidades para altos contenidos de hidrógeno y grietas secundarias frágiles sumados a las superficies con fractura dúctil para contenidos de hidrógeno menor [91] y en un cambio en la morfología de fractura que se observa en un aumento en el número de micro grietas generadas, además en la densidad, naturaleza y tamaño de microcavidades, [91].



Capítulo V. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se estudió el efecto de aplicar un tratamiento térmico de temple no convencional a un acero tipo API 5L X60 en el proceso de absorción y permeación de hidrógeno generado electroquímicamente. Trabajos previos realizados por el grupo de investigación que supervisó este trabajo mostraron que la austenización del acero API 5L X60 a 1050 °C seguido de temple en agua, induce mejoras en las propiedades mecánicas. Dada la importancia de este tipo de acero para la conducción de hidrocarburos y de los problemas asociados al posible daño por hidrógeno en ambientes corrosivos se determinó la relación entre los factores antes mencionados llegando a las siguientes conclusiones:

1. La microestructura del acero en condición de llegada (ferrota + Perlita) es modificada por el tratamiento térmico convencional (ferrita poligonal, perlita, bainita granular y martensita en forma de listones) y no convencional (bainita granular y ferrita acicular), mejorando las propiedades mecánicas.
2. El acero X60MCI-NC30 tiene una mayor resistencia a la tensión (en cerca de 200 MPa), que el acero X60MCI-MB y el comportamiento electroquímico en términos de resistencia a la corrosión en las soluciones NS4 y CAMP, es muy similar entre estas dos condiciones metalúrgicas del acero API 5L X60. A diferencia de los aceros X60MCI-NC15 y X60MCI-C, que tienen una resistencia a la tensión mayor, pero una velocidad de corrosión mucho mayor que los aceros X60MCI-MB y X60MCI-NC15.
3. El acero sometido a temple no convencional con austenización a 1050 °C por 30 minutos, el X60MCI-NC30 tiene una menor susceptibilidad a la absorción de hidrógeno comparada con los aceros X60MCI-MB, X60MCI-C y X60MCI-NC15.
4. Aunque el comportamiento del coeficiente de difusión del hidrógeno en los aceros es diferente, mostrando en la solución estándar NS4 el siguiente orden X60MCI-MB > X60MCI-NC30 > X60MCI-NC15. Para la solución CAMP, se tuvo este orden X60MCI-NC30 > X60MCI-NC15 > X60MCI-MB. Esto indica que la química de la solución tiene una gran influencia en la difusión y absorción de hidrógeno.



5. En el análisis de la dinámica no lineal, el %DET de los aceros X60MCI-MB y X60MCI-NC30 tienen un comportamiento muy similar, mostrando pérdida de la duración de las interacciones con respecto al tiempo. Esto ocurre en los demás aceros, pero más lentamente. El comportamiento del %REC, de los aceros es similar con una tendencia a disminuir sus valores en todos los aceros, aunque con valores altos en ciertas fracciones de tiempo principalmente para el acero X60MCI-NC30, lo que indica fracciones de tiempo con más puntos recurrentes y una dinámica más periódica comparada con los demás aceros ensayados.
6. En todas las probetas tratadas térmicamente se da una pérdida en la ductilidad con un aumento considerable en la resistencia a la tensión (cerca de 200 MPa), comparado con el acero X60MCI-MB. Después de los ensayos de hidrogenación de 192 horas, las probetas de tensión tienden a disminuir ligeramente los valores de resistencia a la tensión, pero con disminución de la ductilidad.
7. En los ensayos de impacto se tiene una disminución de la energía absorbida en todos los aceros tratados térmicamente comparados con el acero X60MCI-MB. Aunque esta disminución no ocurre en la misma proporción en cada uno de los aceros ensayados, el acero que tiene una menor disminución en la energía absorbida (J), durante el ensayo Charpy es el acero X60MCI-NC30.
8. En términos generales, el tratamiento térmico de temple no convencional presenta efectos positivos en el comportamiento mecánico del acero y en la susceptibilidad de daño por hidrógeno al permitir menor absorción de hidrógeno y menor velocidad de corrosión en ambos electrolitos, la solución que simula suelo con pH neutro SN4, y la solución que simula suelo de la península de Yucatán CAM.



Capítulo VI. SUGERENCIAS DE TRABAJO FUTURO EN EL TEMA

Realizar ensayos de corrosión fatiga, para determinar la influencia del hidrógeno absorbido en la tenacidad de fractura.

Caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión de las muestras tratadas térmicamente.

Caracterización por difracción de electrones por retrodispersión, para determinar la orientación cristalográfica y correlacionar con el hidrógeno absorbido.

Ensayos de hidrogenación más largos al acero X60MC1-NC30 para observar el comportamiento frente a la absorción de hidrógeno



Capítulo VII REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Gerhardus H. Koch, M.P.H.B.a.N.G.T., Y. Paul Virmani. J. H. Payer., *Corrosion costs and preventive strategies in the United States*. NACE International, 2002.
2. Daniel A. Brandt, J.C.W., *Metallurgy fundamentals*. The Goodheart-Willcox Company 2005: p. USA.
3. Granados, I.M., *Apuntes de Metalurgia Fisica*. UMSNH, 2011.
4. Committee, A.I.H., *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. ASM, 1990. 1.
5. Campbell., F.C., *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International, 2008.
6. S.U. Koh, B.Y.Y.a.K.Y.K., *Effects of alloying elements on the susceptibility to sulphide stress cracking of line pipe steels*. Corrosion Science, 2004. 60: p. 262-274.
7. Sannt' Anna, P.C.R., Ernandez, M., Gomez, Samuel Lyati N. Ferreira, Hamar, *Fracture toughness of the API 5L X65 steel submitted to intercritical heat treatment*. ASME, 2002.
8. V.M. Agranovich, A.A.M., *Modern problems in condensed matter sciences*. Elsevier Science Publishers, 1992.
9. Robert W. Cahn, P.H., *Physical Metallurgy*. 4th North Holland. Amsterdam, The Netherlands, 1996.
10. William D. Callister, J.D.G.R., *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An integrated Approach*. John Wiley & Sons, Inc. USA. Robert W, 2012.
11. Friedel, J., *Dislocations*. 1ra Ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc. Reading, Massachusetts, USA, 1964.
12. Reza Abbaschian, L.A.R.E.R.-H., *Physical Metallurgy Principles*. 4ta Ed. Ceange Learning. Stamford, USA, 2009.
13. David E. Laughlin, K., Hono, *Physical Metallurgy: Volume I*. 5ta Ed. Elsevier, Oxford, UK., 2014.



14. Bacon, D.H.a.D.J., *Introduction to Dislocations*. 5ta Ed. Butterworth-Heinemann. Burlington, USA, 2011.
15. ASM, *ASM Handbook, Vol. 4. Heat treating*. 1991.
16. Enrique Martinez M., F.H.C., *Tratamientos térmicos de aceros*. Centro de Asesorías Metalúrgicas, S. A. Primera Edición, 1990.
17. Chandler, H., *Heat treat's guide: practices and producers for irons and steels*. ASM international, 1995.
18. Krauss., G., *Steels: Processing, structure and performance*. ASM International. Ohio, USA. , 2015.
19. Thelning, K.-E., *Steel and its heat treatment*. 2da Ed. Butterworth Heinemann. Oxford, UK., 1984.
20. Youngde Xia, Z.X.Y., Xinglong Gou, Yanqiu Zhu, *A simple method for the production of highly ordered porous carbon materials with increased hydrogen uptake capacities*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. 38: p. 5033-5039.
21. R. Delville, B.M., J. Pilch, P. Sittner, D. Schryvers, *Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni-Ti wires by pulsed electronic current studied by transmission electron microscopy*. Acta Materialia, 2010. 58: p. 4503-4515.
22. M. A. González, D.I.M., A. Pérez, H. Guajardo, *Microstructural Rejuvenation through non-conventional heat treatments of an Inconel 939 superalloy*. Mater. Res. Soc. Symp. Proce., 2012: p. 1372.
23. C. Natividad, R.G., V. H. López, R. Galvan-Martinez, M. Salazar and A. Contreras., *Stress corrosion cracking assessment of API X65 steel non-conventionally heat treated*. Materials and corrosion, 2016. 67: p. 352-360.
24. Yao, X., Zhu, Z. H., Cheng, H. M, Lu, G. Q., *Hydrogen diffusion and effect of grain size on hydrogen kinetics in magnesium hydrides*. J. Mater. Res., 2007. 23: p. 336-340.
25. Yuan, B., Zheng, Y., Wang, Y., Gong, *Hydrogen adsorption characteristics and microstructural evolution of Tc21 titanium alloy*. Trans. Nonferrous. Met. Soc. China, 2016. 26: p. 599-606.



26. Abd Elhamid, M.H.A., B. G. and Piekerling, H. W., *Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS*. *Electrochimica Acta.*, 2007. 53: p. 700-709.
27. Carter, T.J.C., L. A., *Hydrogen in metals*. *Engineering Failure Analysis.*, 2011. 8: p. 113-121.
28. Dafft, E.G.B.K., Engell, H. J., *Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen adsorption by iron electrodes during cathodic polarization*. *Corrosion Science*, 1979. 19: p. 591-612.
29. Lasia, A., *On the mechanism of the hydrogen adsorption reaction*. *Journal of electroanalytical Chemistry.*, 1995. 593: p. 159-166.
30. Perng, T.P., Juhnson, M., Altstetter, C. J., *Influence of plastic deformation on hydrogen diffusion and permeation in stainless steels*. *Acta. Matl.*, 2012. 37: p. 3393-3397.
31. Shanriti-Asl, S., Macdonald, D. P., *Investigation of the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on copper*. *Journal of the Electrochemistry Society*, 2013. 160: p. 382-391.
32. Stachurski, M.A.V.D.a.Z., *The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium*. *Proc. R. Soc. Lond.*, 1962. 270: p. 90-102.
33. Yuan, B., Zheng, Y., Wang, Y., Gong, L., *Hydrogen adsorption characteristics and microstructural evolution of Tc21 titanium alloy*. *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.*, 2016. 26: p. 599-606.
34. *Diccionario Enciclopédico*. Larousse Editorial, 2000.
35. Lasia, A., *On the mechanism of the hydrogen adsorption reaction*. *Journal of electroanalytical Chemistry.*, 1995. 593: p. 159-166.
36. Zoltowski, P., *Effects of self-induced mechanical stress in hydrogen sorption by metals by EIS*. *Electrochimica Acta*, 1999. 44: p. 4415-4429.
37. B. R. Linter, G.T.B., *Reactions of pipelines steels in carbon dioxide solutions*. *Corrosion Science*, 1999. 41: p. 117-139.
38. Cheng, X.Y.P.a.Y.F., *A comparison of hydrogen permeation and the resulting corrosion enhancement of X65 and X80 pipeline steels*. *Canadian Metallurgical Quarterly.*, 2014. 53: p. 107-111.



39. Cheng, Y.F., *Fundamental of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines*. *Electrochimica Acta*, 2007. 52: p. 2661-2667.
40. Niu, L., Cheng, Y. F., *Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution*. *Electrochemistry Communications*, 2007. 9: p. 598-562.
41. Niv, L.C., Y. F., *Corrosion behaviour of X70 pipe steel in near-neutral pH solution*. *Applied Surface Science*., 2007. 253: p. 8626-8631.
42. Lou, W.C., Wu, J. K., *The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels*. *Corrosion Science*, 1996. 38: p. 239-245.
43. Maocheng Yan, Y.W., *Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging*. *Corrosion Science*., 2006. 48: p. 432-444.
44. Petrill, O.A., Kourigina, I.V. Vasina, S. Y., *Electrochemistry of hydrogen sorbing intermetallic compounds*. *Materials Chemistry and Physics*., 1989. 22: p. 51-76.
45. Fernández, L.R., *acelerador de partículas: Irradiación con iones y electrones*. 6ta escuela mexicana de física de partículas., 2009.
46. Michel Nastasi, J.W.M., Yongqiang Wang., *Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications*. Tylor & Francis Group, 2015. Broken sound Parkway, New York, USA. .
47. Nastasi, Y.W.a.M., *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Materials Research Society 2009. Warrebdale, Pennsylvania, USA.
48. Youngchang Liu, L.S., Chenxi Liu, Liming Yu, Zesheng Yan, Huijun Li, *Effect of step quenching on microstructures and mechanical properties of HSLA steel*. *Materials Science & Engineering A*, 2016. 675: p. 371-378.
49. Yan Chen, D.Z., Yongchang Liu, Huijun Li, Dakun Xu, *Effect of dissolution and precipitation of Nb on the formation of acicular ferrite/banite ferrite in low-carbon HSLA steels*. *Materials Characterization*, 2013. 84: p. 232-239.
50. Shaopeng Qu, X.P., Yanbin Wang, Kewie Gao, *Corrosion behavior of each phase in low microalloyed ferrite-bainite dual-phase steel: Experiments and modeling*. *Corrosion Science*, 2013. **75**: p. 67-77.



51. Xiao-ming Xiao, Y.P., Cheng-yong MA, Zhi-ling Tian, *Effects of alloy element and microstructure on corrosion resistant property of deposited metals of weathering steel*. Journal of iron and steel research International, 2016. 23: p. 171-177.
52. Luo Jinheng, Z.L., Li Lifeng, Yang Fengping, Ma Weifeng, Wang Ke, *Electrochemical corrosion behaviors of the X90 linepipe steel in NS4 solution*. Natural Gas Industry B, 2016. 3: p. 346-351.
53. C. García de Andrés, G.C., L. F. Alvarez, *Control of M₂₃C₆ carbides in 0.45C-13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters*. Materials Science and Engineering A, 1998. 241: p. 211-215.
54. M. Narozny, K.Z., K. Darowicki, *Time evolution of Electrochemical Impedance spectra of cathodically protected steel in artificial seawater*. Construction and Building Materials, 2017. 154: p. 88-94.
55. J. Capelle, I.D., G. Pluvinage, *Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength*. Corrosion Science, 2010. 52: p. 1554-1559.
56. L. Tau, S.L.I.C., *Effects of ferrite/pearlite alignment on the hydrogen permeation in a AISI 4130 steel*. Materials Letters, 1996. 29: p. 143-147.
57. N. Parvathavarthini, S.S., R. K. Dayal, *Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel*. Journal of Nuclear Materials, 1999. 264: p. 35-47.
58. Gyu Tae Park, S.U.K., Hwan Gyo Jung, Kyoo Young Kim, *Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel*. Corrosion Science, 2008. 50: p. 1865-1871.
59. E. P. Georgiou, V.P.C., T. Van der Donck, D. Drees, J. Meersschaut, *Effect of cathodic hydrogen charging on the wear behavior of 5754 Al alloy* Wear, 2017. 390-391: p. 295-301.
60. Motomichi Koyama, D.Y., Tatsuya Nagashima, Cemal Cem Tasan, Kaneaki Tsuzaki, *In situ observations of silver-decoration evolution under hydrogen permeation: Effects of grain boundary misorientation on hydrogen flux in pure iron*. Scripta Materialia, 2017. 129: p. 48-51.



61. D. Pérez Escobar, K.V., L. Duprez, M. Verhaege, *Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy*. Materials Science and Engineering A, 2012. 551: p. 50-58.
62. R. Checchetto, A.C., H. Horino, A. Miotello, K. Fujii., *A study of deuterium permeation through thin BN films*. Thin Solid Films, 1997. 299: p. 5-9.
63. E. I. Galindo-Nava, B.I.Y.B., P. E. J. Rivera-Díaz-del Castillo, *Hydrogen transport in metals: Integration of permeation, thermal desorption and degassing*. Journal of Materials Science & Technology, 2017. 33: p. 1433-1447.
64. Corvo, E.G.O.a.F., *Using Recurrence Plot to Study the Dynamics of Reinforcement Steel Corrosion*. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015. 51: p. 716-724.
65. Eckmann, J., Oliffson, S., and Kamphost, D., Euro-phys. Letteters, 1987. 4: p. 973.
66. Eckmann, J., Oliffson, S., and Kamphost, D., Euro phys. Lett., 1987. 4: p. 973.
67. McGuire, G., Azar, N., and Shelhamer, M., Phys. Lett. , 1997. 1997: p. 43.
68. Zbilut, J.P.a.W., C.L., Plot. Phys. Lett, 1992. 171: p. 199.
69. Jorge González-Sánchez, G.C., Luis Dzib-Pérez and Esteban García-Ochoa, *pplication ofElectrochemical Techniques and Mathematical Simulation in Corrosion and Degradation of Materials*. InTech, 2012: p. 27-50.
70. Julian Cruz-Borbolla, E.G.-O., Jayanthi Narayanan, Pablo Maldonado-Rivas, Thangarasu Pandiyan, José M. Vásquez-Pérez, *Electrochemical and theoretical studies of the interactions of a pyridyl-based corrosion inhibitor with iron clusters (Fe15, Fe30, Fe45, and Fe60)*. J Mol Model, 2017. 23: p. 342357.
71. I. Flis-Kabulska, T.Z., J. Flis., *Accelerated entry of hydrogen into from NaOH solutions at low cathodic and low anodic polarisations*. Electrochimica Acta, 2007. 52: p. 2966-2977.



72. N. Eliaz, A.S., B. Tal, D. Eliezer, *Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels*. Engineering Failure Analysis, 2002. 9: p. 167-184.
73. M. A. Arafin, J.A.S., *A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies*. Corrosion Science, 2009. 51: p. 119-128.
74. Marie C. Tiegel, M.L.M., Annegret K. Lehmberg, Martin Deutges, Christine Borchers, Reiner Kirchheim, *Crack and blister initiation and growth in purified iron due to hydrogen loading*. Acta Materialia, 2016. 115: p. 24-34.
75. Timing Zhang, W.Z., Yujiao Zhao, Kai Ouyang, Qiushi Deng, *Effects of surface oxide films on hydrogen permeation and susceptibility to embrittlement of X80 steel under hydrogen atmosphere*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. 43: p. 3353-3365.
76. Zuchner, N.B.a.H., *Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals*. Journal of the Less-Common Metals, 1976. 49: p. 223-240.
77. J. O. M. Bockris, B.E.C., Ralph E. White, *Modern aspects of electrochemistry No. 25*. Springer Science, 1993.
78. Nagumo, M., *Fundamentals of Hydrogen Embrittlement*. Springer Science., 2016.
79. L. Tau, S.L.I.C., *Effects of ferrite/pearlite alignment on the hydrogen permeation in a AISI 4130 steel*. Materials Letters, 1996. 29: p. 143-147.
80. H. B. Xue, Y.F.C., *Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking*. Corrosion Science, 2011. 53: p. 1201-1208.
81. C. F. Dong, Z.Y.L., X. G. Li, Y. F. Cheng, *Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34: p. 9879-9884.
82. I. Maroef, D.L.O., M. Eberhart, and G. R. Edwards, *Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal*. International Materials Reviews, 2002. 47: p. 191-223.



83. Gyu Tae Park, S.U.K., Hwan Gyo Jung, Kyoo Young Kim, *Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel*. Corrosion Science, 2000. 50: p. 1856-1871.
84. Hadianfard, M.J., *Failure in a high pressure feeding line of an oil refinery due to hydrogen effect*. Engineering Failure Analysis, 2010. 17: p. 873-881.
85. Jared J. Neuharth, M.N.C., *Investigation of high-temperature hydrogen embrittlement of sensitized austenitic stainless steels*. Engineering Failure Analysis, 2015. 49: p. 49-56.
86. Qinglong Liu, Q.Z., Jeffrey Venezuela, Mingxing Zhang, Andrej Atrens, *Evaluation of the influence of hydrogen on some commercial DP, Q&P and TWIP advanced high-strength steels during automobile service*. Engineering Failure Analysis, 2018. 94: p. 249-273.
87. Gaute Stenerud, R.J., Jim Stian Olsen, *Hydrogen stress cracking and crack initiation in precipitation hardened Ni-alloys*. Engineering Failure Analysis, 2018. 89: p. 74-87.
88. D. P. Harvey II, J.B.T., T. S. Sudarshan, M. R. Lothan, JR, *Participacion of hydrogen in the impact behavior of 304L stainless steel*. Engineering Fracture Mechanics, 1993. 46: p. 455-464.
89. D. P. Harvey II, J.B.T., T. S. Sudarshan, M. R. Lothan, JR, *Participacion of hydrogen in the impact behavior of 304L stainless steel*. Engineering Fracture Mechanics 1993. 46: p. 455-464.
90. D. P. Harvey II, J.B.T., T. S. Sudarshan, *Hydrogen effects on the ductile to brittle transition behaviour of 21-6-9 stainless Steel*. Journal of materials science, 1994. 29: p. 5485-5490.
91. E. Herms, J.M.O., M. Puiggali, *Hydrogen embrittlement of 316L type stainless Steel*. Materials Science and Engineering A, 1999. 272: p. 279-283.
92. David E. Laughin, Kasuhiro Hono. Physical Metallurgy. Elsevier B. V. Oxford, UK.

ACUERDO DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA

El Repositorio Institucional de Tesis Digitales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), creado para gestionar y mantener una plataforma digital de acceso libre y abierto para la difusión de la producción académica o científica, con fundamento en lo establecido en el artículo 3º, fracción VII de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos; artículo 143 de la Constitución Política del Estado Libre y Soberano de Michoacán de Ocampo; artículos 64 y 69 de la Ley de Ciencia y Tecnología; artículos 27º, 30º y 148º de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 1º, 2º y 4º de la Ley Orgánica de la UMSNH; artículo 44º del Reglamento General de Exámenes de la UMSNH; y artículos 4º, fracción II, y 12º fracción II, del Reglamento General de Bibliotecas de la UMSNH; manifiesta hacer cumplir lo descrito por el Aviso de Privacidad de la UMSNH en lo referente a los datos recabados en el presente documento.

El OTORGANTE declara ostentar la condición de AUTOR en el sentido que le confiere la Ley Federal del Derecho de Autor y ser el titular de los derechos que se otorgan en la presente licencia, de igual forma manifiesta que se trata de una obra original. En caso de que existan coautores, el AUTOR declara que cuenta con el consentimiento de los otros titulares para conceder la presente licencia, cuyos datos se detallan en la HOJA DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA.

Con el fin de dar la máxima difusión a la obra a través de este Repositorio Institucional de acceso abierto, el AUTOR otorga LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA a la UMSNH, de manera gratuita, con carácter irrevocable e ilimitado en el tiempo y con ámbito mundial para la divulgación, publicación, comunicación pública, reproducción y/o distribución de su obra, incluida su disposición electrónica para que pueda ser utilizada de forma libre y gratuita por todos los que lo deseen, a través del Repositorio Institucional de Tesis Digitales, así como cualquier otro repositorio con el que se inter opere; con fines de divulgación científica y docente, sin ningún propósito comercial. El otorgamiento de la presente licencia de uso no exclusiva se realizará bajo las siguientes condiciones:

a) El Repositorio Institucional podrá transformar el soporte de la obra, para adaptarla a cualquier tecnología susceptible de incorporación a Internet; realizar las adaptaciones necesarias para su acceso y visualización permanente, aun por parte de personas con discapacidad; realizar las migraciones de formatos para asegurar la preservación a largo plazo; incorporar metadatos necesarios para realizar el registro de la obra; incorporar también “marcas de agua” o cualquier otro sistema de seguridad, protección, licenciamiento de uso e identificación de procedencia, sin alterar el contenido de la obra.

b) Se permite al Repositorio Institucional reproducir la obra en un medio digital para su incorporación a sistemas de búsqueda y recuperación, incluyendo el derecho a reproducirla y almacenarla en servidores u otros medios digitales a efectos de seguridad y preservación.

c) El Repositorio Institucional permitirá a los usuarios la descarga de copias electrónicas de la obra en un soporte digital.

d) El Repositorio Institucional podrá realizar la comunicación pública y puesta a disposición de la obra accesible de modo libre y gratuito a través de Internet. En virtud del carácter no exclusivo de la licencia, el AUTOR conserva todos los derechos de autor sobre la obra, y podrá ponerla a disposición del público en esta y en posteriores versiones, a través de los medios que estime oportunos.

e) El AUTOR declara que la presente licencia no infringe ningún derecho de terceros, ya sean de propiedad industrial, intelectual o cualquier otro.

f) En caso de requerirlo, el AUTOR puede solicitar un periodo de RESERVA DE PUBLICACIÓN, tal como se establece en la HOJA DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA.

g) El AUTOR garantiza que el contenido de la obra no atenta contra los derechos al honor, a la intimidad y a la imagen de terceros.

h) El Repositorio Institucional de Tesis Digitales estará exento de la revisión del contenido de la obra, que en todo caso permanecerá bajo la responsabilidad exclusiva del AUTOR.

i) El AUTOR, como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la UMSNH se encuentra en todo caso, libre de todo tipo de responsabilidad civil, administrativa y/o penal, y que él mismo asume la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros.

j) La obra se pondrá a disposición de los usuarios para que hagan de ella un uso justo y respetuoso de los derechos del autor y con fines de estudio, investigación o cualquier otro fin lícito y sin intenciones de lucro. El mencionado uso, más allá de la copia privada, requerirá que se cite la fuente y se reconozca la autoría.

k) La UMSNH estará exenta de ejercitar acciones legales en nombre del AUTOR en el supuesto de infracciones a derechos de propiedad intelectual derivados del depósito y archivo de la obra.

l) El AUTOR podrá solicitar el retiro de la obra del Repositorio Institucional sólo por causa justificada; debiendo manifestar su voluntad en forma fehaciente y acreditar debidamente la causa justificada ante los responsables directos del Repositorio Institucional. Asimismo, estos últimos podrán retirar la obra del Repositorio Institucional, previa notificación al AUTOR, en supuestos suficientemente justificados o en caso de reclamaciones de terceros.

m) El Repositorio Institucional notificará al AUTOR de cualquier reclamación que reciba de terceras personas en relación con la obra en particular, relativa a los derechos de propiedad intelectual sobre ella.

n) El AUTOR autoriza el registro de su CURP para fines de catalogación, sujeto siempre a las condiciones del AVISO DE PRIVACIDAD de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

HOJA DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA

1. Datos del autor o autores: Llenar un campo por cada autor que se requiera.

Nombre completo: CURP:	Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):	Matrícula:
Nombre completo: CURP:	Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):	Matrícula:
Nombre completo: CURP:	Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):	Matrícula:
Nombre completo: CURP:	Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):	Matrícula:

2. Datos del asesor o asesores: Llenar un campo por cada asesor que se requiera

Nombre completo: CURP: Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):
Nombre completo: CURP: Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):
Nombre completo: CURP: Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):
Nombre completo: CURP: Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):
Nombre completo: CURP: Nacionalidad (solo en caso de ser nacido en el extranjero):

HOJA DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA

Datos del trabajo de titulación:

Título del trabajo de titulación:	
-----------------------------------	--

(marcar campos requeridos)

Tipo de documento:	TESIS		TESINA		MEMORIA	
	OTRO (especifique):					
Grado académico:	LICENCIATURA		MAESTRIA		DOCTORADO	
	NIVEL TÉCNICO		ESPECIALIDAD			

Condiciones para el otorgamiento de licencia de uso no exclusiva:

(marcar campos requeridos)

SÍ AUTORIZA		RESERVA DE PUBLICACIÓN	
Acepta lo descrito en el ACUERDO DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA y con base en ello AUTORIZA Y OTORGA LA LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA.		Después de haber leído el ACUERDO DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA, SOLICITA UN PERIODO DE RESERVA DE PUBLICACION.	

En caso de haber seleccionado **"RESERVA DE PUBLICACIÓN"** favor de llenar la siguiente tabla:

TIEMPO DE RESERVA REQUERIDO (en meses):			
Motivo de reserva de publicación:	TRÁMITE DE PATENTE		PUBLICACIÓN TOTAL O PARCIAL DE LA OBRA
OTRO:			

Al vencer el periodo de reserva, el Repositorio Institucional estará facultado para publicar la obra correspondiente. En caso de requerir una prórroga deberá comunicarse con anticipación al área del Repositorio Institucional o acudir personalmente a solicitarlo.

4. Otorgamiento de licencia de uso no exclusiva:

Declaro conocer, comprender y aceptar todo lo contenido en el ACUERDO DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA y, con base en ello, haber llenado el presente formato denominado HOJA DE LICENCIA DE USO NO EXCLUSIVA.

_____ 
NOMBRE **FIRMA**

Morelia Mich. a _____ de _____ del año _____.