



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“DESARROLLO DE LA TÉCNICA DE
PERMEACIÓN MODULADA PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE LA PERMEACIÓN DEL
HIDRÓGENO EN HIERRO Y ACERO”**

PRESENTADO POR:

I.Q BRENDA BORBÓN JARA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN ELECTROQUÍMICA

JULIO - 2006

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Brenda Borbón Jara

DIRIGIDA POR

Dr René Antaño López

SINODALES

Dr. Germán Orozco Gamboa

Presidente

Firma

Dr. René Antaño López

Secretario

Firma

M.C. José Mojica Gómez

Vocal

Firma

RESUMEN

La permeación del hidrógeno hacia el interior de los metales es un fenómeno asociado a los procesos de corrosión y de reducción de protones en interfases metal-solución. Es importante el conocimiento detallado del proceso ya que permite controlar su ocurrencia y limitar sus consecuencias negativas. La técnica más utilizada para su estudio es la propuesta por Devanathan y Stachurski en 1962 (permeación clásica). La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica combinada con la técnica de “permeación clásica” da origen a la técnica de **Permeación Modulada**, que aprovecha las características de ambas y permite llevar a cabo un estudio más completo del fenómeno de permeación de hidrógeno en metales. En este trabajo se presentan los resultados de la aplicación de las técnicas de permeación clásica y de permeación modulada para el estudio de la permeación de hidrógeno en membranas de hierro Armco y de acero X-52 (utilizado comúnmente en los ductos para transportar crudo), sin depósito de paladio. Con base en los datos obtenidos se determinan los coeficientes de difusión por ajuste de transitorios y por la interpretación de la función de transferencia. Los resultados indican que la precisión de los coeficientes de difusión es mayor utilizando permeación modulada que utilizando la técnica de permeación clásica.

A B S T R A C T

The permeation of hydrogen into the metals is a phenomenon associated with the corrosion processes and with the interfacial reduction of protons. It is important to know the detailed process in order to control its occurrence and then limit the negative consequences. The technique proposed by Devanathan and Stachurski in 1962 is widely used (classical permeation). The Electrochemical Impedance Spectroscopy combined with the "classical permeation" technique leads to the "Modulated Permeation", which takes advantage of the characteristics of both and allows one to carry out a more complete study of the hydrogen permeation phenomenon into the metals. This work presents the use of the classical and modulated permeation for the study of the hydrogen permeation into Armco iron and X-52 Steel plates (commonly used in oil ducts) without Palladium deposit. The diffusion coefficients are determined by the fitting of the obtained transients and by the interpretation of the transfer function. The results indicate that the precision of the diffusion coefficients is greater by using the modulated permeation technique than when the classical permeation is used.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del
Dr. René Antaño López**

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primeramente a Dios por darme vida y salud para terminar este proyecto, por darme el valor de dejar mi casa para ir a un lugar desconocido, por

darme la ilusión que me causaba el iniciar este sueño, pero sobre todo agradecerle por todas esas bendiciones en forma de amigos que me regalo en estos dos años.

A mis padres, por enseñarme a ser independiente, por confiar en mi, por darme siempre lo mejor, por preocuparse por mi, por quererme como ustedes solo saben, por siempre estar ahí cuando los necesito y por enseñarme a luchar por lo que quiero. A ustedes les debo lo que soy por lo que este triunfo también es suyo. Mamá, Papá los quiero mucho.

A mis hermanos que adoro por ser mi ejemplo y mis guías y por enseñarme que todo se puede si se quiere. Edith, Roman los admiro.

A mis amigos, por ayudarme, aceptarme y aguantarme estos dos años, excelentes personas y grandes amigos. Merith, Citlali, José Luis, Elena, Alejandro, Hugo, Lili, Elsa y Javier, Fam. Vazquez Zaens, Arturo Corona, Juan Carlos Chacon, Victor Vega, Jorge Corona, Angel Gonzalez,. A todos Gracias, siempre estarán en mi corazón.

A mi asesor, René Antaño, por enseñarme, además de electroquímica, como ser un gran ser humano. Gracias.

Existe un dicho que dice: “Los últimos siempre serán los primeros”, es por eso amor que quise dejarte al final para agradecerte por ser el primero que confió en que yo podía realizar este proyecto, porque fuiste el primero en darme ánimos, fuerza y sobre todo mucho amor en los momentos más difíciles de estos dos años, porque fuiste el primero que me enseñó a tener paciencia cuando todo marchaba lento, porque fuiste, eres y serás el primero en apoyarme en cualquier decisión que tome. Por ser siempre lo primero en mi vida, Gracias. Te amo Ricardo.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	4
HIPÓTESIS	16
OBJETIVOS	16

CAPITULO I “DESARROLLO EXPERIMENTAL”

1.1 Estudio Voltamétrico	17
1.1.1 Voltametrías lineales en H ₂ SO ₄ 0.1N	
1.1.2 Voltametrías lineales en NaOH 0.1N	
1.2 Cronoamperometría	19
1.2.1 Cronoamperometría en hierro y Acero	
1.3 Permeación Clásica	20
1.3.1 Permeación Clásica en hierro y Acero	
1.3.2 Protocolo Inicial	
1.4 Permeación Modulada	23
1.4.1 Permeación Modulada en hierro y Acero	
1.4.2 Protocolo inicial	

CAPITULO II “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

2.1 Estudio Electroquímico del hierro Armco y Acero X-52....	26
2.1.1 Voltametrías lineales con H ₂ SO ₄ 0.1N	
2.1.2 Voltametrías lineales con NaOH 0.1N	
2.1.3 Cronoamperometrías	
2.2 Permeación Clásica	30
2.3 Permeación Modulada	36
2.4 Ajuste a los modelos de Permeación	41
2.4.1 Permeación Clásica	

2.4.2 Permeación Modulada

2.5 Simulación	44
2.5.1 Variando el valor del coeficiente de difusión	
2.5.1.1 Permeación Clásica	
2.5.1.2 Permeación Modulada	
2.5.2 Variando el valor del espesor de la pastilla	
2.5.2.1 Permeación Clásica	
2.5.2.2 Permeación Modulada	
2.5.2.3 Conclusión	
2.6 Ajuste de los modelos de permeación a los datos experimentales	51
2.6.1 Permeación Clásica	
2.6.2 Permeación Modulada	
2.7 Concentración de hidrógeno dentro del sustrato	65
CONCLUSIONES FINALES	69
RECOMENDACIONES	71

ANEXOS

- I. Estudios Metalográficos y composición química del Hierro y Acero estudiados.
- II. Protocolo final para realizar la técnica de permeación clásica y modulada
- III. Problemas encontrados; RUIDO
- IV. Desarrollo de la función de concentración para la obtención de la expresión del cálculo de la concentración en el sustrato

INDICE

- V. Obtención de la expresión del Flux para la permeación clásica a tiempos largos.
- VI. Solución de la segunda ley de Fick para la obtención de la función de transferencia de la permeación modulada en una membrana metálica.
- VII. Funciones trigonométricas hiperbólicas

INTRODUCCION

La permeación del hidrógeno al interior de los metales es un fenómeno ligado a los procesos de corrosión y de reducción de protones en la interfase-metal disolución.

La corrosión es un fenómeno espontáneo que se presenta en todos los materiales procesados por el hombre. Es común describir la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos y estructuras⁰. El ataque por hidrógeno en los metales, es un tipo de corrosión que causa fragilización del mismo por pérdida de resistencia y ductibilidad. La fragilización por hidrógeno en metales depende de tres variables: temperatura, presión y condiciones de exposición⁰, de este último podemos mencionar los ambientes ácidos a los que se encuentran expuestos algunos materiales como tuberías de transporte de petróleo, depósitos de combustibles de refinerías, plantas químicas etc.

Al ocurrir la reducción de protones, en el proceso de corrosión, se lleva a cabo la generación de hidrógeno atómico, del cual una parte se recombina fuera del metal formando hidrógeno gaseoso emitido a la atmósfera. La parte de hidrógeno restante puede tomar dos caminos: uno es difundir a través del metal y permear sin alteración alguna y la otra es recombinarse dentro del metal formando un gas que, al vencer las paredes de éste, genera ampollas que se rompen provocando fisuras o fallas en el mismo.

La fragilización por hidrógeno es devastadora debido a la naturaleza del fallo originado. Dicho fallo sucede a tensiones muy pequeñas (en comparación a las que serían necesarias en ausencia del hidrógeno), es bastante frágil y con un periodo de incubación que lo hace prácticamente impredecible⁰

Este fenómeno tiene implicaciones industriales muy importantes: la degradación de materiales provoca interrupciones de actividades fabriles, pérdidas de productos, contaminación ambiental, reducción de la eficiencia en los procesos, mantenimientos y sobrediseños costosos. Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y 5% del producto interno bruto de los países industrializados. Solamente del acero, de cada 10 toneladas fabricadas por año se pierden dos y media

INTRODUCCION

por corrosión⁰ . Por esta razón, cada día se desarrollan nuevos recubrimientos, nuevos materiales, se sintetizan mejores inhibidores, todo con el fin de minimizar el impacto negativo de esta problemática, la corrosión.

Específicamente, para combatir el problema de fallas por hidrógeno en hierros existen los inhibidores orgánicos, como el $C_{12}H_{12}N_2S_2$ (disulfano di-orto Aminobenceno) que al parecer previene la penetración del hidrógeno en el hierro Armco sumergido en una disolución de HCl 1 N ⁰. Con este trabajo, se pretende caracterizar el fenómeno de permeación de hidrógeno en hierros y aceros en condiciones reales, con fines comparativos utilizando las técnicas de permeación ya existentes en la actualidad, permeación clásica y modulada.

Las investigaciones realizadas hasta el momento solamente han estudiado materiales como hierros y considerando condiciones ideales. Un ejemplo de este tipo de estudios, consiste en depositar una película de paladio en una de las caras del hierro Armco y describir el fenómeno de permeación con el empleo de las leyes de Fick ⁰. Es difícil extrapolar los resultados observados en esta película de paladio a las tuberías transportadoras de petróleo. Estos estudios se han hecho principalmente con la técnica de permeación clásica y recién comienza a utilizarse la técnica de permeación modulada. Por otro lado, los estudios de permeación de hidrógeno en aceros, como paso previo a la corrosión inducida por hidrógeno es un tema que sorprendentemente ha sido muy poco investigado, de ahí que surja la inquietud de investigar este material tan utilizado en la industria y que al igual que el hierro, le afecta la permeación de hidrógeno.

Es importante aclarar que en esta investigación se consideró hierro al material metálico con el menor porcentaje de carbono en su composición química, el cual corresponde al hierro Armco. Y acero al que superara dicho porcentaje de carbono en su composición química, en este caso el acero X-52 ya que bajo el criterio estricto de la metalurgia, el punto que divide los aceros de los hierros fundidos es 2.11% C, donde se hace posible la reacción eutéctica¹⁹.

INTRODUCCION

En el primer capítulo se describe el desarrollo experimental de los estudios previos necesarios para la implementación de las técnicas de permeación tanto sobre hierro como sobre acero. Posteriormente en el segundo capítulo se hace un análisis de resultados de las pruebas realizadas en el capítulo uno. En el capítulo tres se hace un ajuste a los modelos de permeación de las curvas obtenidas experimentalmente en el primer capítulo.

El cuarto capítulo tiene como objetivo describir el comportamiento del sistema de permeación cuando varía el valor del coeficiente de difusión y el espesor de la placa. Por último se presentan las conclusiones finales del proyecto y algunas recomendaciones para obtener buenos resultados de permeación.

Marco Teórico

Devanathan and Stachurski, pioneros en el estudio de difusión y permeación de hidrógeno en metales y aleaciones, utilizando una celda de permeación y métodos electroquímicos⁰, iniciaron las bases y fundamentos para que hoy en día este fenómeno sea sujeto de estudio en la ciencia de los materiales.

En años recientes C Montella⁰⁻⁰⁻⁰ publicó una serie de artículos, donde desarrolla la expresión teórica de la función de transferencia para la concentración, la función de transferencia para el flux y la función de transferencia para la combinación de ambas, bajo determinadas condiciones iniciales y de frontera. En estos trabajos se esquematizan cuatro posibles configuraciones para la difusión del hidrógeno, en una membrana metálica permeable. En su estudio clasifica a los métodos de permeación en dos tipos: *Método en el dominio del tiempo* y *métodos en el dominio de la frecuencia*. Los métodos en el dominio del tiempo son del tipo propuesto por Devanathan and Stachurski, donde el hidrógeno es generado por la reducción del protón en la zona catódica de la membrana metálica (zona de entrada), imponiéndole un potencial o una corriente constante. El hidrógeno que difunde y permea a través de la membrana metálica es detectado en la zona anódica de la membrana (zona de salida) mediante su oxidación bajo un control potencioestático. Lo que se detecta es la corriente de oxidación producto de la permeación del hidrógeno en función del tiempo. Los métodos en el dominio de la frecuencia, consiste en superponer una señal de perturbación sinusoidal de potencial o corriente y medir según el tipo de electrodo y el método eléctrico considerado. El resultado final se interpreta mediante una función de transferencia. En la literatura este método ha sido llamado método de oscilación impuesta, método de corriente alterna o método de modulación.

Bruzzoni y Carranza⁰, definen también una función de transferencia para la permeación electroquímica de hidrógeno. En este estudio combinan la técnica electroquímica de permeación con la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Esta función de transferencia fue probada experimentalmente en membranas de

ANTECEDENTES

hierro con depósito de paladio (Pd) sumergido en una disolución alcalina, en la zona de detección o salida y en la zona de carga o entrada se usó una solución ácida.

Ajustando el modelo a los resultados experimentales logran estimar el coeficiente de difusión para el hierro con estructura Ferrítica, el cual es de $9.6 (\pm 0.6) 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, donde aclaran que este valor de coeficiente de difusión es independiente del grosor de la placa y del pH de la disolución en la entrada. Ellos demuestran que la capa de óxido formado en la membrana de hierro en la zona de salida retrasa el transporte de hidrógeno mientras que si se deposita una capa de Pd, ésta, evita la formación de dicha capa de óxido facilitando al mismo tiempo la difusión y permeación de hidrógeno.

Por la relación tan estrecha entre la permeación de hidrógeno en metales y la corrosión se iniciará por dar una breve definición de cada uno de estos fenómenos.

I. Corrosión

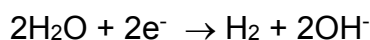
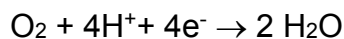
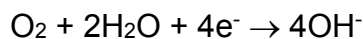
“La *corrosión es un proceso natural, por medio del cual los sistemas químicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable* “⁰. Existe una amplia variedad de literatura donde se define a detalle el concepto de corrosión, pero todos se engloban en que la corrosión no es otra cosa que un desgaste, deterioro, fallo o daño de un material metálico o no metálico como reacción a la exposición a su medio ambiente.

En general para materiales que se corroen,

La *reacción anódica* es de la forma siguiente:



Las *reacciones catódicas* posibles son:



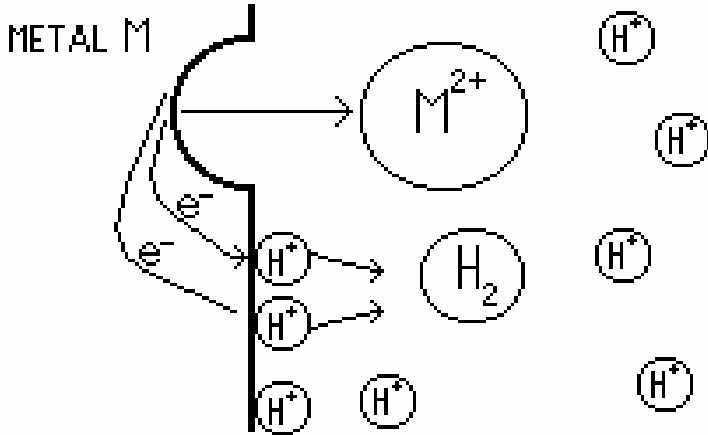


Figura 1. Esquema representativo de la naturaleza de la corrosión; sistema de oxidación reducción entre el hidrógeno y el metal

La clasificación de los procesos de corrosión se determina bajo diferentes criterios, por el mecanismo, medio agresivo, morfología, acciones físicas simultáneas y por los sectores industriales a los que afecta. Con respecto a la morfología se puede clasificar de la siguiente manera:

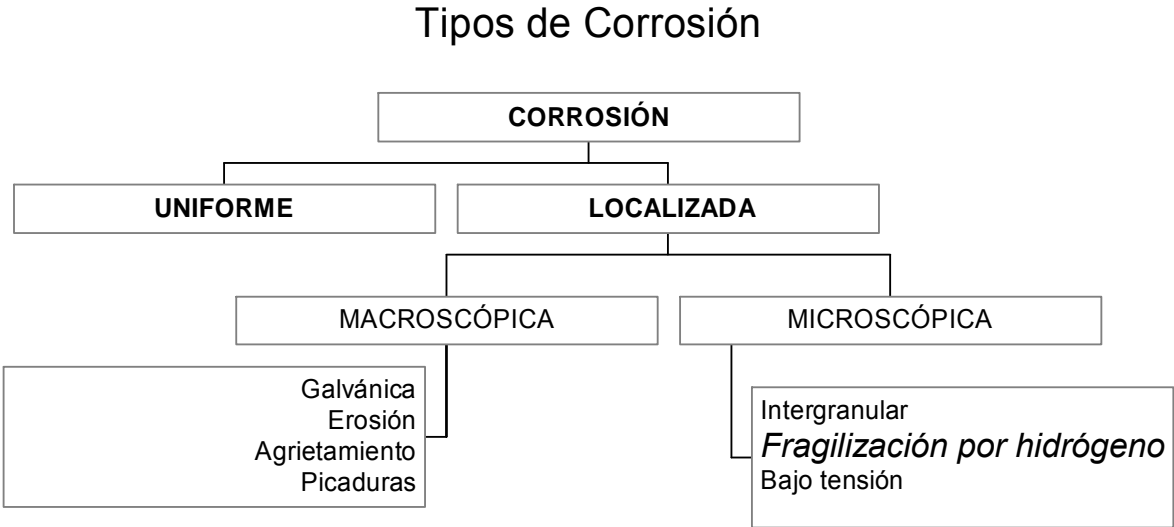


Figura 2. Clasificación de la Corrosión

ANTECEDENTES

De este grupo encontramos el tipo de corrosión de interés para este trabajo, *Fragilización por hidrógeno*. Este es el tipo de corrosión en el cual el hidrógeno se absorbe y recombina dentro del metal ocasionando ampollamiento en la superficie del metal y provocando agrietamiento del mismo.

Reacción Anódica



Reacción Catódica

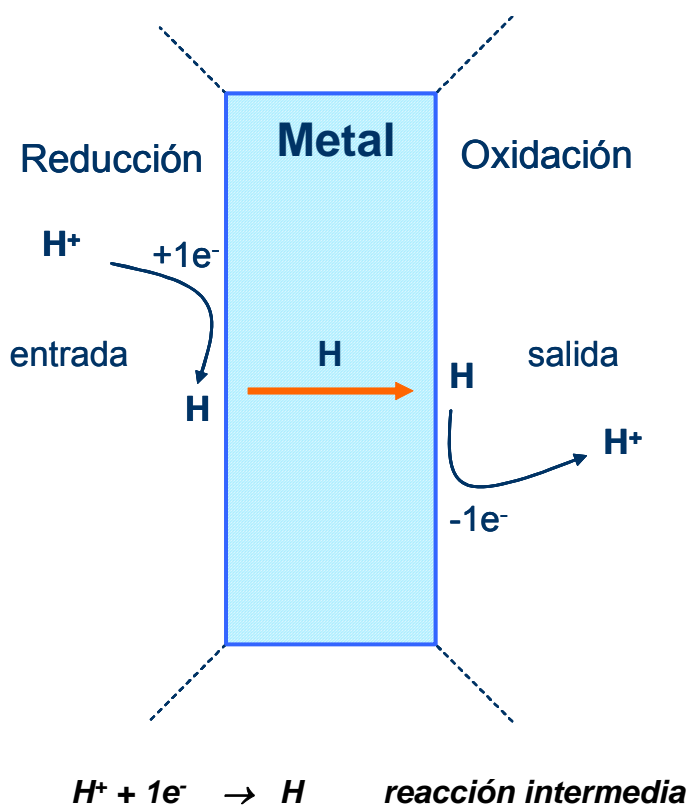
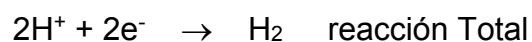


Figura 3. Esquema representativo del proceso de permeación de hidrógeno en un metal.

ANTECEDENTES

Como se ilustra en el esquema y en la reacción catódica intermedia, existe un porcentaje de átomos de hidrógeno que no se recombinan en la superficie del metal (entrada), sino que entran y se difunden dentro del metal para posteriormente permear y en la gran mayoría de los casos ocasionar fallas en los metales.

II. Permeación y Difusión

Es importante para evitar confusiones, revisar los conceptos de **Permeación** y **Difusión**. La *permeación* se refiere al paso de una especie a través de una membrana (en este caso membrana metálica). Cuando se habla de *difusión* se refiere al fenómeno de transporte provocado por un gradiente de concentración, el cual se da en nuestro caso dentro de la membrana. Como se observa, ambos conceptos están ligados entre sí, mas no son iguales: La permeación de hidrógeno es un proceso en el cual el hidrógeno en forma de átomos se difunde y permea a través de una membrana metálica.

Una parte de los átomos que se difunden dentro del metal se recombinan ocasionando fallas a las cuales se les conoce como *Fallas por Hidrógeno*. Estas fallas son causa de grandes problemas a nivel industrial ya que el daño que ocasionan son por lo regular fugas en las tuberías de transporte.

III. Equipo y Técnicas a utilizar

a) Técnicas electroquímicas

Con las técnicas electroquímicas se introduce una señal eléctrica en el sistema que se estudia, y se obtiene información del mismo analizando la respuesta eléctrica que se genera por dicha señal. Para ello es necesario hacer uso de un instrumento llamado Potenciostato-Galvanostato, con el cual se aplica la señal eléctrica al sistema.

El potenciostato-galvanostato es capaz de manejar tanto potencial y corriente continuo como potencial y corriente alterna y gracias a ello se pueden realizar con el mismo aparato diversos estudios de materiales como lo son: Determinación del potencial de corrosión, análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica etc.⁰ El potenciostato-galvanostato es el instrumento indispensable en estudios electroquímicos.

ANTECEDENTES

Siempre opera sobre una celda de medición (por ejemplo, de tres electrodos) la cual contiene usualmente un electrodo de trabajo, sumergido en un electrolito junto con otros electrodos, uno de los cuales es un electrodo de referencia y el otro un electrodo auxiliar.

La función del potencióstato es mantener el potencial del electrodo de trabajo a un nivel preestablecido con respecto a un electrodo de referencia fijo. Esto lo hace pasando la corriente necesaria entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. El instrumento consiste de una fuente de potencial, un voltímetro electrónico y una fuente de corriente, todos ellos organizados electrónicamente de una manera particular. El potencióstato mide el potencial V del electrodo de trabajo que se encuentra bajo estudio y lo compara con el valor pre-seleccionado V^* en la fuente de referencia. Si existe una diferencia $\Delta V = V^* - V$ entre el potencial medido y el seleccionado, el potencióstato ordena a una fuente de corriente, a través de un amplificador balanceado de c.d que envíe una corriente I entre el electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo. La dirección y magnitud de esta corriente es escogida electrónicamente para mantener el potencial del electrodo de trabajo al valor deseado, es decir, para hacer $\Delta V = V^* - V = 0$. En efecto, el potencióstato controla las velocidades de las reacciones de transferencia de carga en la interfase metal-disolución y el potencial del electrodo en la dirección positiva o negativa hacia el valor preseleccionado. En la mayoría de los potencióstatos comerciales, el electrodo de trabajo está conectado a tierra. Esto, sin embargo no es una característica fundamental del circuito potencióstático y se hace usualmente para minimizar ruido parásito.

Requisitos de un potencióstato para aplicaciones diversas.

Las variables de importancia en un potencióstato son: la estrechez de control del potencial de media celda y los medios que se proveen para medirlo, la presencia de medios para barrer el potencial a diferentes velocidades, la corriente y el voltaje de salida, la facilidad con que la corriente de salida puede ser cambiada de positiva a negativa y la exactitud y sensibilidad con que puede ser medida, la velocidad de

respuesta, la estabilidad para periodos largos de uso y finalmente las facilidades de servicio.

b) Construcción de curvas de polarización

Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial establecido entre el electrodo de trabajo (el material que estamos interesados en estudiar) y un electrodo de referencia. Al repetir este procedimiento para diferentes valores de corriente, midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado, se tienen así las curvas de polarización galvanostáticas.

La otra forma de determinar la relación E- I es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente. Las curvas de polarización generadas se denominan potencioestáticas. (en esta tesis se utilizaron curvas de

polarización galvanostáticas y potencioestáticas así como galvanodinámicas para los estudios previos a las permeaciones).

En la figura 4 se muestra una curva potenciodinámica de polarización con un espécimen de acero inoxidable 430. El logaritmo de la corriente es trazado (como abscisa) como una función del potencial aplicado (ordenada). La descripción del gráfico es la siguiente:

La región A en la figura 4 es la región activa en la cual la muestra de metal se corroe y el potencial aplicado es más positivo que el potencial inicial (potencial de circuito abierto). En B se tiene un máximo en la corriente y empieza la zona de pasivación. La pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones experimentales, probablemente se deba a la formación de una capa pasiva sobre la superficie del metal, se dice entonces que el metal está pasivado. Este punto está caracterizado por dos valores de coordenadas, el potencial pasivo (E_{pp}) y la densidad crítica de corriente i_c . En la región C la corriente decrece rápidamente por la formación de la capa pasiva. Una cima secundaria se observa en la región D siguiente donde hay un pequeño cambio en la corriente cuando el potencial se incrementa. La capa pasiva empieza a romperse en la región E, tenemos entonces la zona transpasiva.

Una curva potenciodinámica de polarización como de la figura 4 puede producir información importante:

ANTECEDENTES

1. La capacidad espontánea del material de pasivarse en un medio particular
2. La región de potencial sobre el cual el espécimen permanece pasivo
3. la velocidad de corrosión en la región pasiva

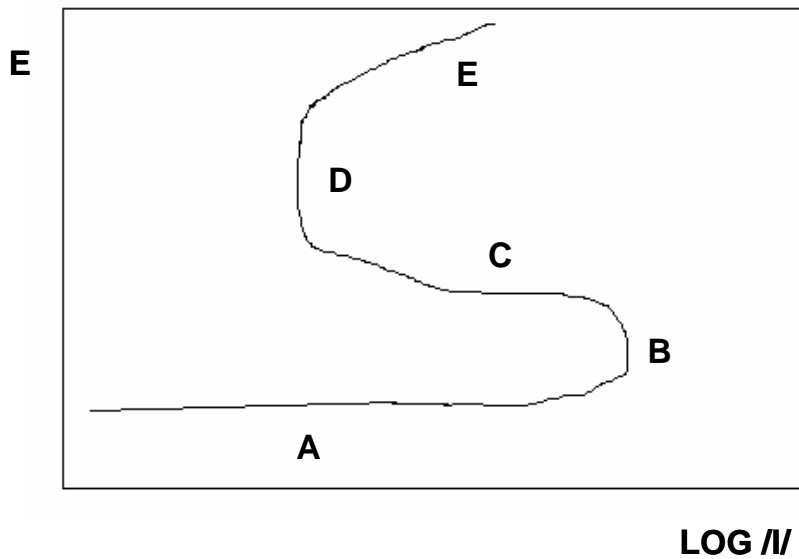


Figura 4. Denotación de las diferentes zonas de una curva de polarización anódica típica de un metal con transición actividad-pasividad

Pasividad

Se dice que un metal está pasivo cuando permanece prácticamente inalterado, por largos periodos de tiempo, en medios en los que debiera reaccionar, si se tiene en cuenta su tendencia termodinámica, es decir, a potenciales comprendidos entre los de equilibrio del material metálico en el medio y otro superior correspondiente al de reducción del oxígeno, o de cualquier otra sustancia del medio susceptible de reducirse⁰. La pasividad es la propiedad fundamental de la resistencia útil y natural a la corrosión de muchos metales estructurales, incluidos el aluminio, cromo y aceros inoxidable. Algunos metales y aleaciones se pueden pasivar por exposición a medios pasivadores, por ejemplo, el hierro en soluciones de cromatos o nitritos o por polarización anódica a densidades de corriente lo suficientemente elevadas, por ejemplo, en H₂SO₄⁰.

El fenómeno fue descubierto por Faraday en 1836⁰, al comprobar que aunque el hierro reaccionaba vigorosamente con ácido nítrico diluido, permanecía totalmente

ANTECEDENTES

<<pasivo>> en el ácido concentrado. Al sacar el hierro del ácido concentrado y sumergirlo en el ácido diluido persistía un estado temporal de resistencia a la corrosión. Schönbein, en 1836, definió al hierro en este estado de resistencia a la corrosión como “pasivado”⁰.

c) Método de Extrapolación de Tafel

Un gráfico de Tafel es desarrollado en un espécimen de un metal por polarización de éste cerca de 300 mV catódicamente y luego anódicamente, partiendo desde el potencial de circuito abierto, PCA. Como se muestra en la figura 5.

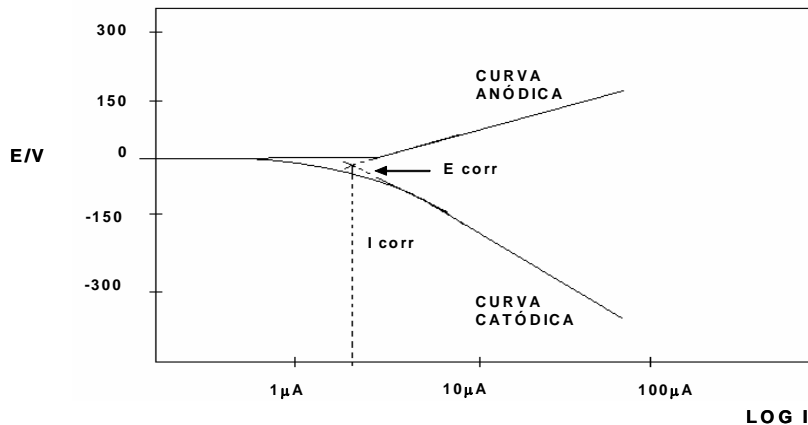


Figura 5. Diagrama experimental de Evan's, muestra la zona anódica y catódica típicas de estos gráficos

Teoría del potencial mixto

Se le llama potencial mixto, o potencial de corrosión, al potencial al cual la sumatoria de las corrientes positivas, correspondientes a las reacciones electroquímicas anódicas que tienen lugar sobre el electrodo es igual a la sumatoria de las corrientes negativas, correspondientes a las reacciones catódicas.

Por ejemplo, si observamos la figura 5, tenemos un punto donde se extrapolan las curvas anódica y catódica y el punto donde intersectan es el llamado potencial mixto; a estos gráficos se les conoce con el nombre de diagramas de Evan's.

d) Permeación Clásica y Modulada

La permeación de hidrógeno se estudia desde hace ya varios años; la técnica electroquímica más utilizada es la propuesta por Devanathan y Stachurski en 1962, la cual denominamos aquí como ***permeación clásica*** (método en el dominio del tiempo). Consiste, a grandes rasgos, en colocar una placa del metal en estudio entre dos celdas donde una de las caras de la placa está expuesta a una disolución de carga (H_2SO_4 0.1 N) mientras la otra cara está expuesta a una disolución alcalina pasivante (NaOH 0.1N) de detección.

Esta técnica ha sido modificada para obtener mejores resultados en el estudio de la permeación de hidrógeno, para lo cual se ha tomado como técnica de apoyo la ***espectroscopia de impedancia electroquímica***. Ésta nos proporciona información de los procesos que se desarrollan directamente en la interfase metal-disolución, por ejemplo la adsorción de especies, la transferencia de carga y de procesos ligados a estos como la *difusión de especies*, por lo que recientemente se ha utilizado para la investigación de inserción de hidrógeno en metales y aleaciones⁰. La unión de los principios de estas dos técnicas da origen a la técnica de ***permeación modulada*** (método en el dominio de la frecuencia) con la cual se espera obtener resultados experimentales que produzcan una caracterización completa de la permeación del hidrógeno en metales.

Sin embargo la implementación de la técnica de permeación modulada, no es sencilla, ya que se requiere trabajar simultáneamente con dos potencióstatos acoplados y un analizador de frecuencias. Adicionalmente la técnica es muy sensible al ruido y en general se requiere optimizar la cadena completa de medición para lograr una adecuada relación señal/ruido. Aunado a esto, se deben detectar y eliminar o controlar los “artefactos de medición”, es decir aquellas respuestas ligadas solo a la función de transferencia de la propia cadena de medición. A nivel comercial no existe un montaje ex profeso para la realización de esta técnica, por lo que el equipo disponible se debe adaptar para la implementación de la técnica.

Lo anterior evidencia la dificultad que entraña la puesta a punto de la técnica de permeación modulada.

Aplicaciones

La inserción del hidrógeno en metales y aleaciones ha sido de gran interés y sujeto de muchos estudios en las ciencias de materiales para atacar los procesos de fragilización por hidrógeno en aceros y otras aleaciones. La evolución de las alternativas en la generación de energía con base en hidrógeno (celdas de combustible) también se ven afectadas por este fenómeno ya que para evitar pérdidas de hidrógeno, el material para su almacenamiento debe ser poco permeable al mismo.

Es bien sabido que el flujo de hidrógeno a través del acero es una causa de agrietamiento en el mismo, por ejemplo en pipas, recipientes y tanques de almacenamiento. Este fenómeno se ve favorecido estando el metal expuesto a un medio ácido o amargo ya que en el ambiente existe una concentración elevada de hidrógeno por lo que habrá una mayor reducción de protones aumentando la probabilidad de difusión y permeación de hidrógeno en el metal expuesto. La identificación y determinación del flujo de hidrógeno proporciona una medida de la actividad de corrosión de los agentes corrosivos como los son los sulfuros de hidrógeno y cualquier ácido a temperaturas elevadas (150 °C). Otras aplicación de la medición del flujo de hidrógeno es el monitoreo y control de la corrosión y los riesgos asociados al proceso de la fragilización por hidrógeno (hydrogen Induced cracking (HIC)). Así como también la fragilización.

Las aplicaciones típicas a nivel industrial de medición de flujo de hidrógeno son las siguientes:

1. Plantas generadoras de gasóleo (H₂S)
2. Productos petroquímicos de las plantas de separación de gasóleo
3. Producción petrolífera del gas (H₂S)
4. Producto petroquímico de las refinerías (H₂S)
5. Fábricas de acero, etc.

Recubrimientos de Pd

En los estudios de permeación tanto, tanto clásica como modulada, se ha sugerido la aplicación de un recubrimiento muy fino de Pd sobre la muestra a estudiar, del lado de la disolución de detección. Se ha postulado que el papel de este recubrimiento es impedir o retardar la recombinación de hidrógeno en la cara de detección, y favorece por lo tanto la cuantitatividad de su detección por oxidación. Esta practica es adecuada para estudios en laboratorio en donde el área de las muestras estudiadas es del orden de 1cm^2 . Sin embargo, para estudios en campo o en superficies grandes, el uso de un recubrimiento de Pd sería prohibitivo, dado el alto costo de este material.

Es por esta razón que sería deseable implementar y determinar las mejores condiciones para la realización de las técnicas de permeación cuando no se aplica un recubrimiento de Pd.

HIPÓTESIS

- La técnica de permeación modulada permitirá obtener datos más precisos de la permeación de hidrógeno (como el coeficiente de difusión) en metales que los obtenidos con la técnica de permeación clásica, aún en ausencia de un recubrimiento de Pd sobre la muestra estudiada

OBJETIVOS

1. Implementar las técnicas de permeación clásica y permeación modulada para el estudio de la permeación de hidrógeno en hierros y aceros.
2. Caracterizar la permeación de hidrógeno en una muestra de acero de ductos que ya han estado en servicio.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se estudiaron especímenes de dos materiales: Hierro Armco y Acero de ductos, tipo X-52. Las características de estos materiales se presentan en el anexo I.

Para la determinación de los parámetros adecuados en el montaje de las técnicas de permeación clásica y modulada se procedió de acuerdo a la estrategia esquematizada en la figura siguiente:

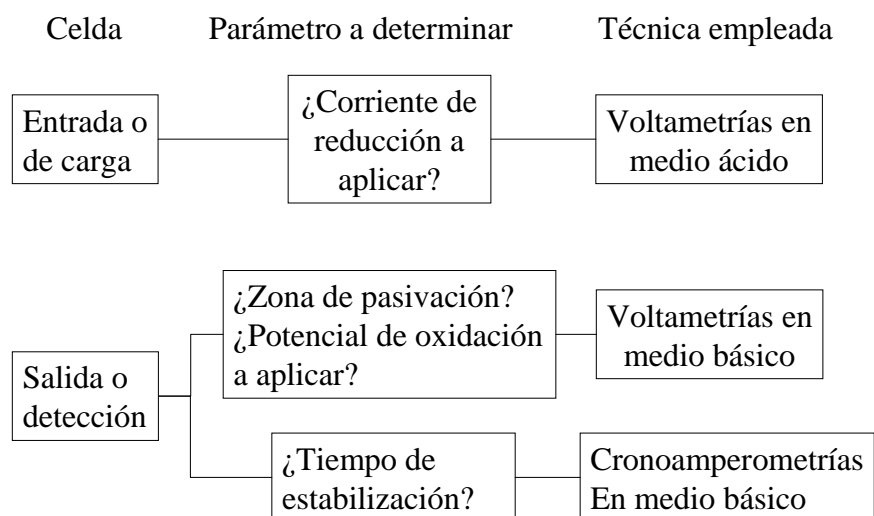


Fig. 6 Esquema de la estrategia experimental adoptada para la determinación de parámetros en la implementación de la técnica de permeación clásica y modulada.

Los detalles experimentales específicos para cada determinación se dan a continuación:

1.1 ESTUDIO VOLTAMÉTRICO

1.1.1 Voltametrías en medio Ácido (H_2SO_4 0.1 N)

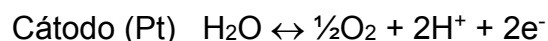
Se realizaron voltametrías lineales con el fin de encontrar la corriente de reducción adecuada a utilizar en la celda de carga, durante el experimento de permeación. Se obtienen las curvas I vs E cuasiestacionarias de la reducción del hidrógeno sobre el hierro Armco y el acero X-52, haciendo un barrido en sentido catódico a $-300mV$ a partir del potencial de circuito abierto, y con una velocidad de barrido de $1 mV/s$.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

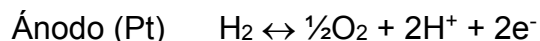
Se empleó una celda de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo (ET) fue hierro o acero con un área expuesta del electrodo de 1cm², el electrodo de referencia (ER) fue un electrodo de sulfato mercurioso y se uso como contraelectrodo (CE) un alambre de Platino. Previo a cada experimento el electrodo de trabajo se pulió con lija de carburo de silicio hasta 600 grados y se enjuagó con agua destilada, se burbujeo N₂ en la solución.

Reacciones presentes en celda de carga en ambos materiales como electrodos de trabajo:

Anódica:



Catódica:



1.1.2 Voltametrías en medio Básico (NaOH 0.1 N)

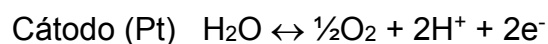
Se realizaron voltametrías lineales con el fin de encontrar el potencial de oxidación adecuado a utilizar en la celda de detección, que pasive al electrodo. Se obtuvieron las curvas I vs E cuasiestacionarias de la oxidación del hidrógeno sobre el hierro Armco y el acero X-52, haciendo un barrido de $\pm 700\text{mV}$ a partir del potencial de circuito abierto, y con una velocidad de barrido de 1 mV/s; Se empleo una celda de tres electrodos donde el electrodo de trabajo (ET) fue hierro o acero, el electrodo de referencia (ER) un electrodo de óxido de mercurio y un contraelectrodo (CE) de alambre de Platino, siendo el área expuesta del electrodo de trabajo de 1cm². Previo a cada experimento el

DESARROLLO EXPERIMENTAL

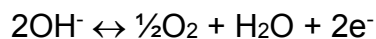
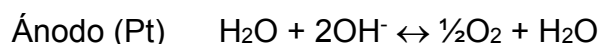
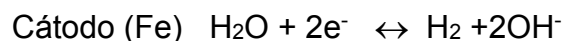
electrodo de trabajo se pulió con lija de carburo de silicio hasta 600 grados y se enjuagó con agua destilada, se burbujeo N₂ en la solución.

Reacciones presentes en celda de detección en ambos materiales como electrodo de trabajo:

Anódica:



Catódica:



1.2 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

Con el fin de conocer el tiempo en que el sistema de detección (NaOH) llegará al estado estacionario se aplicó un potencial al electrodo de trabajo y se midió la evolución de la corriente con el tiempo.

1.2.1 Cronoamperometrías en hierro y acero

La técnica se llevó acabo bajo las siguientes condiciones:

En *Celda de detección* se aplica un potencial de oxidación de 160 mV, para el hierro Armco como electrodo de trabajo o 0 mV para el acero X-52; dentro de una caja de Faraday. Los potenciales fueron determinados con la metodología descrita en la

DESARROLLO EXPERIMENTAL

sección 1.1.2 y son parte de la estrategia seleccionada para la implementación de la técnica de permeación modulada (figura6). El filtro de salida del potencióstato fue el de 5.30 Hz. El tiempo total de la Cronoamperometría fue de 16 hr (57600 s) para ambos materiales de electrodos.

1.3 PERMEACION CLÁSICA

Una vez realizados los estudios anteriores, se realiza la técnica de permeación clásica, con el fin de ponerla a punto y establecer un protocolo específico de la técnica para las condiciones de trabajo en nuestro laboratorio.

1.3.1 Permeación Clásica en hierro y acero

El arreglo experimental utilizado para los experimentos de permeación se basa en el propuesto originalmente por Devanathan y Stachurski en 1962, el cual se compone de una celda llamada celda de permeación, que está formada por dos celdas y entre ellas una placa del material a estudiar, en este caso hierro ó acero (ver figura 7). El equipo electrónico está compuesto por un Galvanostato (Tacussel) conectado a la celda de carga y un Potencióstato conectado a la celda de detección (PAR 263A) ambos conectados en corto circuito, utilizando el fundamento de tierra flotante. Las mediciones se realizaron con un arreglo de tres electrodos en cada celda. En la celda de carga se utilizó una disolución 0.1N de H_2SO_4 y en la celda de detección una disolución 0.1 N de NaOH, burbujeando N_2 en la solución previo a los experimentos. Como electrodo de trabajo para ambas celdas se utilizó la sección transversal de una barra de hierro Armco (como material de referencia) o una barra de Acero X-52, cortada cada una a un espesor de 0.6 mm. El área del electrodo de trabajo expuesta en ambas disoluciones fue de 1 cm^2 . Como electrodos auxiliares se emplearon alambres de platino en ambas celdas. En la celda de carga se utilizó como referencia un electrodo de sulfato saturado y en la celda de detección un electrodo de óxido de mercurio.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se mantuvo el potenciostato PAR 263 A en modo aterrizado y el galvanostato Tacussel en modo flotante y las pruebas de permeación se llevaron a cabo dentro de una caja

de Faraday para eliminar el ruido proveniente del exterior (instalaciones eléctricas) y aislar al sistema del mismo ruido del ambiente.

Montaje de Celdas

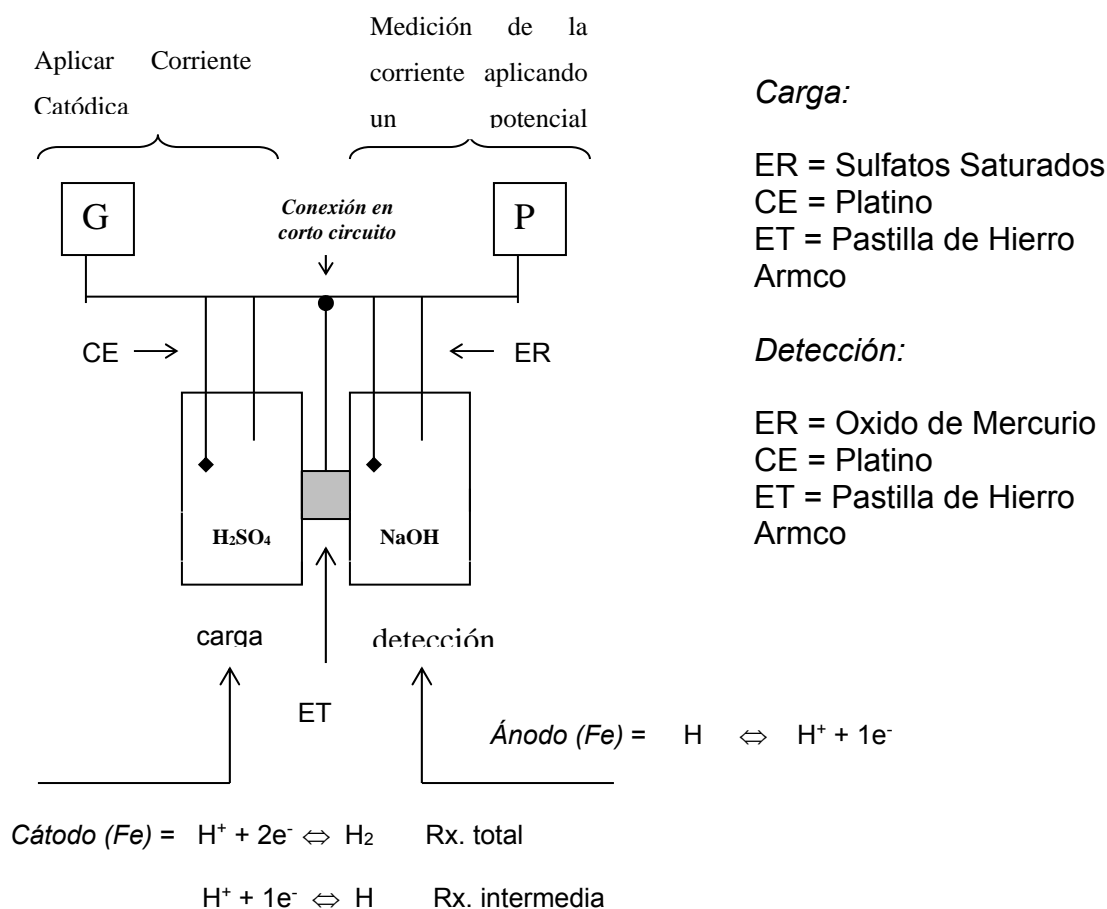


Figura 7. Representación del montaje de la celda de permeación de Devanathan y Stachurski

Los átomos de Hidrógeno (H) no recombinados en la superficie del electrodo son los que permearán, mismos que se cuantifican a la salida al oxidarse al potencial aplicado.

La definición presentada a continuación del concepto de Tierra Flotante permitirá entender como se realizaron las conexiones y como se polarizó el sistema.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La tierra flotante consiste en conectar dos Potenciostatos/Galvanostatos en corto circuito, pero solamente uno de ellos estará conectado a la tierra de la línea eléctrica de alimentación y esta misma tierra le servirá al otro Potenciostato que no está

aterrizado a esta línea. Este último Potenciostato se dice que está aterrizado en modo de *Tierra Flotante*.

1.3.2 Protocolo Inicial

El protocolo propuesto inicialmente se describe en detalle en el Anexo II y se encuentra esquematizado en la figura siguiente:

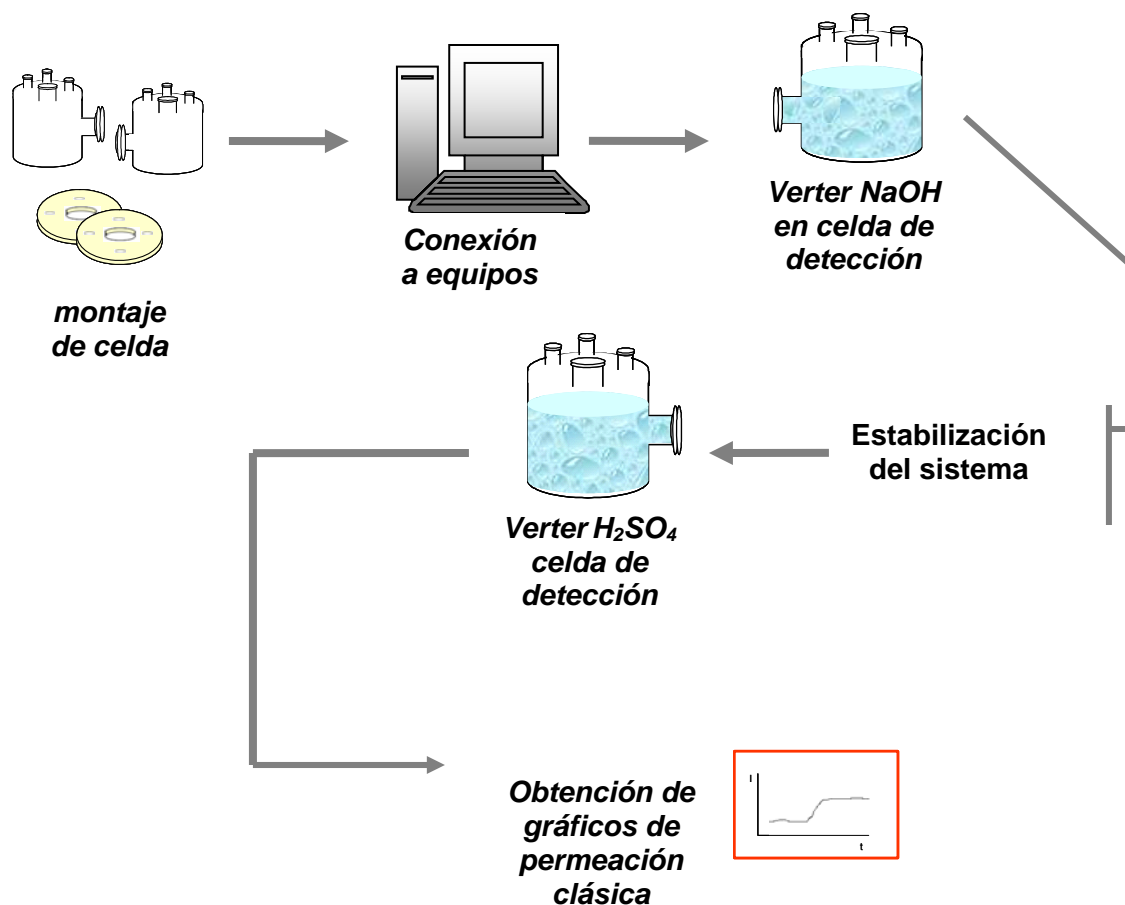


Figura 8. Esquema del procedimiento para realizar la técnica de permeación clásica

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.4 PERMEACIÓN MODULADA

Con el fin de establecer un protocolo específico para la aplicación de la técnica de permeación modulada para las condiciones de trabajo en nuestro laboratorio, se realizaron las siguientes pruebas sobre hierro y acero.

1.4.1 Permeación Modulada en hierro y acero

La medición de la técnica Permeación Modulada se basa en la medición de permeación clásica, ya que con esta última técnica se mide la llamada Meseta de Flujo de hidrógeno Estacionario, ilustrada en la figura 9. Una vez alcanzada esta meseta se iniciaba la medición de la técnica de permeación modulada.

Las pruebas de permeación modulada realizadas con el hierro Armco y acero X-52 se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: El arreglo consiste de un potencióstato (TACCUSEL) operando en modo Aterrizado y un galvanostato (PAR 263A) en modo flotante, ambos conectados a un analizador de frecuencias (SOLARTRON 1260), también aterrizado. El Galvanostato es conectado a la celda de carga (con H_2SO_4 0.1N) aplicando una corriente de reducción de -1 , -5 o -10 mA (seleccionados por los experimentos descritos en la sección 1.1.1). La corriente de reducción consistía en sumar a las señales de corriente directa de -1 , -5 , -10 mA señales de corriente alterna con amplitud de 0.5 , 2.5 , 5 mA respectivamente. Las frecuencias de corriente alterna se variaron en un barrido de 100 Hz hasta 0.1 mHz. El Potencióstato es conectado a la celda de detección (con NaOH 0.1N) aplicando un potencial de oxidación de 0.16 V para el caso del hierro Armco y 0.0 V para el acero X-52. Los potenciales se repostan respecto al electrodo de óxido de mercurio. El criterio para elegir estos potenciales de oxidación en la celda de detección, se basa en el supuesto de que a estos potenciales la corriente medida, corresponde solamente a la reacción de oxidación de hidrógeno, ya que ha estos potenciales el material esta pasivado. La determinación de la zona de pasivación (figura 6) se describe en la sección 1.1.2.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

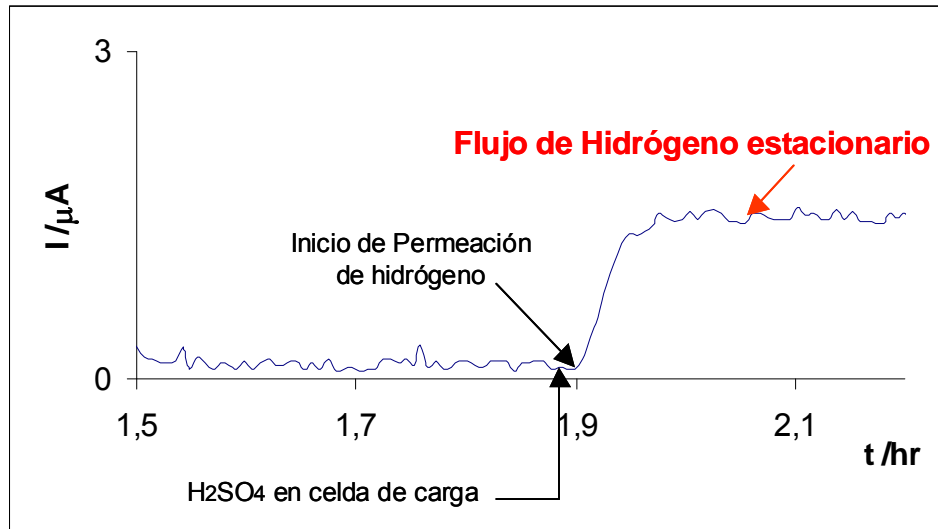


Figura 9. Esquema de las zonas importantes en un gráfico de permeación clásica

1.4.3 Protocolo inicial

El protocolo se describe en detalle en el anexo II y se encuentra ilustrado en la figura 10. En general consiste en montar la celda, conectarla y llenar los compartimientos separados en el orden expuesto, ya que la permeación iniciaba una vez vertida la disolución ácida. Una vez llenados los compartimientos se media cuando se llegaba al flujo estacionario de hidrógeno sobre el metal, y se aplicaba la perturbación eléctrica como se expuso en la sección anterior.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

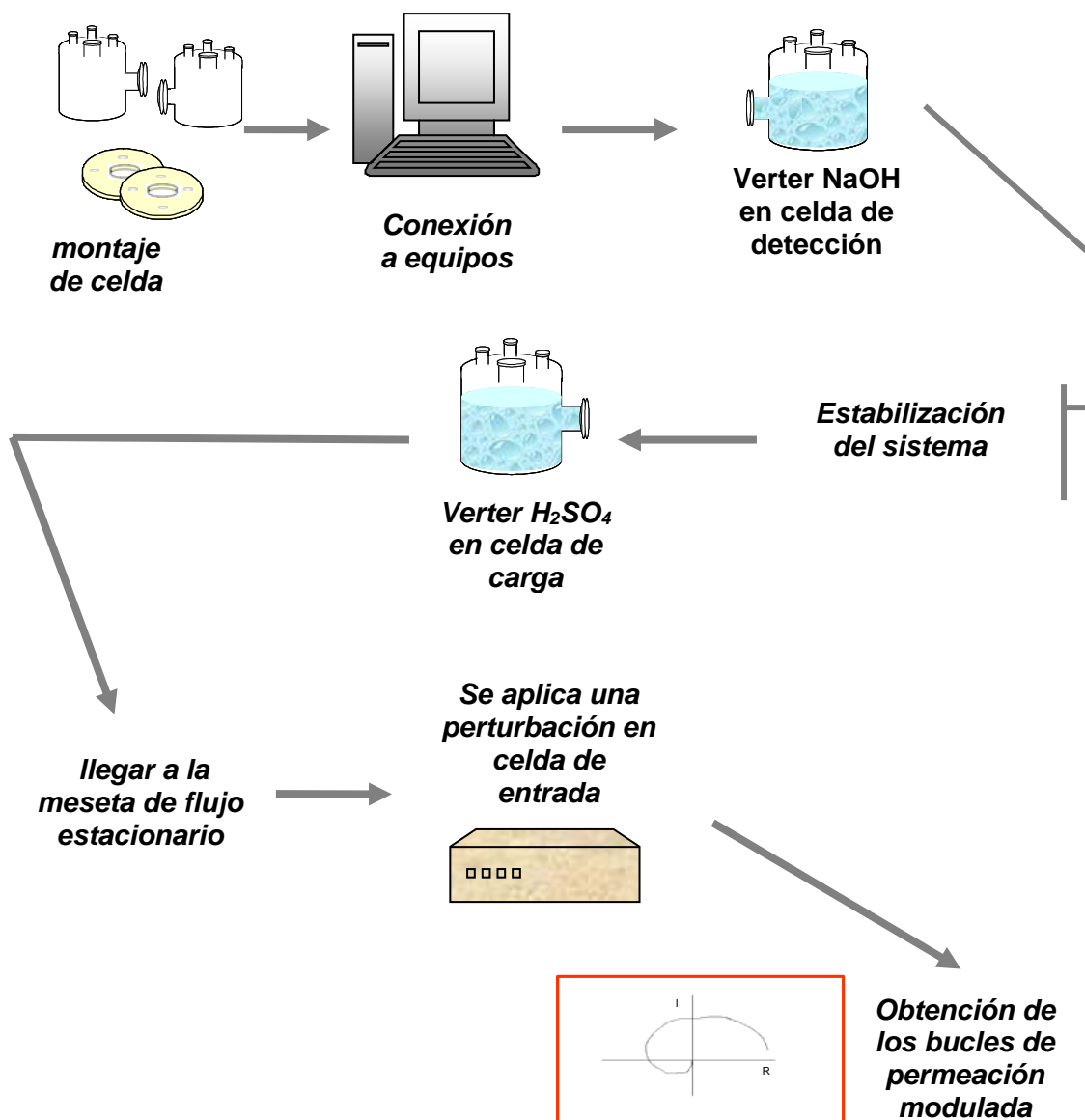


Figura 10. Esquema del procedimiento para realizar la técnica de permeación modulada

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL HIERRO ARMCO Y DEL ACERO X-52

Antes de iniciar con las técnicas de permeación clásica y modulada es necesario conocer ciertos parámetros del sistema que nos permitirán fijar las condiciones experimentales adecuadas.

En el capítulo anterior, se mencionaron de los objetivos y las condiciones experimentales usadas para la obtención de los resultados. En esta sección se presentan los estudios previos a las pruebas de permeación (clásica y modulada). Se utilizaron las técnicas de Voltametría Lineal y Cronoamperometría para obtener los parámetros necesarios para realizar las pruebas de permeación.

2.1.1 Voltametrías lineales con H₂SO₄ 0.1N

A partir de los resultados obtenidos con la técnica de Voltametría lineal, se utilizó la teoría del potencial mixto para determinar la corriente de reducción que habría de aplicársele a la celda de carga para generar el hidrógeno. A continuación se muestra dicho análisis para cada electrodo de trabajo, hierro y acero X-52:

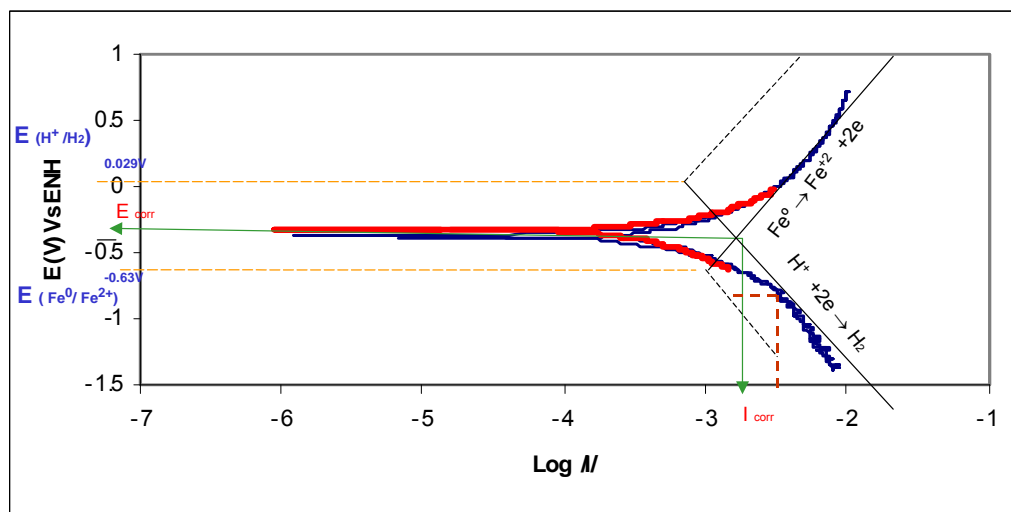


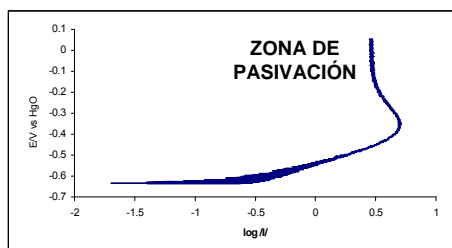
Gráfico 1. Representación como diagrama de Evans de las curvas de polarización en celda de carga con H₂SO₄ barrido de ± 300 mV a una velocidad de barrido de 1mV/s en hierro Armco (línea azul) y en acero X-52 (línea roja)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

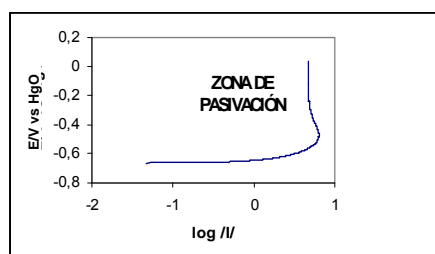
El gráfico 1 se obtuvo a partir de los barridos voltamétricos anódicos y catódicos hechos con hierro (línea azul) y con acero (línea roja). Al compararlas una con respecto a la otra parecen tener la misma tendencia y extrapolando las ramas anódicas y catódicas de las curvas de polarización (teoría del potencial mixto), se observa en ambos electrodos (hierro y acero) que, en la rama catódica a partir de -1mA , la reacción que predomina es la reducción de hidrógeno. En consecuencia la oxidación del hierro es mínima y se confía en que a partir de dicha corriente la única reacción en la superficie del electrodo de trabajo en la celda de carga es la del hidrógeno.

2.1.2 Voltametrías lineales con NaOH 0.1N

En el gráfico 2 se presentan los resultados de los barridos voltamétricos anódicos en medio básico en celda de detección, para ambos electrodos de trabajo (hierro/acero):



(a)



(b)

Gráfico 2. (a) Diagrama de Evans con placa de hierro Armco en NaOH a $\pm 700\text{ mV}$ y (b) Diagrama de Evans con la placa de acero X-52 en NaOH a $\pm 700\text{ mV}$, ambas a una velocidad de barrido de 1mV/s

En las curvas de polarización anódicas del gráfico 2 observamos el comportamiento típico de un metal con transición actividad-pasividad, en ambos electrodos. La zona de pasivación tanto para el hierro como para el acero aparece en aproximadamente en el intervalo de -0.2 a 0.2 V contra el electrodo de referencia de HgO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el caso de la *celda de detección* utilizando *hierro Armco (a)*, el rango de potenciales al cual se asegura que el metal estará pasivado inicia aproximadamente en 0 mV vs HgO, mientras que para el *acero X-52 (b)* observamos que el rango de potencial al que se asegura que dicho material estará pasivado inicia poco antes de 0mV vs HgO. Así el potencial de oxidación en la celda de detección se debe elegir en el intervalo de potenciales más oxidantes que 0 mV vs HgO.

2.1.3 Cronoamperometrías

Se aplicó un potencial constante al electrodo de trabajo y se midió la respuesta de la corriente con el tiempo, con el objetivo de determinar el tiempo en el cual el electrodo llegará al estado estacionario en la celda de detección.

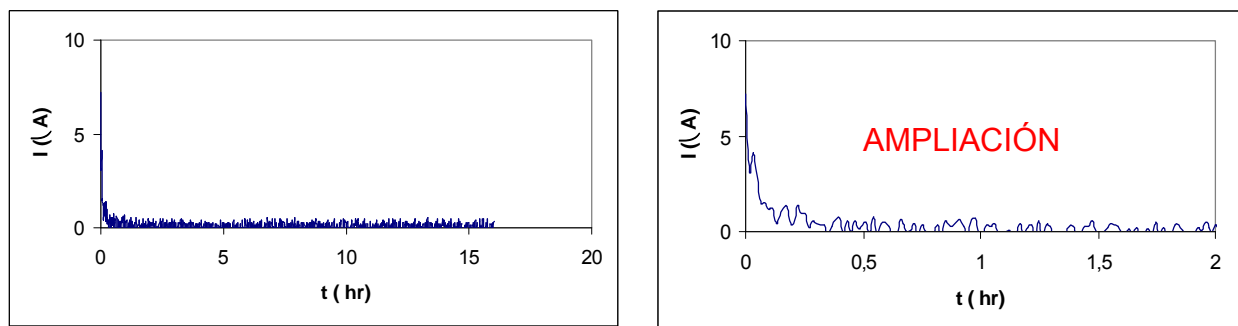


Gráfico 3. Cronoamperometría en celda de detección con hierro, duración 16 hr aplicando un potencial de 0.16 V vs HgO, en NaOH 0.1 N

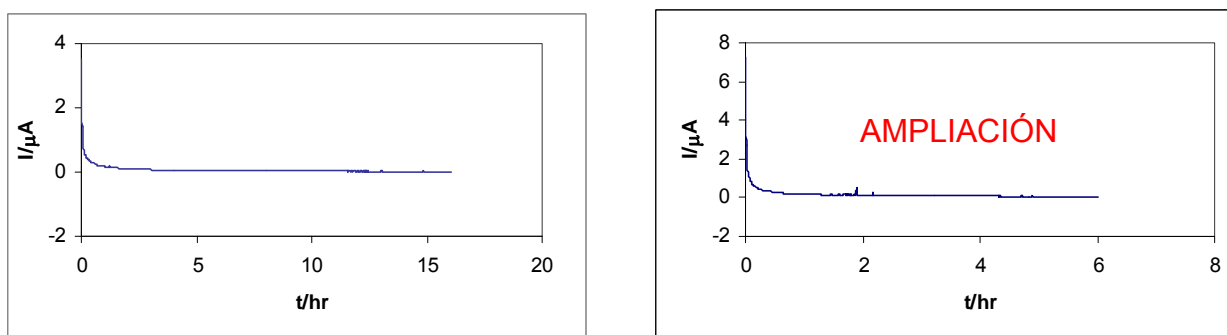


Gráfico 4. Cronoamperometría en celda de detección con acero X-52, duración 16 horas, aplicando un potencial de 0.0 V vs HgO, en NaOH 0.1 N

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los gráficos 3 y 4 muestran el tiempo en que cada electrodo llegó a estabilizarse y observamos que se llega a obtener una corriente muy cercana a cero (orden de nanoamperes, en una hora y treinta minutos para el hierro y dieciséis horas para el acero). La corriente de estabilización está ligada solo a la formación de una capa pasiva, porque en tiempos posteriores la oxidación del metal no debe interferir sobre la corriente debida a la permeación del hidrógeno, que es del orden de microamperes. Así que una corriente de oxidación del metal de nanoamperes garantiza una respuesta confiable en mediciones posteriores de permeación.

Una vez realizado el análisis de los gráficos anteriores se llega a las siguientes conclusiones:

Para las curvas de polarización con H_2SO_4 tenemos que en la *celda de carga*, la corriente que debe aplicarse para la reducción del Hidrógeno tanto para hierro Armco como para el acero X-52, es a partir de $-1mA$ hasta donde se desee, tomando en cuenta que entre más corriente se le aplique mayor es la producción de hidrógeno y la presencia de burbujas aumenta. Esto puede causar ruido al momento de obtener los gráficos. Las corrientes que se eligieron para las pruebas de permeación fueron -1 , -5 , -10 mA.

En las curvas cronoamperométricas se encontró que el tiempo necesario para que el sistema se estabilice en hierro Armco es de 1hr con 30 min, como podemos observar claramente en el gráfico 4 donde se hace una ampliación, mientras que para el acero X- 52, el tiempo necesario para que el sistema llegue a la estabilización es mayor, aproximadamente 16hr esto con el fin de asegurar que el sistema esté estable. Como se puede observar existe una diferencia de 14 horas aproximadamente entre la estabilización del sistema en celda de detección utilizando hierro y acero.

La diferencia de tiempos de estabilización para cada material se podría deber a que el acero perteneció a una tubería que trasportaba crudo en el lecho marino, por lo que muy probablemente se le aplicó un tratamiento previo a su uso que modificó significativamente sus propiedades con respecto al hierro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.2 PERMEACIÓN CLÁSICA

A partir del estudio previo realizado al sistema de carga y detección, podemos iniciar con la técnica de permeación clásica, ya que contamos con los datos iniciales necesarios, los cuales son:

<i>Celda de Carga</i>	<i>Celda de Detección</i>	<i>Tiempo de estabilización</i>
HIERRO $I_{RED} = -1, -5, -10 \text{ mA}$	$E_{OX} = 160 \text{ mV}$	1hr c/30 min
ACERO $I_{RED} = -1, -5, -10 \text{ mA}$	$E_{OX} = 0.0 \text{ mV}$	16 hr

Tabla 1. Condiciones iniciales para la técnica de permeación clásica

Se realizaron las técnicas de permeación clásica inicialmente con Hierro Armco bajo las condiciones mencionadas en la tabla 1, para cada una de las corrientes (-1, -5 y -10 mA) de reducción en la celda de entrada. Los resultados fueron los siguientes:

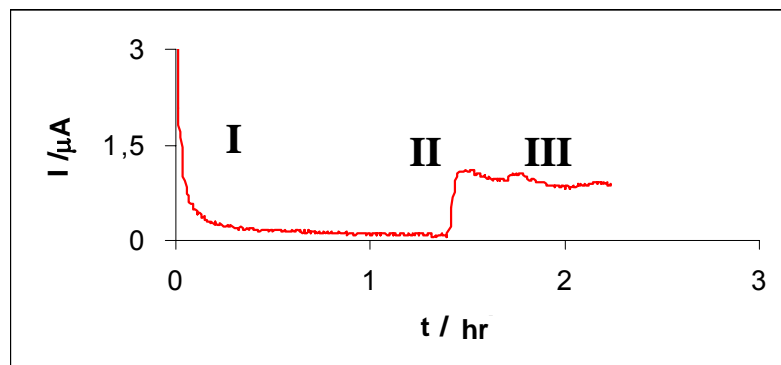


Gráfico 5. Permeación Clásica en Hierro Armco aplicando un potencial de oxidación de 0.16V (celda de detección) y una corriente de reducción de -1 mA (celda de carga). Repuesta en corriente de 1.2 μA aprox.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

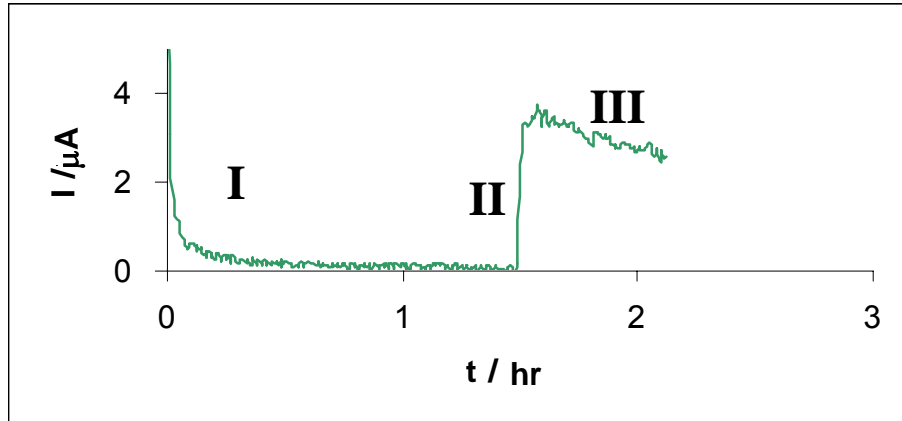


Gráfico 6. Permeación Clásica en Hierro Armco aplicando un potencial de oxidación de 0.16V (celda de detección) y una corriente de reducción de -5 mA (celda de carga). Repuesta en corriente de $3.5\mu\text{A}$ aprox

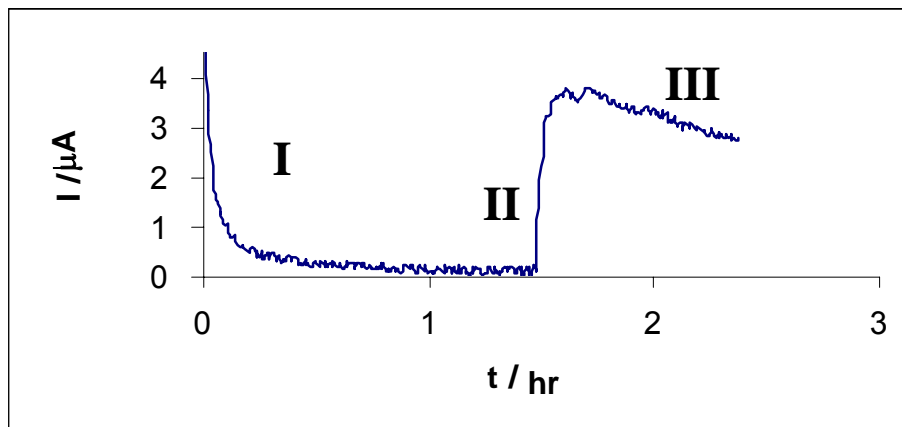


Gráfico 7. Permeación Clásica en Hierro Armco aplicando un potencial de oxidación de 0.16V (celda de detección) y una corriente de reducción de -10 mA (celda de carga). Repuesta en corriente de $4\mu\text{A}$ aprox.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Los gráficos 5,6 y 7 muestran el perfil típico de la permeación del hidrógeno en el hierro. Para facilitar la explicación de estos gráficos, éstos se dividen en tres regiones: En la región I se presenta una caída exponencial de la corriente hasta que el sistema se estabiliza alcanzando el estado estacionario, esto es, cuando la corriente es cercana a cero.

En la región II se observa un incremento significativo de la corriente como respuesta a la difusión y permeación del hidrógeno a través del metal, de la celda de carga a la celda de detección, donde ocurre la oxidación de éste.

En la región III el sistema llega a un máximo y luego la corriente disminuye llegando a una meseta llamada “meseta de hidrógeno estacionario”, que es donde la permeación de hidrógeno se considera constante y además es la zona requerida para iniciar la permeación modulada.

El perfil de estos resultados son similares a los estudios de permeación de hidrógeno realizados sobre sustratos de hierro por C. Dagbert y M. Jerome [0].

Es importante señalar que antes de poder obtener estos perfiles se requirió mejorar la relación señal/ruido, ya que como se trabajaba con dos potencióstatos acoplados y la respuesta en corriente es del orden de microamperes, la técnica es muy sensible al ruido. Los detalles de la estrategia seguida para minimizar el ruido se describen en el anexo III.

Para el acero X-52 la permeación clásica se realizó en la misma secuencia: se aplicó una corriente de reducción de -1 , -5 y -10 mA como se especifica en la tabla 1 y se midió la corriente de detección a un potencial constante. Los resultados obtenidos se presentan en los gráficos 8-10.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

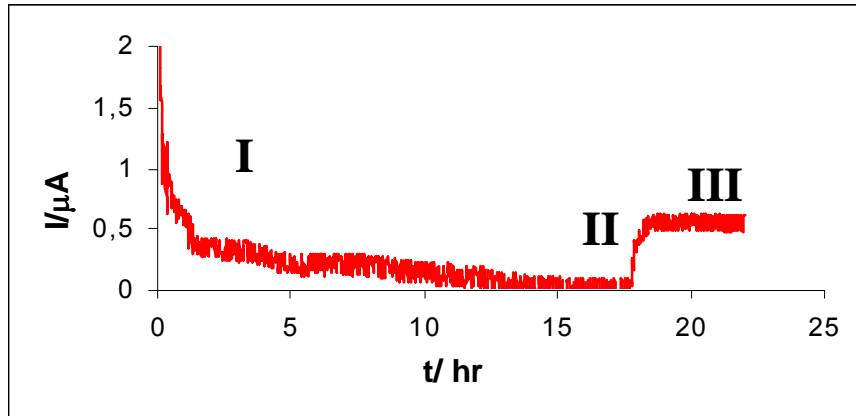


Gráfico 8. Permeación Clásica en Acero X-52 aplicando un potencial de oxidación de 0.0 V (celda de detección) y una corriente de reducción de -1 mA (celda de carga). Repuesta en corriente de $0.5 \mu\text{A}$ aprox.

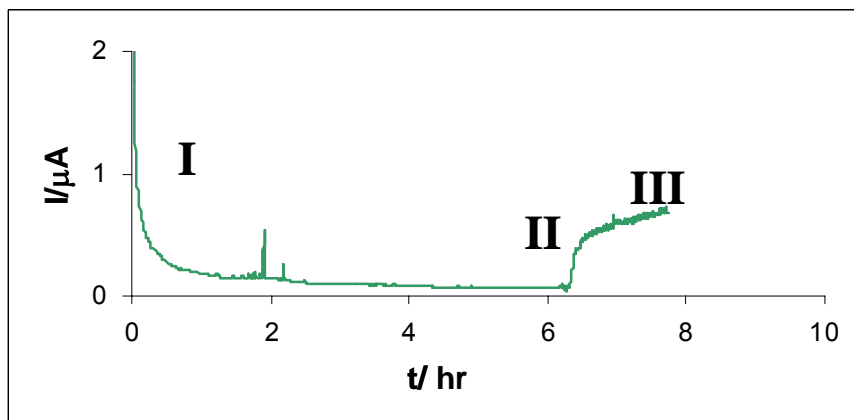


Gráfico 9. Permeación Clásica en Acero X-52 aplicando un potencial de oxidación de 0.0 V (celda de detección) y una corriente de reducción de -5 mA (celda de carga). Repuesta en corriente de $0.8 \mu\text{A}$ aprox.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

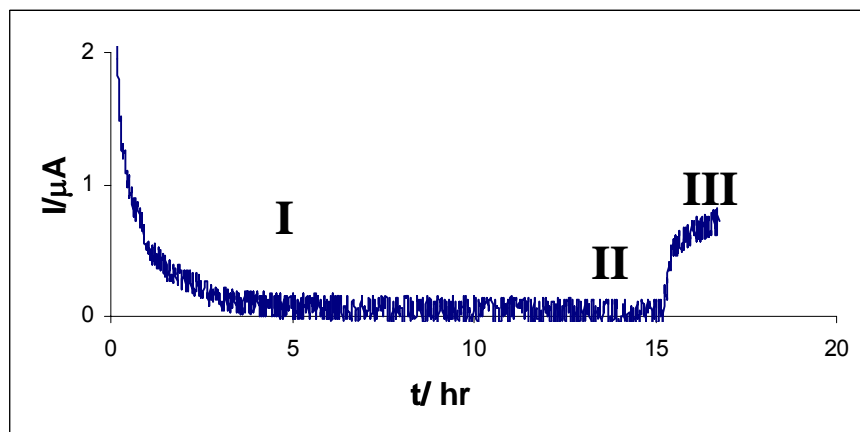


Gráfico 10. Permeación Clásica en Acero X-52 aplicando un potencial de oxidación de 0.0 V (celda de detección) y una corriente de reducción de -10 mA (celda de carga). Respuesta en corriente de 0.9 μ A aprox.

En los gráficos 8, 9 y 10 se observa un comportamiento similar al observado sobre hierro, pero los tiempos para los procesos son mayores y las corrientes de detección son menores. La respuesta también presenta tres regiones que describen el proceso de la permeación de hidrógeno, esto es, la región I describe el proceso de estabilización del sistema, que para este sistema el proceso es muy lento con respecto al observado para el hierro.

En la región II se observa el incremento de corriente como respuesta al fenómeno de permeación y difusión de hidrógeno a través del acero y por último en la región III se observa la meseta de hidrógeno estacionario.

Los estudios de permeación sobre acero no han sido muy explorados (en lo que respecta a la respuesta en corriente de permeación) sin embargo, el comportamiento es el mismo al observado sobre hierro, esto es, presenta también las tres regiones de una curva de permeación de hidrógeno.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En las gráficas 5 a 10 se observa que la corriente de oxidación del hidrógeno es de 2 a 4 veces mayor para el sustrato de hierro que para el de acero. Estas diferencias se pueden observar en la siguiente tabla:

	HIERRO	ACERO
I_{red} (mA)	$I_{perm}/\mu A$	$I_{perm}/\mu A$
-1	1	0.5
-5	3.5	0.8
-10	4	0.9

Tabla 2. Comparación de corrientes de permeación entre el electrodo de hierro y de acero

Se observa en la tabla 2 una variación de $2.5 \mu A$ entre las corrientes de reducción de hidrógeno aplicadas de -1 y 5 en el hierro Armco. Esto se debe a que cuando se aplica una mayor corriente de reducción de hidrógeno en la celda de carga mayor es la corriente de oxidación registrada en la celda de detección, debido a que aumenta la reducción del hidrógeno presente en disolución.

Pero aunque esta relación entre las corrientes de celda de carga y celda de detección sea proporcional, existe un límite y se puede observar en la menor variación que existe en la respuesta en celda de detección al aplicar la corriente de reducción de -10 mA en celda de carga.

Esto se puede atribuir a que al aumentar la corriente de reducción de hidrógeno en la celda de carga se provoca una mayor producción de burbujas sobre la superficie del electrodo (hierro o acero) ocasionando que el área activa disminuya y por lo tanto la cantidad de hidrógeno permeado sea menor.

Por otra parte, sobre acero se observa que la variación de la respuesta en corriente de oxidación de hidrógeno (corriente de permeación) no cambia significativamente al variar las corrientes de reducción de hidrógeno en la celda de carga.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Para -1 , -5 y -10 mA las respuestas son de 0.5 , 0.8 y 0.9 μA respectivamente, esto tal vez se deba a que el acero X-52 utilizado en las pruebas de permeación perteneció a una tubería en servicio y el pretratamiento al que fue sometido haya disminuido su susceptibilidad a la permeación del hidrógeno, al contrario del hierro Armco que es considerado industrialmente puro y no se ha sometido a ningún ambiente de trabajo. Sin embargo en el acero también se observan diferencias aunque muy pequeñas pero proporcionales al aumento de la corriente en la celda de carga.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que el tiempo mayor del sistema para alcanzar la meseta de hidrógeno estacionario y la magnitud de la corriente de permeación depende de la naturaleza del electrodo. En este trabajo se utilizaron como sustratos un electrodo de hierro Armco y uno de acero X-52. El hierro Armco es el material que presenta una mayor corriente de permeación al compararlo con el acero. El tiempo que tarda el sistema en llegar a la meseta de hidrógeno estacionario utilizando hierro como electrodo de trabajo es aproximadamente 30 min. (después de cargar la celda con H_2SO_4); mientras que utilizando acero X-52 como electrodo de trabajo se alcanza a un tiempo de 2 horas (después de cargar la celda con H_2SO_4).

2.3 PERMEACION MODULADA

Una vez realizadas las pruebas de permeación clásica podemos iniciar con las pruebas de permeación modulada, ya que conocemos el tiempo necesario para que cada electrodo de trabajo (hierro o acero) alcance la meseta de hidrógeno estacionario. Este es el requisito más importante a cumplir para llevar a cabo la técnica de permeación modulada.

Bajo las condiciones descritas en la sección experimental los resultados de permeación modulada para el hierro y acero fueron los siguientes:

Los gráficos 11 al 13 muestran los espectros (Diagramas de Nyquist) de la función de transferencia $\Delta I_2/\Delta I_1$ para las tres diferentes corrientes de reducción en entrada: -1 , -5 y -10 mA.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

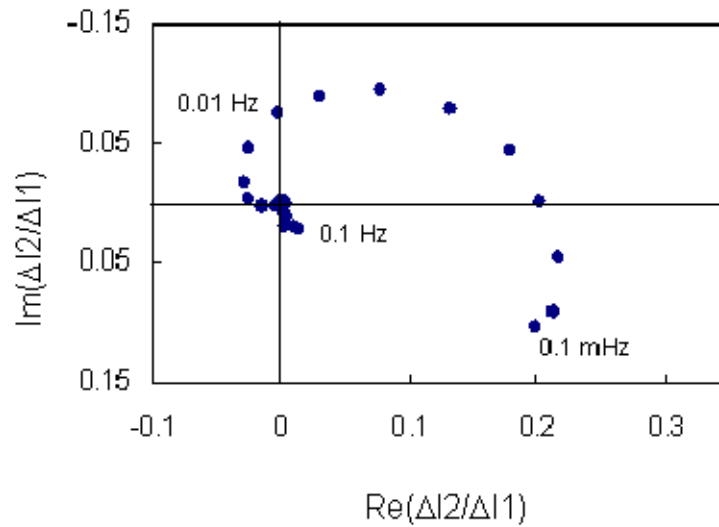


Gráfico 11. Diagrama de Nyquist durante la Permeación modulada de hierro Armco. Señal de perturbación de 500 mV, corriente en interfase de entrada -1mA , potencial en interfase de salida 0.16V.

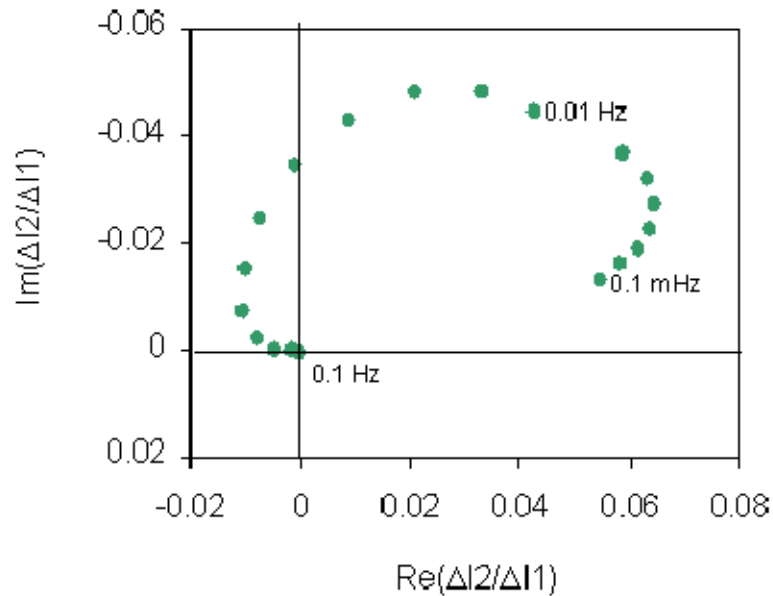


Gráfico 12. Diagrama de Nyquist durante la Permeación modulada de hierro Armco. Señal de perturbación de 250 mV, corriente en interfase de entrada -5mA , potencial en interfase de salida 0.16V.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

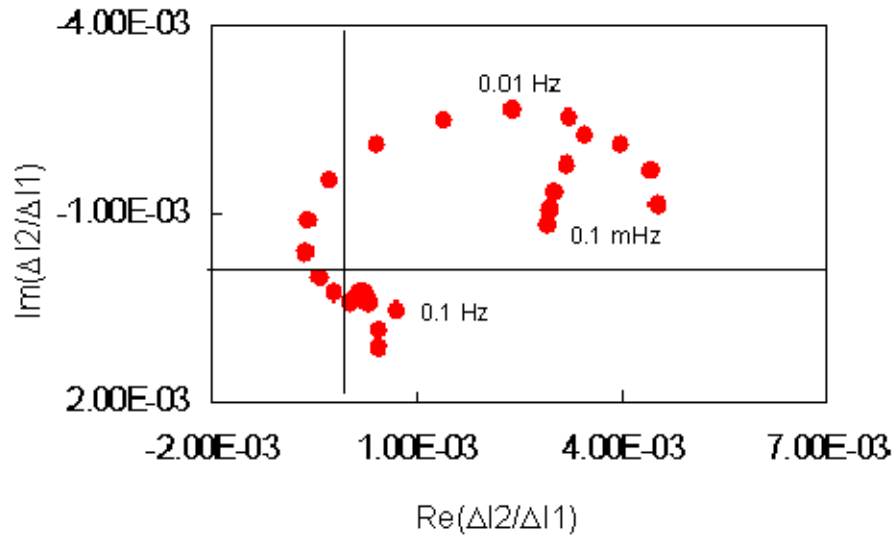


Gráfico 13. Diagrama de Nyquist durante la Permeación modulada de hierro Armco. Señal de perturbación de 500 mV, corriente en interfase de entrada -10mA , potencial en interfase de salida 0.16V.

En los gráficos 11, 12 y 13 podemos observar los bucles típicos de la difusión y permeación de hidrógeno. En los tres gráficos se observa un bucle que inicia aproximadamente entre 0.1 Hz y termina en 0.1 mHz. Para el caso del hierro este comportamiento se ha observado, en estudios realizados por Gabrielli y Carranza[0], donde la señal de respuesta de la permeación del hidrógeno aparece a bajas frecuencias, aproximadamente a partir de 0.1Hz.

Los espectros del proceso de permeación sobre **Acero X-52** se presentan en los gráficos 14-16 a tres diferentes corrientes de entrada:

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

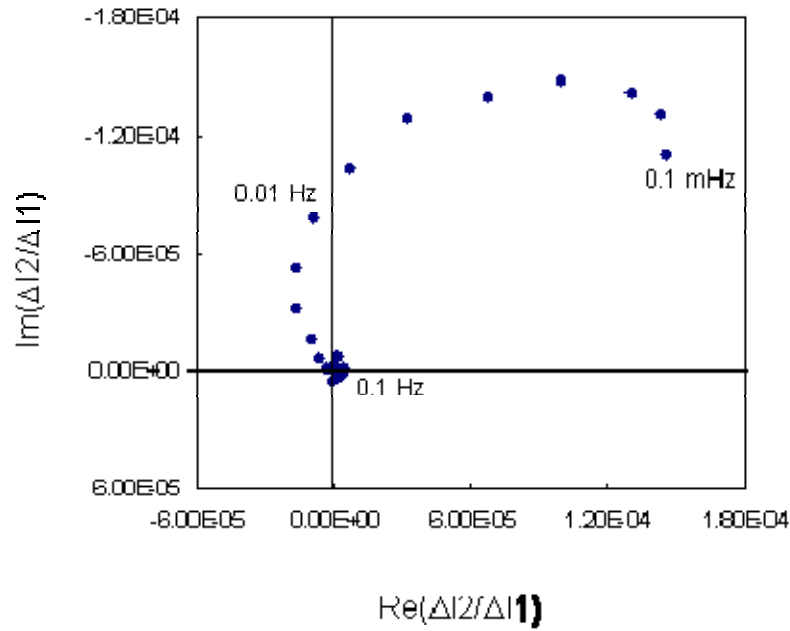


Gráfico 14. Diagrama de Nyquist durante la permeación modulada de Acero X-52. Señal de perturbación de 500 mV, corriente en interfase de entrada -1mA , potencial en interfase de salida 0.0V.

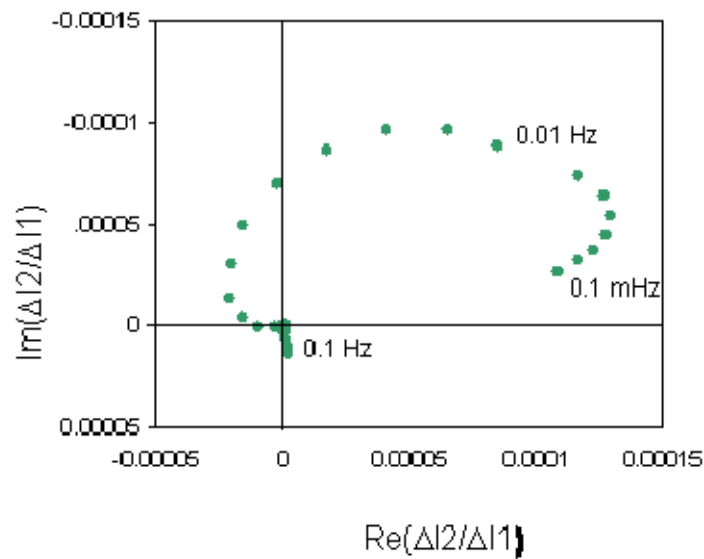


Gráfico 15. Diagrama de Nyquist durante la permeación modulada de Acero X-52. Señal de perturbación de 250 mV, corriente en interfase de entrada -5mA , potencial en interfase de salida de 0.0 V

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

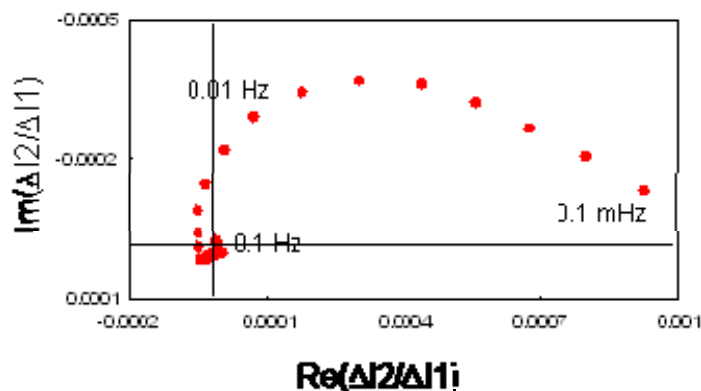


Gráfico 16. Diagrama de Nyquist durante la permeación modulada de Acero X-52. Señal de perturbación de 500 mV, corriente en interfase de entrada -10mA , potencial en interfase de salida 0.0V.

En los gráficos 14, 15 y 16, se observa un bucle que se asemeja al característico de la difusión y permeación del hidrógeno en hierro ya que inicia en la misma frecuencia de 0.1 Hz y termina aproximadamente en 0.1 mHz. Al igual que en permeación clásica, los estudios de permeación modulada en acero no están muy explorados, por lo que estos resultados son un buen inicio para futuros estudios.

En todos los espectros obtenidos durante el proceso de permeación modulada (para hierro y acero), se observa un bucle que inicia aproximadamente en 0.1 Hz, abarcando generalmente los cuadrantes I y IV del plano cartesiano, este bucle es característico al proceso de permeación y difusión del hidrógeno en metales. Esto se confirma posteriormente obteniendo la pendiente en bajas frecuencias mediante los espectros de Bode-ángulo de fase (fundamentado en los estudios hechos por Buckley)[0]. También se observa en todos los espectros, que a bajas frecuencias (aproximadamente a partir de 2 mHz) aparece un segundo bucle un cuadrante diferente al de permeación. De este bucle no se conoce mucho, el cual podría atribuirse a otro proceso que se esté llevando a cabo después de la permeación del hidrógeno, pero se desconoce el tipo de proceso.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

2.4 AJUSTE A LOS MODELOS DE PERMEACIÓN

A partir de los resultados obtenidos de las pruebas de permeación, el siguiente paso en la interpretación de estos resultados es obtener un modelo que describa el comportamiento de la permeación clásica y modulada. Para ambos tipos de permeación se resuelven las ecuaciones obtenidas mediante las leyes de Fick, la diferencia estriba en el tipo de perturbación que se considera. Posteriormente se obtienen las funciones de transferencia que se ajustarán a los datos obtenidos experimentalmente.

2.4.1 PERMEACIÓN CLÁSICA

En este caso se desarrollan las ecuaciones diferenciales para la permeación utilizando las leyes de Fick y se resuelven por el método de separación de variable bajo ciertas condiciones iniciales y de frontera[0-0], para obtener la expresión del flux normalizado por el flux de estado estacionario (meseta de la curva).:

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

Esta serie puede llegar hasta $n = 6^0$

Donde:

$$\tau = Dt / L^2$$

τ = parámetro adimensional que involucra:

D = Coeficiente de difusión efectiva en cm^2/seg

t = tiempo en segundos

L = espesor de la placa

J_t = Flux dependiente del tiempo

J_{ss} = Flux en la meseta de hidrógeno estacionario

La obtención de la ecuación anterior se detalla en el anexo II

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

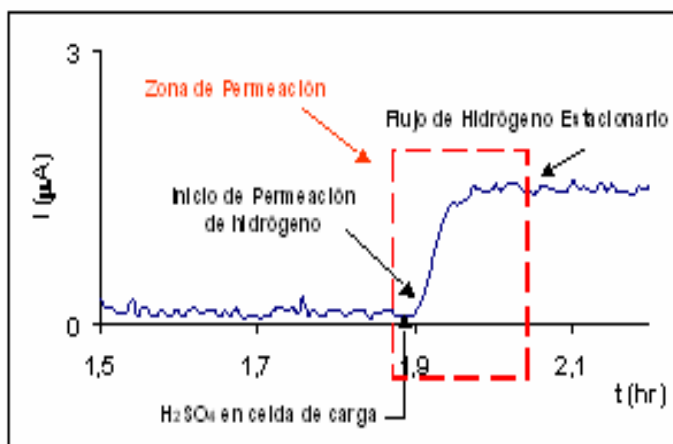


Figura 11. Diagrama ilustrativo de Permeación Clásica

En el diagrama anterior se muestra la zona del gráfico experimental, que se toma para realizar las simulaciones de permeación clásica, así como también el resto de las regiones importantes de dicho espectro, estas son: Zona de estabilización (corriente igual a cero), zona de inicio de difusión y permeación de hidrógeno, zona de flujo de hidrógeno estacionario o meseta de hidrógeno estacionario.

El cuadro punteado de color rojo muestra la zona que se toma para alimentar las ecuaciones utilizadas al momento del ajuste. Se toma esta zona debido a que es en la cual se presenta el salto de corriente después de alimentar la celda de carga con H_2SO_4 , para luego llegar a la meseta de hidrógeno estacionario; es importante asegurar que se llega a esta meseta para poder ajustar ya que en las ecuaciones de simulación utilizadas, como se explicó anteriormente, se demanda el valor J_{ss} .

El valor del coeficiente de difusión se estimó tanto a prueba y error como con el método de mínimos cuadrados, para obtener un buen ajuste de las curvas (teórica – experimental), aunque cabe mencionar que en algunos casos este último método no produjo un buen ajuste por lo que no en todos los casos se aplicó.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

2.4.2 PERMEACIÓN MODULADA

En el caso de la permeación modulada, la función de ajuste que es una función de transferencia se obtiene también a partir de la resolución de las leyes de Fick, pero considerando una perturbación sinusoidal. Para obtener esta función de transferencia las leyes de Fick se deben tratar en el dominio de Laplace, bajo ciertas condiciones iniciales y de frontera[0] El tratamiento detallado, presentado en el anexo III, permite obtener la función de transferencia que representa en nuestro caso específico la relación del flux de salida al flux de entrada:

$$H_J = \frac{\Delta J(l, s)}{\Delta J(0, s)} = \frac{1}{\cosh \left[L \left(\frac{i\omega}{D} \right)^{1/2} \right]}$$

Donde:

H_J = Relación de flux (salida con respecto a la entrada) de hidrógeno.

L = Espesor de la placa metálica

ω = Frecuencia angular, expresada como $(2\pi f)$

D = Coeficiente de difusión de hidrógeno

i = número imaginario

A partir de la simulación de la función de transferencia en una hoja de cálculo (excel), se obtiene un espectro teórico semejante al mostrado en el gráfico 17:

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

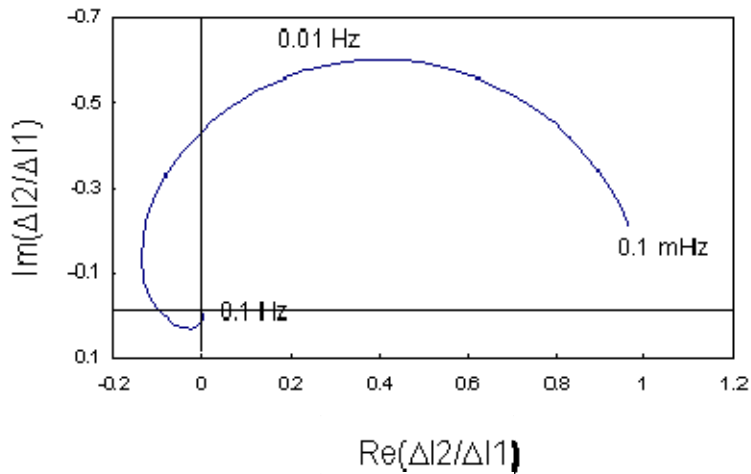


Gráfico 17 . Espectro teórico de difusión y permeación de hidrógeno obtenido de una función de transferencia

En la figura 10 se puede localizar la zona en la que debe estar el sistema para poder iniciar con la técnica de permeación modulada. Dicha zona es la señalada como *flujo de hidrógeno estacionario*. Al igual que en permeación clásica, es muy importante que se asegure estar en dicha zona para garantizar un ajuste confiable.

2.5 SIMULACIÓN

La simulación es un método utilizado para predecir el comportamiento de un sistema bajo las condiciones en las que se desea trabajar. Por lo regular, para simular es necesario obtener antes un modelo matemático o función de transferencia que describa el comportamiento ideal del sistema. En el caso particular de la permeación modulada, como en todo estudio de permeación, es necesario resolver las leyes de Fick utilizando las condiciones de frontera e iniciales que convengan para obtener la función de transferencia que describa el comportamiento de dicho modelo simulado.

Una vez obtenido el modelo ideal del sistema se pueden hacer modificaciones a las variables para predecir el comportamiento del sistema.

En este rubro se modificaron los dos parámetros involucrados en la función de transferencia obtenida con las leyes de Fick. El **coeficiente de difusión** y el **espesor** de la pastilla metálica.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

2.5.1 VARIACIÓN DEL VALOR DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

2.5.1.1 Permeación Clásica

Estudios experimentales de permeación clásica realizados por DAGBERT y JEROME [7], muestran que para el hierro Armco en su estructura Ferrítica el coeficiente de difusión se encuentra en un orden de $10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ [0] y estudios de permeación modulada realizados en hierro Armco, depositando una capa de paladio en la superficie de salida, por Gabrielli [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.] y Carranza [0], señalan que el coeficiente de difusión en este tipo de hierro es de aproximadamente $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Con base a este conocimiento podemos iniciar con la simulación variando los coeficientes de difusión y manteniendo constante el espesor a un valor de 1 mm.

A continuación se presentarán tres espectros de permeación clásica donde se utilizaron tres valores de coeficiente de difusión: 1, 2 y $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, el comportamiento se muestra en el gráfico 18.

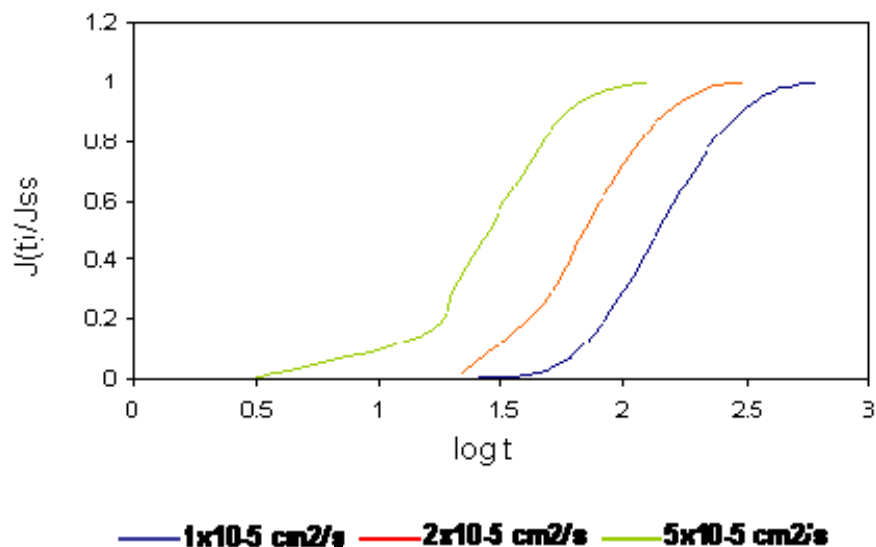


Gráfico 18. Curva de permeación clásica a tres valores diferentes de coeficiente de difusión

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En el gráfico 18 se muestra el comportamiento de tres sistemas a diferentes valores de coeficientes de difusión. Observamos que a medida en que el coeficiente de difusión aumenta, la curva se desplaza a tiempos menores.

Esto indica que el flux de hidrógeno en el sistema donde el coeficiente de difusión es $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ mayor comparado con el sistema donde el coeficiente de difusión tiene un valor de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ donde se observa que la curva se desplaza a tiempos mayores. Esto se debe a que el sistema de coeficiente de difusión mayor es más susceptible a la permeación del hidrógeno que el sistema de coeficiente de difusión menor. Sin embargo observamos que el valor del coeficiente de difusión no influye en la forma de la curva. También se observa que las curvas aún estando desplazadas en el tiempo llegan a la misma meseta, esto se debe a que el flux que se graficó es un flux normalizado.

2.5.1.2 Permeación Modulada

Al igual que en permeación clásica, en la permeación modulada se varió el valor del coeficiente de difusión, así que si se tienen valores de 1×10^{-5} , 2×10^{-5} y $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, lo que se esperaría obtener sería el siguiente comportamiento:

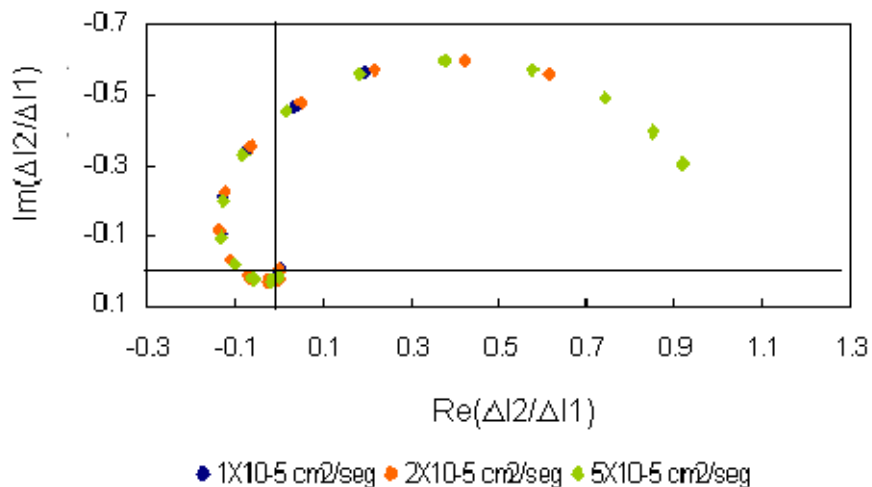


Gráfico 19. Diagrama de Nyquist, para tres diferentes valores de coeficiente de difusión

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

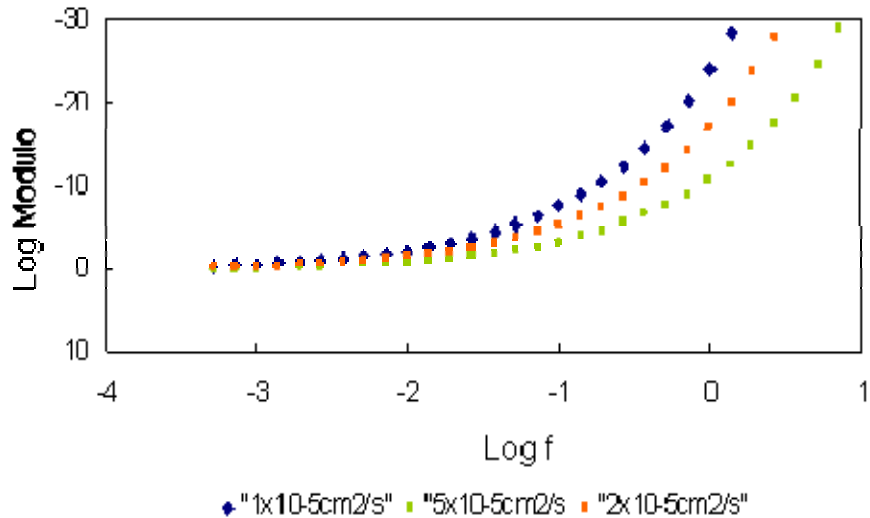


Gráfico 20. Diagrama de Bode-Mudulo, para tres diferentes valores de coeficiente de difusión

En el diagrama de Nyquist del gráfico 19 observamos que si el valor del coeficiente de difusión es aproximadamente $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, se necesitaría aumentar el intervalo de frecuencia ya que no se alcanzaría observar el bucle típico de difusión y permeación de hidrógeno. Por lo tanto, sería imposible determinar la constante de tiempo. Si el coeficiente de difusión es de aproximadamente $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, se alcanza a observar la tendencia del bucle de difusión y permeación de hidrógeno pero aún no sería el bucle completo, sin embargo, se podría calcular la constante de tiempo del sistema. El bucle completo y característico de la difusión y permeación de hidrógeno se alcanza con un valor de coeficiente de difusión de $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ utilizando un intervalo de frecuencia de 100 Hz a 0.1mH. Aunque en el diagrama de Nyquist no se observa a simple vista ninguna diferencia en la forma del bucle, en el diagrama de Bode-Módulo se observa un desplazamiento de las curva de difusión y permeación de hidrógeno hacia bajas frecuencias en coeficientes de difusión altos. De esta manera es más fácil poner en evidencia al sistema que favorece a la permeación del hidrógeno, o sea, el de coeficiente de difusión de $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Recapitulando en la permeación clásica observamos que la tendencia de la curva característica de difusión y permeación de hidrógeno se mantiene aún variando el coeficientes de difusión, además de que el valor de éste nos indica la velocidad del flux

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

del sistema permitiendo conocer si dicho sistema tiene una mayor o menor susceptibilidad a permear.

Para el caso de la permeación modulada observamos que a valores de coeficientes de difusión del orden de $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, la tendencia se acerca más a la de los modelos de permeación obtenidos experimentalmente. Si el valor del coeficiente de difusión disminuye el bucle no se completa lo cual impide obtener la constante de tiempo del sistema. Además de confirmar lo visto en permeación clásica, a mayores coeficientes de difusión mayor es la velocidad del flux del sistema permitiendo permear a un tiempo menor.

2.5.2 VARICIÓN DEL VALOR DEL ESPESOR DE LA PASTILLA

Por lo regular los estudios realizados de permeación se hacen con una placa de paladio con un espesor del orden de micras, por lo que este tipo de pruebas es conveniente realizarlas con pastillas delgadas. Pero como se ha mencionado en párrafos anteriores, la simulación nos ayuda a conocer cómo sería el comportamiento del sistema si se aumenta o disminuye el espesor de la placa metálica.

2.5.2.1 Permeación Clásica

A continuación se observara un gráfico donde se utilizaron tres espesores diferentes manteniendo el coeficiente de difusión a un valor de $0.5 \text{ cm}^2/\text{seg}$. Los valores fueron: 0.1, 0.5 y 1 cm, el comportamiento para la permeación clásica fue el siguiente:

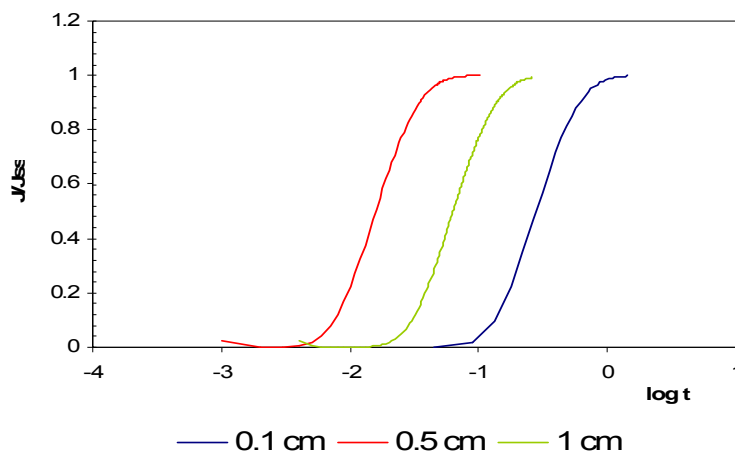


Gráfico 21. Curva de permeación para tres diferentes valores de espesor de placa

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En el gráfico 21 observamos que el perfil es el mismo para los diferentes espesores, sin embargo, se observa que la posición en el tiempo cambia, aumentando el tiempo de difusión y permeación del hidrógeno conforme aumenta el espesor. Esto resulta lógico ya que entre mas camino tenga que recorrer el hidrógeno para permear mayor será el tiempo transcurrido. Cabe mencionar que tanto en los gráficos donde se varió el coeficiente de difusión así como los obtenidos al variar el espesor de la placa, el valor máximo de corriente de oxidación es el mismo, esto es porque el flujo de corriente se encuentra normalizado al dividirlo entre el flujo de corriente de hidrógeno estacionario.

2.5.2.2 Permeación Modulada

En la permeación modulada se varió el valor del espesor de la placa manteniendo constante el valor del coeficiente de difusión a 10^{-5} cm^2/s , así que si se tienen espesores de 0.1, 0.5 y 1cm, lo que se esperaría obtener sería el siguiente comportamiento:

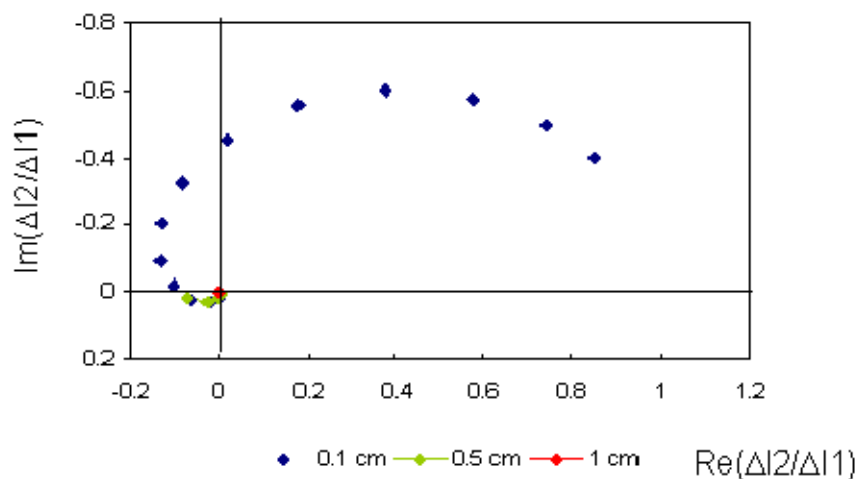


Gráfico 22. Diagrama de Nyquist, para tres diferentes valores de espesor de placa

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

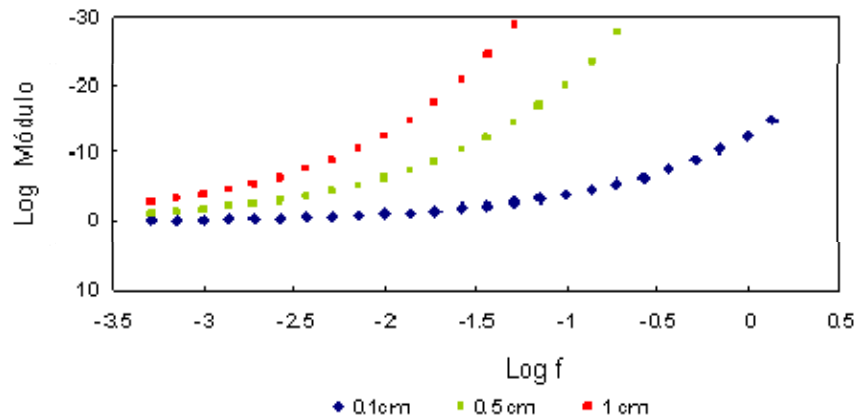


Gráfico 23. Diagrama de Bode-Módulo para tres diferentes valores de espesor de placa

En el diagrama 22 observamos un comportamiento similar al obtenido variando el coeficiente de difusión, esto es, cuando tenemos un espesor de 1cm no esperaríamos el bucle característico de permeación de hidrógeno bajo el intervalo de frecuencias que se especificó, incluso si disminuimos el coeficiente de difusión a 0.5 no se identifica el bucle completo. Sin embargo al disminuir el espesor hasta 0.1cm ya se observa el bucle. Además de que en el diagrama 23 observamos un desplazamiento de las curvas de permeación hacia bajas frecuencias. Esto nos indica que a menor espesor la facilidad de que difunda y permeé el hidrógeno es mayor.

En la simulación de permeación modulada, vemos como el bucle en el diagrama de Nyquist desaparece al aumentar el espesor, podría darse la misma explicación que se dio para la permeación clásica, que a mayor espesor mayor es el tiempo que tarda en permear.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

2.6 AJUSTE DE LOS MODELOS DE PERMEACIÓN A LOS DATOS EXPERIMENTALES

2.6.1 Permeación Clásica

Al realizar el ajuste de la curva teórica con las obtenidas experimentalmente para la permeación clásica utilizando como electrodo de trabajo hierro Armco y el acero X-52 se obtienen los siguientes resultados:

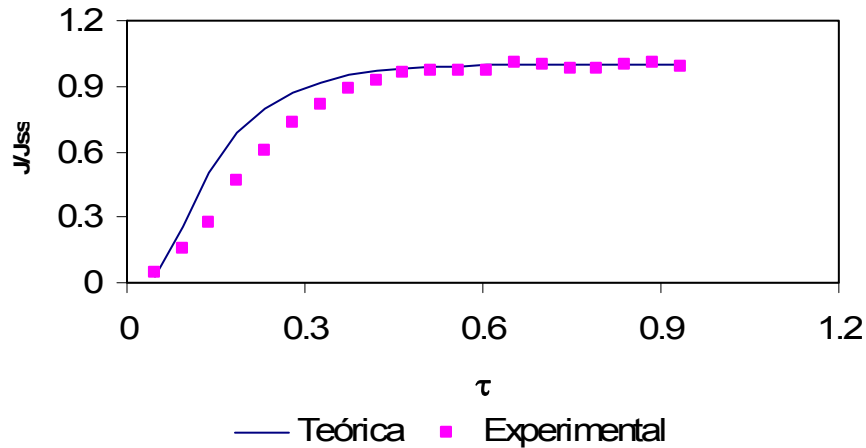


Gráfico 24. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Clásica en hierro Armco aplicando una corriente de reducción de -1mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $1.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{seg}$

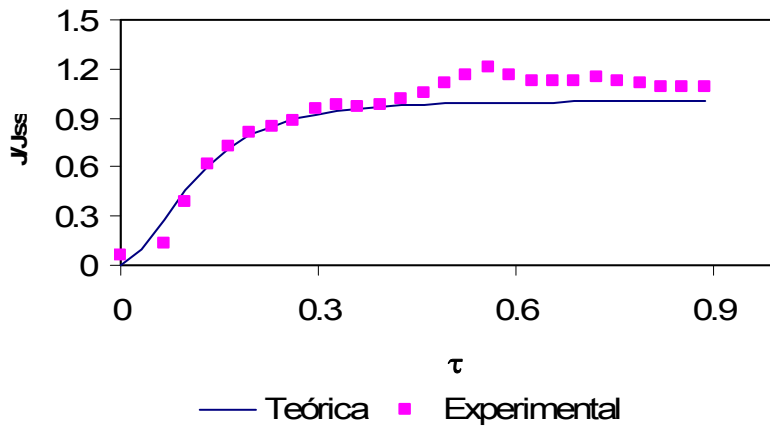


Gráfico 25. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Clásica en hierro Armco aplicando una corriente de reducción de -5mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{seg}$

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

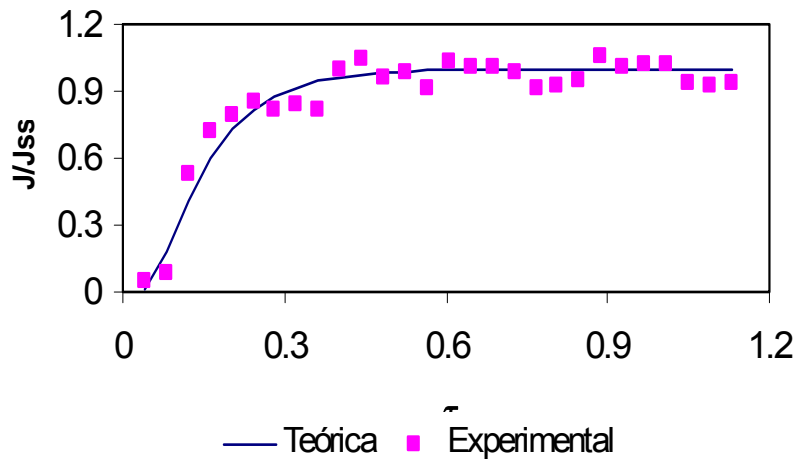


Gráfico 26. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Clásica en hierro Armco aplicando una corriente de reducción de -10mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{seg}$

En los gráficos 24, 25 y 26 se presentan los modelos teóricos ajustados a las pruebas de permeación clásica experimentales expresados como la relación de flujos (J/J_{ss}) contra τ (donde se involucra el espesor de la placa y el coeficiente de difusión). El modelo se comporta igual al descrito por la norma G-148-97⁰.

Al realizar el ajuste de la curva teórica con la obtenida experimentalmente para la permeación clásica utilizando como electrodo de trabajo al acero X-52 se obtienen los siguientes gráficos:

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

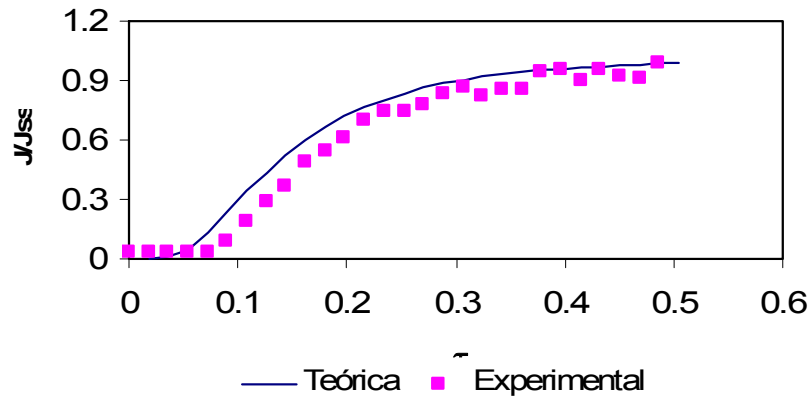


Gráfico 27. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Clásica con Acero aplicando una corriente de reducción de -1mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $0.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$

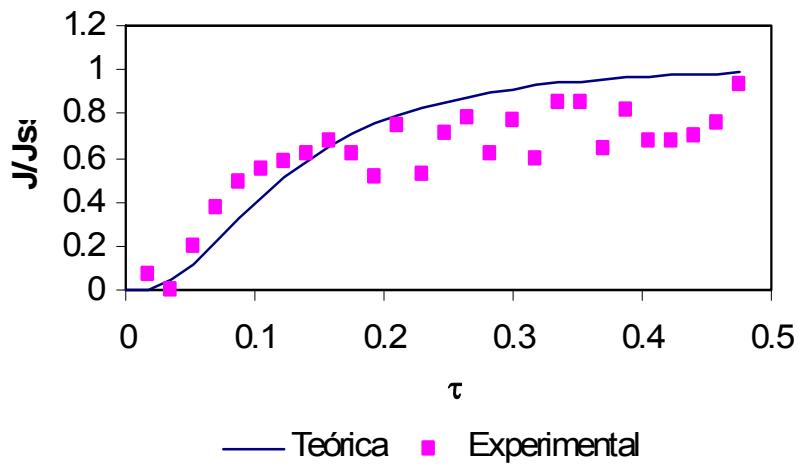


Gráfico 28. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Clásica con Acero aplicando una corriente de reducción de -5mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $0.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

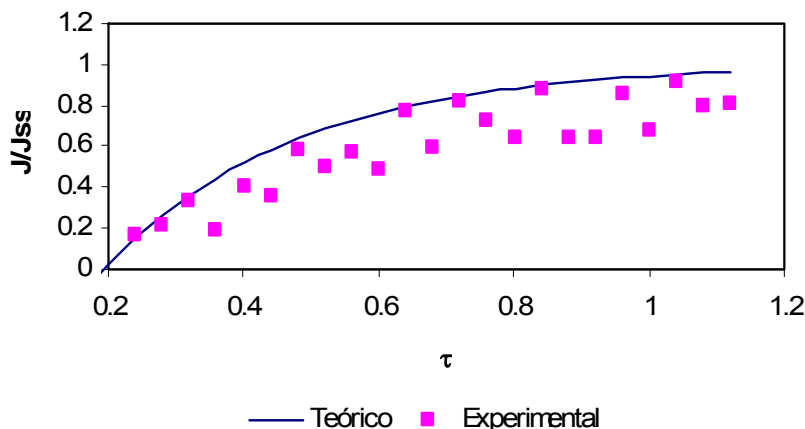


Gráfico 29. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Clásica con Acero aplicando una corriente de reducción de -10mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $2 \times 10^6\text{cm}^2/\text{s}$

Observamos en los gráficos 27,28 y 29 una tendencia diferente respecto al hierro. En el acero se observa un mayor dispersión de los puntos experimentales y un ajuste poco favorable sobre todo cuando se aplica -5 y -10 mA en celda de carga, Lo anterior ya se esperaba, puesto que, como se mostró en la tabla 2 (pag 34), las corrientes registradas en los experimentos con el acero X- 52 siempre fueron menores que las registradas para el hierro Armco. En consecuencia el ruido experimental afectará más a los primeros que a estos últimos, en detrimento de la bondad del ajuste.

A partir de estos ajustes se obtienen los coeficientes de difusión para cada una de las corrientes aplicadas en la celda de carga y para cada electrodo (hierro/acero). La tabla 3 muestra un cuadro comparativo de los coeficientes de difusión entre el hierro y el acero.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

I/mA	μ D(cm ² /s) HIERRO	Er	μ D(cm ² /s) ACERO	Er
-1	1.4×10^{-5}	30 %	0.8×10^{-6}	15 %
-5	2×10^{-5}	30 %	0.7×10^{-6}	10 %
-10	1×10^{-5}	40 %	2×10^{-6}	6 %

Tabla 3. Comparación de coeficientes de difusión a diferentes corrientes de reducción de hidrógeno en ambos sustratos, para la permeación clásica

La tabla 3 muestra que el valor promedio del coeficiente de difusión del hierro es un orden de magnitud mayor que el del acero X-52, diferencia estadísticamente significativa.. El valor menor de D en el acero confirma una menor susceptibilidad a la difusión del hidrógeno, lo cual es deseable para materiales expuestos a crudos amargos (conteniendo H₂S). Por otro lado, los valores del error relativo (Er) reflejan porcentajes de error mayores para el hierro que para el acero, esto es, existe una mayor precisión en el cálculo del coeficiente de difusión para el acero que para el hierro.

En conclusión, con el modelo teórico de permeación clásica se pueden obtener buenos ajustes suficientes a las curvas de permeación experimentales, aunque afectados por cierta incertidumbre estadística. Este ajuste permite obtener los valores de coeficientes de difusión para cada corriente de reducción aplicada. Sobre hierro se obtiene un buen ajuste y valores de coeficientes de difusión mayores que en el acero, aunque una mayor precisión en el cálculo del coeficiente de difusión para el acero que para el hierro.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

2.6.2 Permeación Modulada

Al realizar el ajuste de las curvas experimentales con la obtenida teóricamente para la permeación modulada, utilizando como electrodo de trabajo hierro Armco y acero X-52, se obtienen los siguiente gráficos:

Para el **hierro Armco** tenemos:

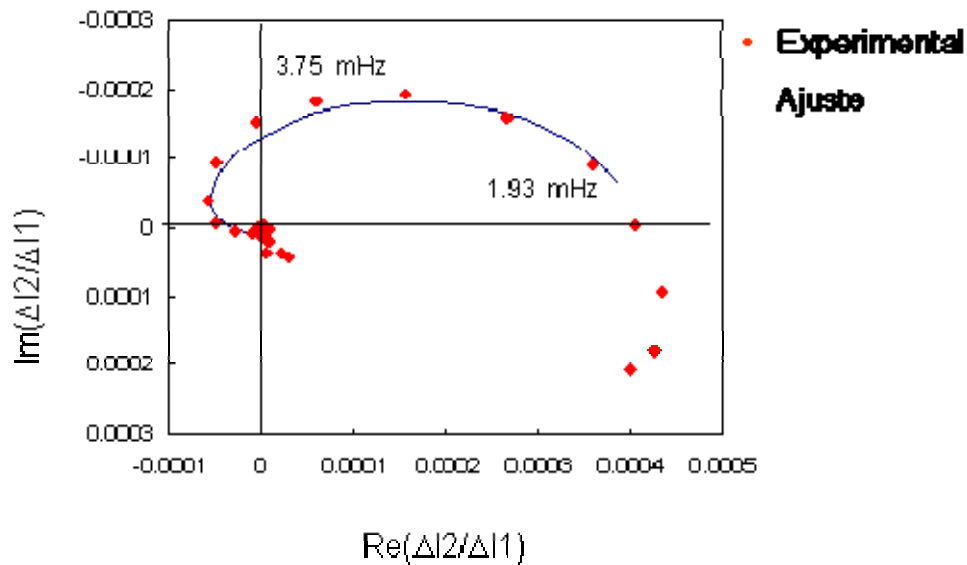


Gráfico 30. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Modulada con Hierro aplicando una corriente de reducción de -1mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

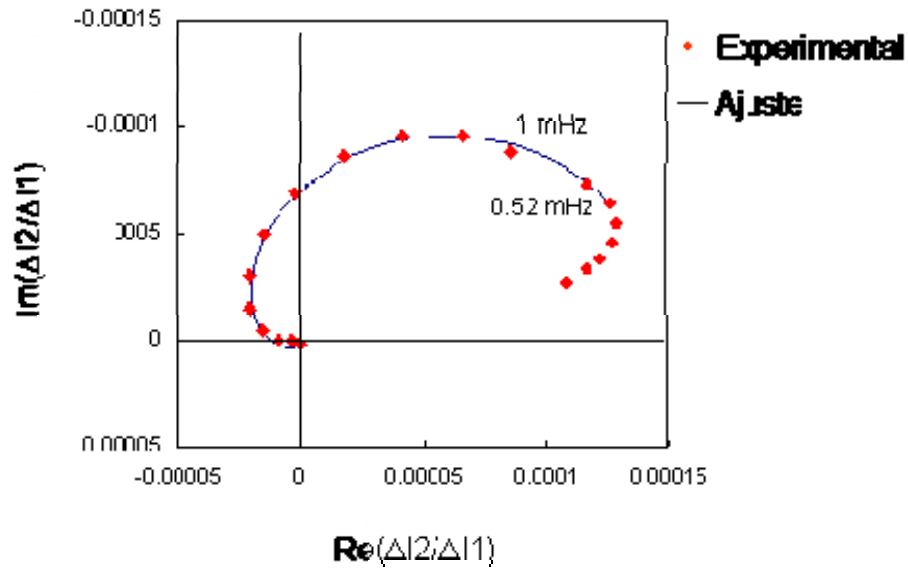


Gráfico 31. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Modulada con Hierro aplicando una corriente de reducción de -5mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$

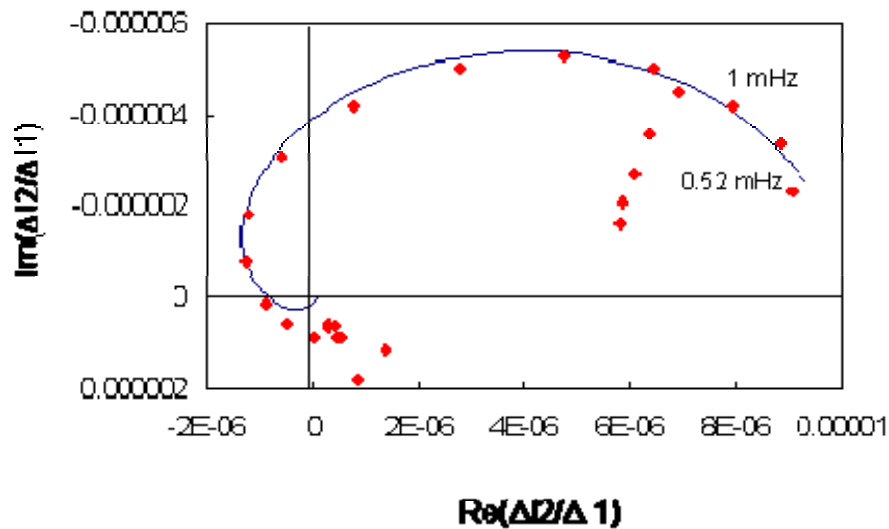


Gráfico 32. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de Permeación Modulada con Hierro aplicando una corriente de reducción de -10mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En los gráficos 30, 31 y 32 se observa el ajuste del modelo de permeación modulada para cada gráfica de permeación experimental sobre hierro. En general se aprecia que el ajuste sigue adecuadamente la forma del experimento, excepto en muy bajas y altas frecuencias.

Esta desviación en bajas frecuencias se atribuye principalmente al ruido y a la variación del sistema con el tiempo. Para apreciar mejor las diferencias entre el ajuste y los datos experimentales, es necesario examinar las representaciones de Bode-Modulo que se presentan en los gráficos del 33, 34 y 35.

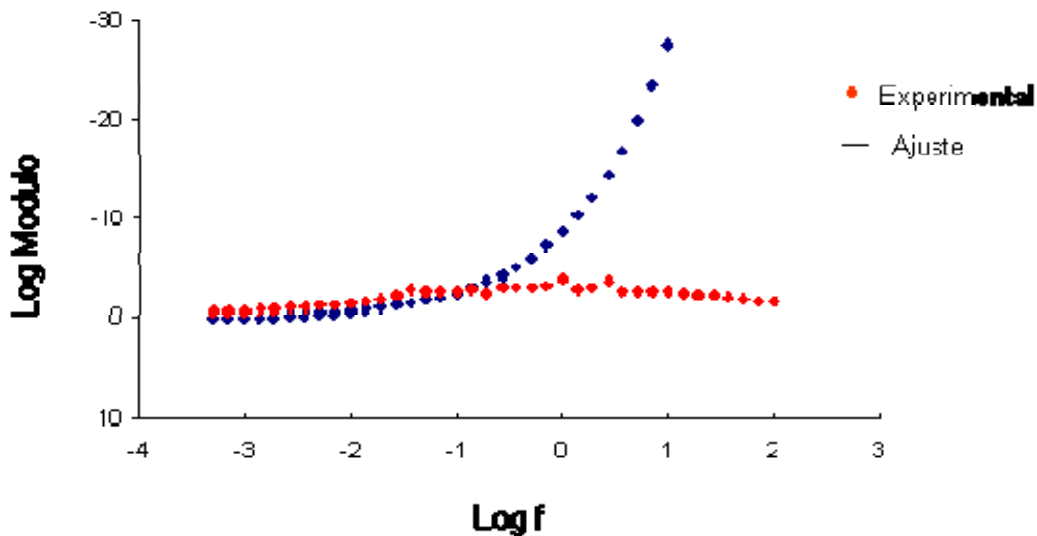


Gráfico 33. Diagrama Bode-Módulo. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con hierro Armco aplicando una corriente de reducción de -1 mA

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

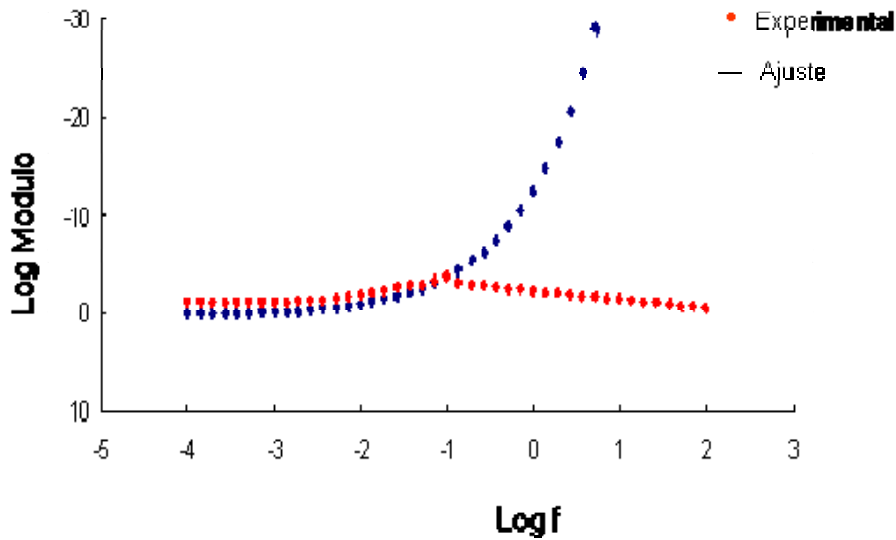


Gráfico 34. *Diagràma Bode-Módulo. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con hierro Armco aplicando una corriente de reducción de -5 mA*

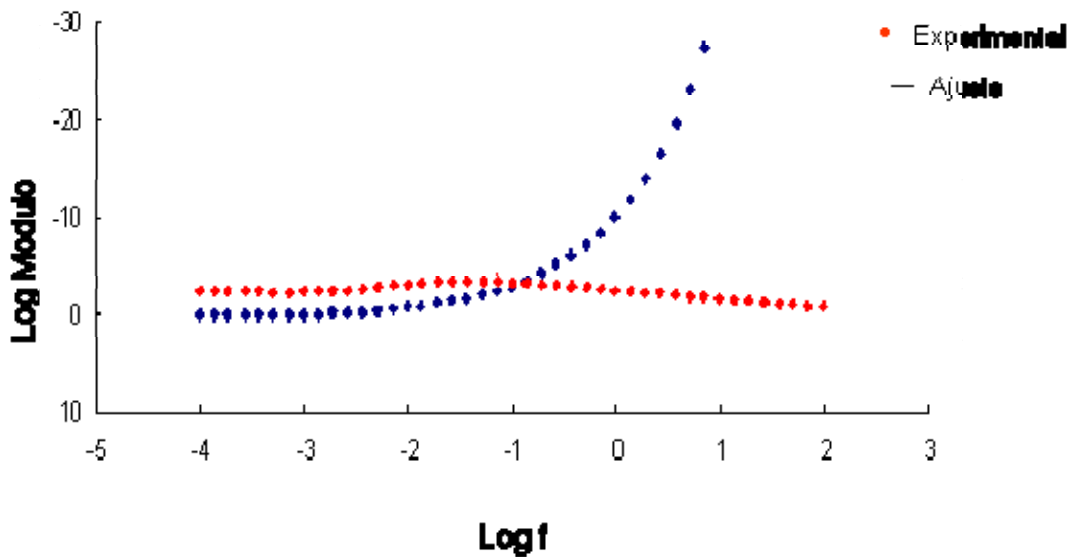


Gráfico 35. *Diagràma Bode-Módulo. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con hierro Armco aplicando una corriente de reducción de -10 mA*

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En los gráficos 33, 34 y 35 observamos que el ajuste es bueno a bajas frecuencias, sin embargo sucede todo lo contrario en altas frecuencias, esto se atribuye a que a valores muy cercanos a cero cualquier perturbación provoca una dispersión muy grande. Es importante señalar que los ajustes se realizan a bajas frecuencias, por lo que con estos gráficos comprobamos lo visto en los diagramas de Niquist, las frecuencias coinciden en el ajuste y se consideran buenos ajustes a bajas frecuencias.

Para el **acero X-52** tenemos:

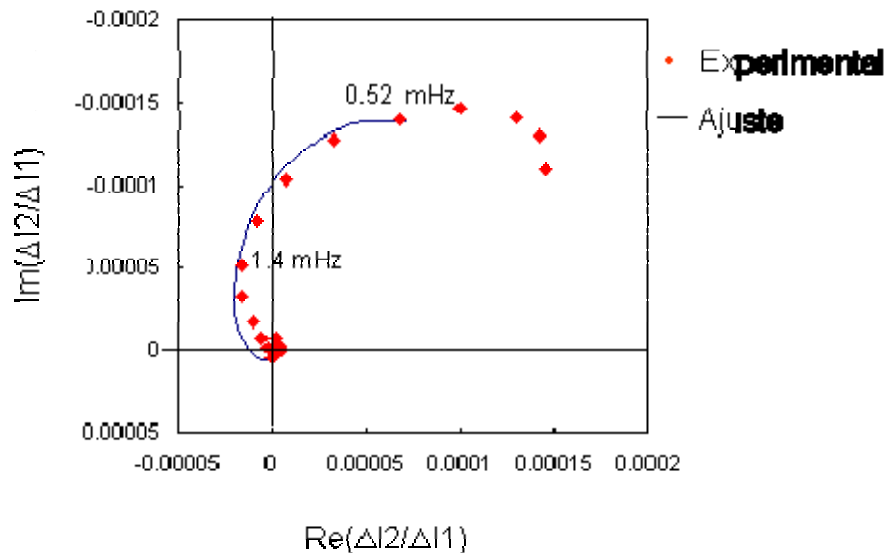


Gráfico 36. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con acero X-52 aplicando una corriente de reducción de -1mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $1 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{s}$

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

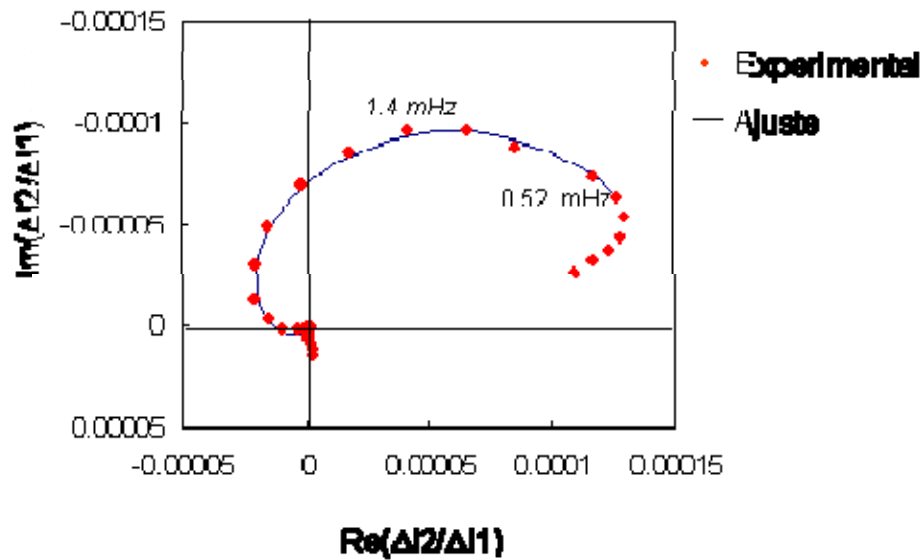


Gráfico 37. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con acero X-52 aplicando una corriente de reducción de -5 mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

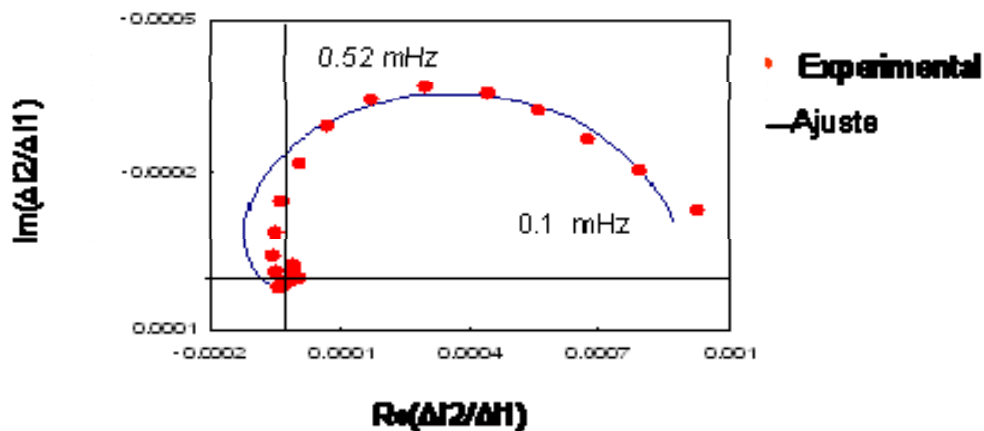


Gráfico 38. Ajuste a prueba y error de modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con acero X-52 aplicando una corriente de reducción de -10 mA obteniendo el mejor ajuste con un coeficiente de difusión de $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En los gráficos 36, 37 y 38, observamos un ajuste regular entre el modelo de permeación modulada para cada gráfico de permeación experimental; esto si los comparamos con los ajustes obtenidos con hierro.

Observamos que para una corriente de -1 mA (gráfico 36) el ajuste no es bueno mientras que para una corriente de -10 mA (gráfico 38) el ajuste mejora. Esto puede ser resultado del mismo problema detectado en la permeación clásica con el acero: Los valores de corriente medidos son muy pequeños, por lo tanto la relación señal/ruido es también pequeña. Al igual que para el hierro, para apreciar mejor las diferencias entre el ajuste y los datos experimentales, es necesario examinar las representaciones de Bode-Modulo que se presentan en los gráficos del 39, 40 y 41.

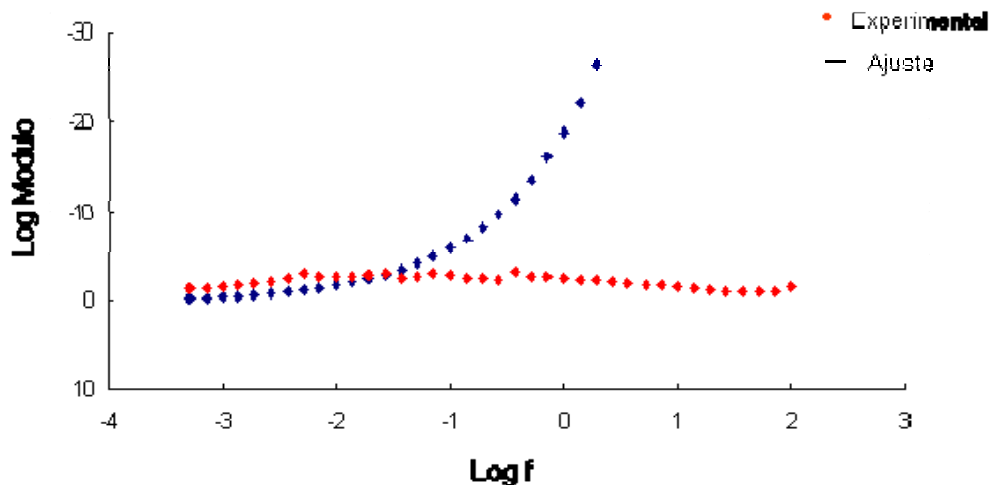


Gráfico 39. Diagrama Bode-Módulo. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con acero X-52 aplicando una corriente de reducción de -1 mA

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

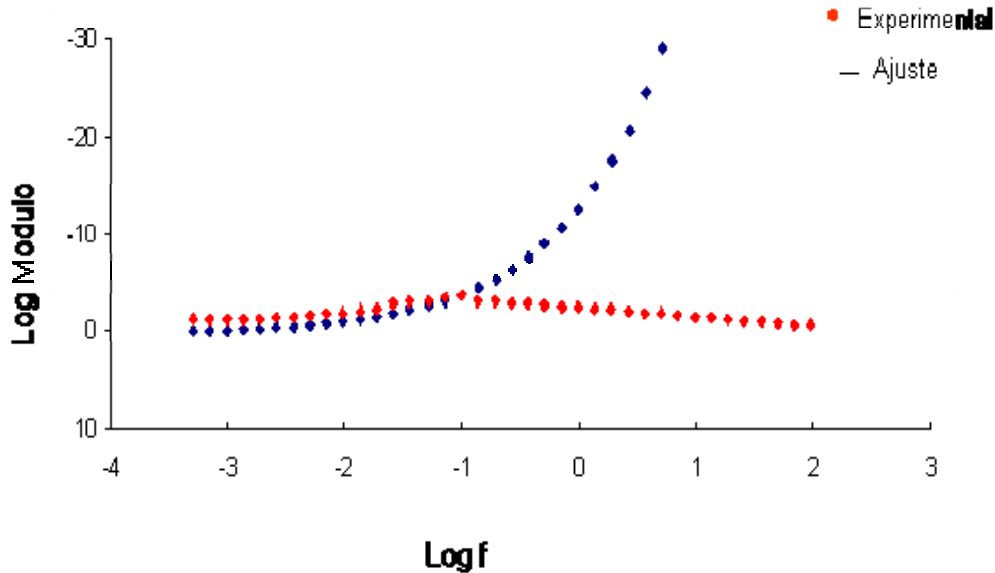


Gráfico 40. *Diagràma Bode-Módulo. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con acero X-52 aplicando una corriente de reducción de -5 mA*

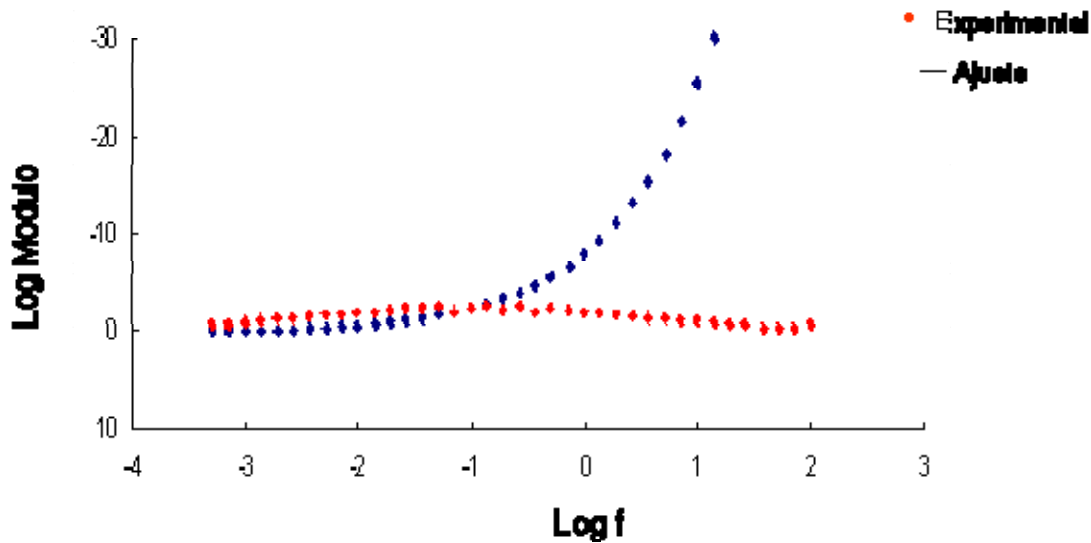


Gráfico 41. *Diagràma Bode-Módulo. Ajuste a prueba y error del modelo teórico con el experimental en las pruebas de permeación modulada con acero X-52 aplicando una corriente de reducción de -10 mA*

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En estos gráficos observamos el mismo comportamiento que en hierro, esto es, un buen ajuste en bajas frecuencias y una dispersión en altas frecuencias porque a valores muy cercanos a cero cualquier perturbación provoca una dispersión muy grande. Al igual que en el hierro los ajustes se realizan a bajas frecuencias, por lo que con estos gráficos comprobamos lo visto en los diagramas de Niquist, las frecuencias coinciden en el ajuste y se consideran buenos ajustes a bajas frecuencias.

A partir de estos ajustes se obtienen los coeficientes de difusión para cada una de las corrientes aplicadas en la celda de carga y para cada material (hierro/acero). A continuación se muestra un cuadro comparativo de los coeficientes de difusión entre el hierro y el acero.

I/mA	μ D(cm ² /s) HIERRO	Er	μ D(cm ² /s) ACERO	Er
1	1×10^{-4}	30 %	1×10^{-5}	0 %
-5	6×10^{-5}	40 %	4×10^{-5}	5 %
-10	1.4×10^{-4}	60 %	1.4×10^{-5}	10 %

Tabla 4. Comparación de coeficientes de difusión a diferentes corrientes en los dos materiales, para la permeación modulada

Comparando ambos sustratos, observamos en la tabla 4 que el valor del coeficiente de difusión de hidrógeno, es mayor en el hierro que en el acero, este comportamiento hace pensar que el hierro permite con mayor facilidad la difusión y permeación del hidrógeno que el acero; esto se podría atribuir al tratamiento térmico que sufrió el acero, previo al uso en las tuberías de PEMEX, también se atribuye a las condiciones bajo las cuales trabajó, esto es, altas presiones, resistencias, etc.

En resumen, utilizando la técnica de permeación modulada, el coeficiente de difusión de hidrógeno es más preciso que utilizando la técnica de permeación clásica, tanto para el hierro como para el acero. Para el hierro y el acero, utilizando la permeación

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

modulada, el ajuste mejora y facilita la obtención del valor del coeficiente de difusión de hidrógeno. En el caso del acero X-52, la técnica de permeación modulada permite identificar que los valores de coeficiente de difusión siguen un patrón que no se logra con la técnica de permeación clásica. El error relativo nos confirma lo sucedido en permeación clásica; el cálculo del coeficiente de difusión es más preciso en el acero que en el hierro. Sin embargo se observa un valor del coeficiente de difusión de hidrógeno mayor para el hierro Armco que para el acero X-52. Lo anterior permite deducir que el acero es más susceptible a la corrosión por inducción de hidrógeno que el hierro, esto haciendo la suposición de que si el hidrógeno no está difundiendo entonces se está quedando atrapado dentro del sustrato haciéndolo susceptible a sufrir este tipo de corrosión.

Es importante señalar que en ambas técnicas y en ambos sustratos el valor del error relativo es mayor para la corriente de -10 mA. Esto como ya se ha mencionado anteriormente, se atribuye a que el aumento de corriente incrementa la formación de burbujas en la superficie del sustrato, provocando fluctuaciones que afectan en la medición de dicha corriente.

2.7 Concentración de hidrógeno dentro del sustrato

Un parámetro importante a estimar desde el punto de vista práctico es la concentración total de hidrógeno dentro del metal. Por esta razón nos dimos a la tarea de obtener una ecuación para conocer cuánto hidrógeno se acumula dentro del metal en el proceso de difusión y permeación de hidrógeno. Partiendo de la ecuación de concentración en la permeación clásica, se llega a la siguiente expresión que describe la concentración de hidrógeno dentro de la membrana metálica (detalles en el anexo IV)

$$C_m = \frac{C_o}{2}$$

Donde:

C_m = Concentración en la placa (mol/cm^3)

C_o = Concentración inicial en cara de carga (mol/cm^3)

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

$$C_0 = \frac{J_\infty L}{D} \quad \text{y} \quad J_\infty = \frac{i}{zF}$$

J_∞ = Flux de hidrógeno estacionario

L = espesor de la placa (0.1cm)

z = Carga del hidrógeno (+1)

F = Constante de Faraday (96500 C/mol)

Es pertinente aclarar lo siguiente: La concentración de hidrógeno en la cara de entrada no es el total de iones H^+ reducidos con la corriente aplicada, sino sólo la cantidad de hidrógeno reducido que se encuentra justo en la subsuperficie del metal (plano interno del metal inmediatamente adyacente a la interfase).

En efecto, debemos recordar que una parte considerable de los iones H^+ reducidos se recombinan para formar hidrógeno gas. Éste no puede penetrar en el metal y por lo tanto no contribuye a la permeación.

Una vez obtenida la ecuación de la concentración total de hidrógeno dentro de la membrana, se realizó este cálculo tanto para los coeficientes de difusión obtenidos por permeación clásica como para la permeación modulada, y estos fueron los resultados:

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

I/mA	D(cm ² /s) HIERRO	C _o (μmol/cm ³)	C _m (μmol/cm ³)	D(cm ² /s) ACERO	C _o (μmol/cm ³)	C _m (μmol/cm ³)
-1	1.4 × 10 ⁻⁵	0.08	0.040	0.8 × 10 ⁻⁶	0.8	0.40
-5	2 × 10 ⁻⁵	0.07	0.036	0.7 × 10 ⁻⁶	1.0	0.50
-10	1 × 10 ⁻⁵	0.30	0.150	2 × 10 ⁻⁶	0.4	0.20

Tabla 5. Comparación de concentraciones en la membrana a diferentes corrientes en los dos materiales, para la **permeación clásica**

En la tabla 5 se muestran las concentraciones en la membrana tanto para el hierro como para el acero con los diferentes coeficientes de difusión obtenidos a las diferentes corrientes aplicadas, utilizando la técnica de permeación clásica. Observamos que para las corrientes aplicadas (a excepción de la corriente más alta) la concentración de hidrógeno en el acero es un orden de magnitud mayor que para el hierro. Esto se debe probablemente a que el acero es el que presenta menores coeficientes de difusión en comparación con el hierro, por lo que el hidrógeno que no se detecta en salida debe encontrarse dentro de la membrana.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

I/mA	D(cm ² /s) HIERRO	C _o (μmol/cm ³)	C _m (μmol/cm ³)	D(cm ² /s) ACERO	C _o (μmol/cm ³)	C _m (μmol/cm ³)
-1	1X10 ⁻⁴	0.012	0.006	1X10 ⁻⁵	0.060	0.030
-5	6 X10 ⁻⁵	0.020	0.010	4X10 ⁻⁵	0.018	0.009
-10	1.4X10 ⁻⁴	0.020	0.010	1.4X10 ⁻⁵	0.051	0.025

Tabla 6. Comparación de concentraciones en la membrana a diferentes corrientes en los dos materiales, para la **permeación modulada**

En la tabla 6 se muestran las concentraciones en la membrana tanto para el hierro como para el acero con los diferentes coeficientes de difusión obtenidos a las diferentes corrientes aplicadas, utilizando la técnica de permeación modulada. Observamos que, a excepción del caso a -5 mA, las concentraciones de hidrógeno en acero son mayores que en el hierro, coincidiendo con lo encontrado arriba para la permeación clásica. Sin embargo, la diferencia de concentración entre ambos materiales ya no es tan marcada para las corrientes más altas, pero se mantiene la explicación dada arriba: El acero retendría mayor cantidad de hidrógeno durante la permeación.

Por otro lado, las concentraciones estimadas por los resultados de permeación modulada son sistemáticamente menores que los encontrados por permeación clásica. Los datos de los que disponemos no nos permiten por el momento discernir categóricamente cual de los dos métodos nos da una estimación más exacta de la concentración. Para lograr esto se requeriría realizar nuevos experimentos, como por ejemplo, determinar por GDOES (Glow discharge optical emisión spectroscopy) la cantidad de hidrógeno presente dentro de los materiales ya utilizados en permeación.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

A pesar de esto, dado que en el análisis de resultados previo a la técnica de permeación modulada mostró una mayor precisión, nos inclinamos a conjeturar que las concentraciones calculadas con ésta son las más correctas.

CONCLUSIONES FINALES

De acuerdo a los objetivos principales, se concluye que la implementación de la técnica de permeación clásica y modulada en el laboratorio de electroquímica en el CIDETEQ, se realizó en su mayor parte, aunque aún falta hacerle mejoras al montaje. El resultado de la implementación fue tanto el diseño y construcción de la celda de permeación, como la disposición del montaje, la optimización de las condiciones de medición para la eliminación de ruido e interferencias y los protocolos finales para ambas (anexo II).

Por medio de las técnicas de permeación se obtienen coeficientes de difusión para cada corriente de reducción aplicadas en la celda de carga, tanto para el hierro como para el acero. Haciendo una comparación entre ambas técnicas de permeación, la permeación modulada resultó ser la que arrojó coeficientes de difusión mayores. Con el cálculo del error relativo garantizamos que los coeficientes de difusión son más precisos que los que se obtuvieron con la técnica de permeación clásica. Por lo anterior se recomienda utilizarla si se quiere hacer un estudio de permeación de hidrógeno.

Utilizando la permeación modulada, el ajuste mejora y facilita la obtención del valor del coeficiente de difusión de hidrógeno, además permite identificar que los valores de coeficiente de difusión siguen un patrón que no se logran con la técnica de permeación clásica. Con respecto a los sustratos utilizados se observa que el hierro presenta los coeficientes de difusión más altos. Por otra parte en el acero se obtuvo una mayor precisión en la obtención del coeficiente de difusión. Esto es interesante en la práctica, pues significa que la técnica podría garantizar precisión en los estudios de aceros del tipo estudiado, tales como el de ductos.

Hay que hacer énfasis que los coeficientes de difusión estimados en este trabajo están en el intervalo reportado en la literatura para los materiales estudiados, lo que indica que se tiene una buena estimación para aplicaciones prácticas aún y cuando no se deposite paladio en la superficie de salida del material estudiado. En efecto, a pesar de las corrientes tan bajas registradas, la sensibilidad del método es tal que permite obtener estimaciones adecuadas de los coeficientes de difusión.

CONCLUSIONES FINALES

En el rubro de simulación se concluye que si se conoce el coeficiente de difusión de hidrogeno del sustrato a utilizar, se puede predecir si la velocidad del flux será rápida o lenta, esto es, si el sustrato favorecerá o no a la difusión y permeación de hidrógeno. Al variar el espesor de la placa se observa que entre mayor sea el espesor mayor será el tiempo que tarde el hidrógeno en difundir, ya que será una mayor distancia la que tendrá que recorrer para poder permear.

Mediante el desarrollo matemático del sistema de difusión se obtuvo una ecuación que determina la concentración total de hidrógeno dentro del metal, donde solo se requiere conocer el coeficiente de difusión de hidrógeno y el espesor. Esto es interesante ya que, mediante la función de concentración en la permeación clásica, podemos determinar la concentración de hidrógeno dentro del sustrato, en un espesor determinado, información poco explorada y que puede ser útil para los que estudian corrosión.

RECOMENDACIONES

Para que el lector obtenga un buen estudio de permeación, es importante que tome en cuenta que estos análisis son muy sensibles al ruido por las respuestas tan pequeñas que se obtienen de estos sistemas, por lo que se recomienda lo siguiente:

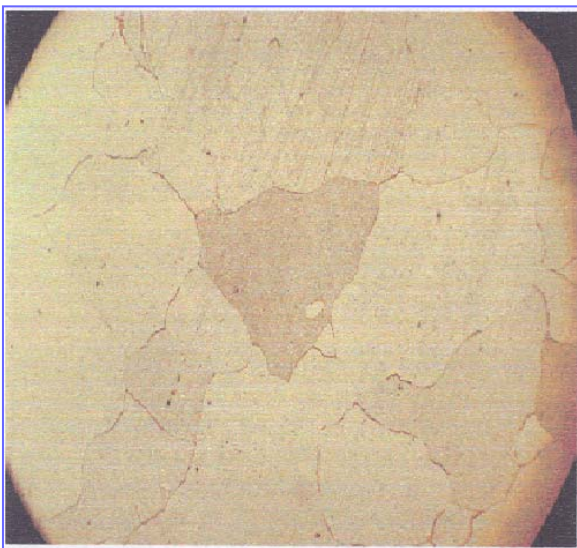
1. Hacer un estudio del sistema de aterrizado de los equipos en el área donde se lleven a cabo las pruebas, previo a las pruebas de permeación,
2. Una revisión de las conexiones y de los equipos que se utilizarán: potencióstatos, galvanostatos y analizador de frecuencia, etc.
3. El estudio de la estabilización del sistema es muy importante ya que si no se logra en su totalidad, es probable que obtengan resultados poco confiables.
4. Se recomienda preferentemente que se utilice una caja de Faraday para realizar estas pruebas, ya que con esto se disminuye en un gran porcentaje el problema de ruido, tanto del exterior (instalaciones eléctricas) como del interior del laboratorio.
5. Se recomienda que las ondas sonoras, dentro del lugar donde se realicen las pruebas de permeación, sean lo mas bajas posibles.

ANEXO I**ESTUDIO METALOGRAFICO Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL HIERRO Y ACERO ESTUDIADOS**

Para un mejor conocimiento del material de trabajo, se solicitó un **ANÁLISIS METALOGRAFICO** al Hierro y al Acero X-52, los resultados fueron los siguientes;

Hierro Armco:

- La microestructura de este material es únicamente de granos de ferrita de forma irregular, es decir, algunos tienen formas alargadas en un extremo y otros de forma redondeada o muy facetada. El tamaño es un poco variable en algunas zonas del campo inspeccionado. La única fase adicional son las inclusiones no metálicas.
- Se realizó el ataque con Nital (Nítrico al 2% en alcohol) para revelar la estructura.
- Se perciben algunas inclusiones grandes aglomeradas en una zona muy puntual, es decir están aisladas, por lo tanto se estima que el contenido de inclusiones es bajo. Por se vistas en el corte transversal no se pueden identificar en cuanto a tipo y morfología.
- El tamaño de grano es muy grande, estimado por comparación está aproximadamente en **0 ASTM** (cero). Según la Norma ASTM E112 (Método de Comparación}). También hay algunas pocas zonas que tienen de manera aislada tamaños de grano que son casi doble cero (mas grande).



MUESTRA: PASTILLA, AUMENTOS 200X,
ATAQUE CON NITAL 2%. SE DISTINGUE EL
MAYOR TAMAÑO DE LOS GRANOS
ALGUNOS DE FORMA IRREGULAR. SECCIÓN
TRANSVERSAL.

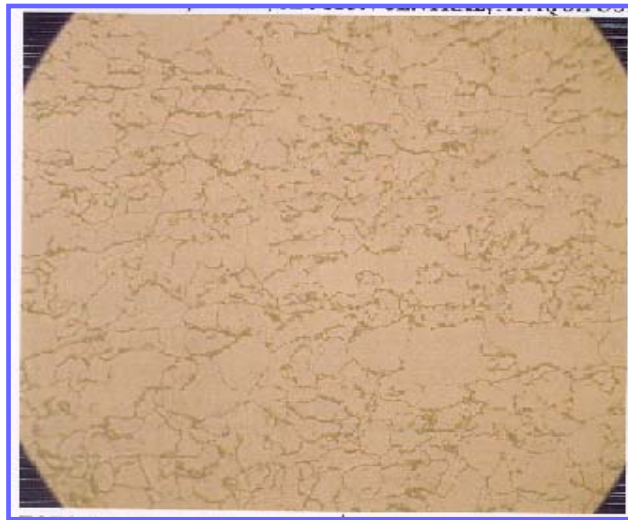
Acero X-52:

A la barra de acero proveniente de una tubería de crudo, se le hicieron dos cortes para realizarle el estudio Metalográfico, los cuales se nombraron A y B, por lo que a continuación se describirán los resultados que arrojó este estudio dividido en dos piezas, A y B:

ESTIMACIÓN DE INCLUSIONES:

Para la Barra de acero X-52 :

- La sección inspeccionada es aparentemente transversal, por lo que no se encuentran inclusiones alargadas(en vista longitudinal), se reporta por lo tanto solo la abundancia relativa de las inclusiones en base al cuadrado de referencia de la Norma ASTM E45.
- La mayoría de las inclusiones tienen un tamaño fino y la abundancia es correspondiente al nivel "D2" del cuadro JK. (La "D" correspondiente a inclusiones globulares, y el 2 indica la abundancia en una escala donde 1 es menor y 5 es mayor abundancia)



FOTOGRAFÍA 2, 1000X, SECCIÓN CERCA
DE LA SUPERFICIE, ATAQUE CON NITAL 2%

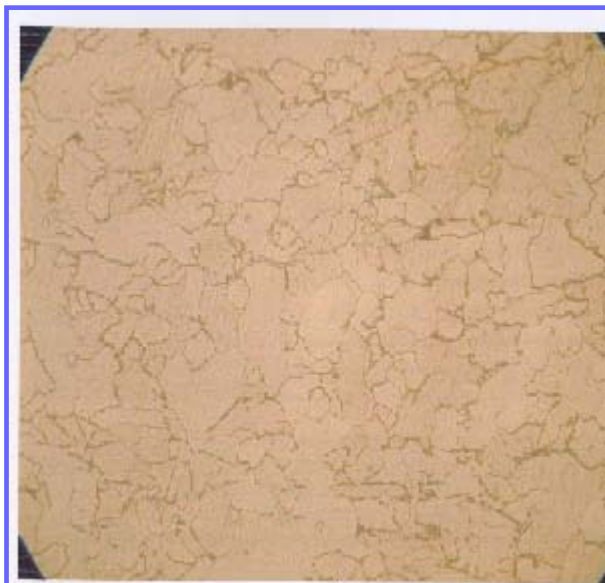
ANÁLISIS METALOGRAFICO

Para la Barra de acero X-52:

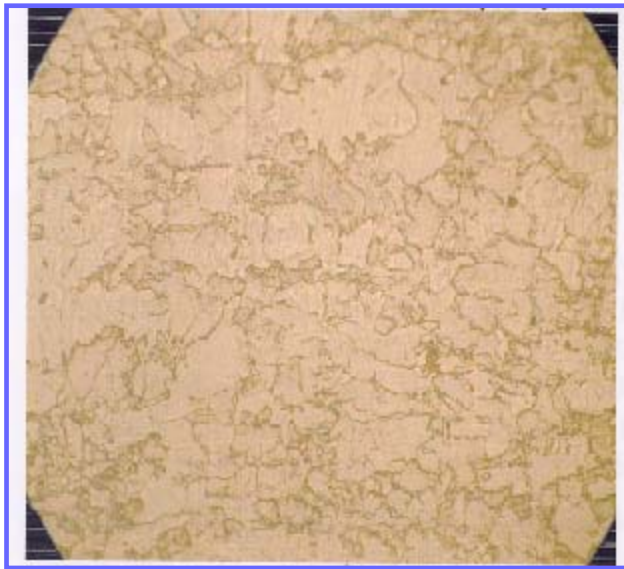
- La microscopia de este acero es de granos de ferrita de forma equiaxial con un ligero alargamiento de los granos en una franja de ala superficie tanto del lado 1 como del lado 2.
- En los límites de grano se aprecia una cantidad baja de carburos finos de hierro (Cementita Globular Fina). Este acero es de muy bajo contenido de carbono.
- Los granos de la superficie se aprecian en la fotografía 2 los cuales tienen un tamaño casi igual al resto del material, pero por estar deformados y alargados se ven de tamaño mas fino.

Para la Barra de hierro Armco:

- La microestructura de este material es de granos de Ferrita de forma irregular, es decir, algunos tienen formas alargadas en un extremo y otros de forma redondeada o muy facetada. El tamaño es variable en algunas zonas del campo expeccionado.
- El tamaño de grano es grande estimado por comparación está aproximadamente en **4 ASTM** . Según la Norma ASTM E112 (Método de comparación
- Se realizó el ataque con Nital (Nitrico al 2% el alcohol) para revelar la estructura.



FOTOGRAFÍA 3, 1000X, SECCIÓN CENTRAL, ATAQUE CON NITAL 2%.



FOTOGRAFÍA 4, 1000X, SECCIÓN CERCA DE LA SUPERFICIE, ATAQUE CON NITAL 2%.

TAMAÑO DE GRANO:

Muestra X-52 :

El tamaño de grano de este material es **ASTM 9.0** estimado por el método de comparación.

En ambas muestras el tamaño de es uniforme a través de toda la muestra, a excepción de la superficie en los lados marcados como 1 y 2 donde hay una franja delgada que tiene una ligera reducción del tamaño de grano, que tiene además deformación y alargamiento de los granos. La diferencia de tamaño es aproximadamente de 0.5 de un número de tamaño de grano ASTM mas fino.

La franja con la deformación ligera es aproximadamente de 100 micras.

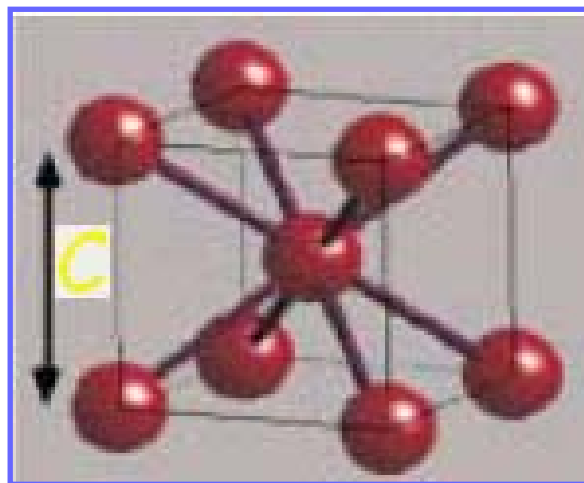
COMPOSICION DE LOS MATERIALES

HIERRO ARMCO, considerado Industrialmente puro, esta compuesto por:

%C	<i>0.015</i>
% Si	<i>0.01</i>
% Mn	<i>0.02</i>
% P	<i>0.01</i>
% S	<i>0.02</i>
% O	<i>0.15</i>

Su estructura en forma Ferrítica es cúbica en las caras y estudios realizados han reportado que en esta forma tarda menos tiempo en difundir el hidrógeno que en su forma Austenítica y los valores del coeficiente se encuentra alrededor del orden de 10^{-5} cm^2/seg .

A continuación se muestra dicha estructura:



Estructura FERRITA del hierro Armco

ACERO X-52

Características del acero X-52, tomadas de la norma NRF-001-PEMEX-2000 "Tuberías de acero para recolección y transporte de hidrocarburos amargos"

%C	0.1
%Cu	0.350
%Mn	1.050
%P	0.020
%S	0.005
% Microaleantes (Nb+V+Ti)	0.110

ANEXO II

PROTOCOLO FINAL PARA REALIZAR LA TÉCNICA DE LA PERMEACIÓN CLÁSICA

1. Se realiza el montaje de la celda de permeación
2. Se realizan las conexiones pertinentes del equipo electrónico a los electrodos, colocando el Galvanostato en modo Flotante y el Potenciostato en modo Aterrizado. (recomendación: revisar que todos los cables a utilizar tengan buena conducción midiendo su resistencia)
3. Se vierte en la celda de detección el NaOH 0.1 N, burbujeando la solución con Nitrógeno se aplica el potencial de oxidación determinado (potencial obtenido previamente realizando Voltametrías lineales sobre el sustrato)
4. Se deja estabilizar el sistema el tiempo necesario dependiendo del material; una vez estabilizado el sistema,
5. Se vierte en la celda de carga el H₂SO₄ 0.1 N, burbujeando la solución con Nitrógeno se aplica la corriente de reducción determinada (corriente obtenida previamente realizando Voltametrías lineales sobre el sustrato)
6. Se obtienen las curvas de permeación clásica, después de un determinado tiempo, aprox. 30min en el hierro y 2hr para el acero X-52.
7. A partir de estos gráficos se obtiene el coeficiente de difusión ajustándolos al modelo de Permeación clásica.

PROTOCOLO FINAL PARA REALIZAR LA TÉCNICA DE PRERMEACIÓN MODULADA

1. Se realiza el montaje de la celda de permeación
2. Se realizan las conexiones pertinentes del equipo electrónico a los electrodos, colocando el Galvanostato en modo Flotante y el Potenciostato en modo Aterrizado. (recomendación: revisar que todos los cables a utilizar tengan buena conducción midiendo su resistencia)
3. Se vierte en la celda de detección el NaOH 0.1 N, burbujeando la solución con Nitrógeno se aplica el potencial de oxidación determinado. (potencial obtenido previamente realizando Voltametrías lineales sobre el sustrato)
4. Se deja estabilizar el sistema el tiempo necesario dependiendo del material; 1hr con 30 min. Para el hierro y 16 hr para el acero, una vez estabilizado el sistema,
5. Se vierte en la celda de carga el H₂SO₄ 0.1 N, burbujeando la solución con Nitrógeno se aplica la corriente de reducción determinada.(Obtenida previamente realizando Voltametrías lineales sobre el sustrato)
6. Se obtienen las curvas de permeación clásica, después de un determinado tiempo, aprox. 30min en el hierro y 2hr para el acero.
8. Una vez alcanzada la meseta de Flujo de hidrógeno estacionario se le aplica una perturbación en la celda de entrada por medio del analizador de frecuencias, utilizando un rango de frecuencias de 100 a 0.0001 Hz y un tiempo de integración de 5 min. (300 s).
9. Después de un tiempo se obtiene el bucle característico de permeación, en forma de espiral a bajas frecuencias.
10. Una vez obtenidos los espectros de permeación modulada se ajustan al modelo de permeación para obtener el coeficiente de permeación y compararlo con el obtenido en la Permeación Clásica.

ANEXO III

PROBLEMAS ENCONTRADOS EN LA CELDA DE DETECCIÓN

RUIDO

El presente anexo pretende ilustrar cómo las condiciones experimentales pueden cambiar dramáticamente el nivel de ruido eléctrico en los experimentos electroquímicos y la estrategia que se siguió para resolver los problemas de ruido. En efecto el nivel de corriente que se mide es tan pequeño que puede ser afectado por cualquier fluctuación de las condiciones experimentales.

Debido a los problemas de ruido encontrados en las voltametrías en la celda de detección (NaOH 0.1N) se buscó resolver el problema pensando en tres posibles causas:

1. La falta de homogeneidad de la superficie
2. baja relación señal/ruido
3. Ausencia de blindaje en las celdas

En función de lo anterior se propuso implementar 3 posibles soluciones:

1. Pulir la placa de hierro utilizando una lija de 600, 1200 y con Alúmina
2. Cambio de filtros en el Potenciostato PAR 263 A
3. Utilización de una caja de Faraday

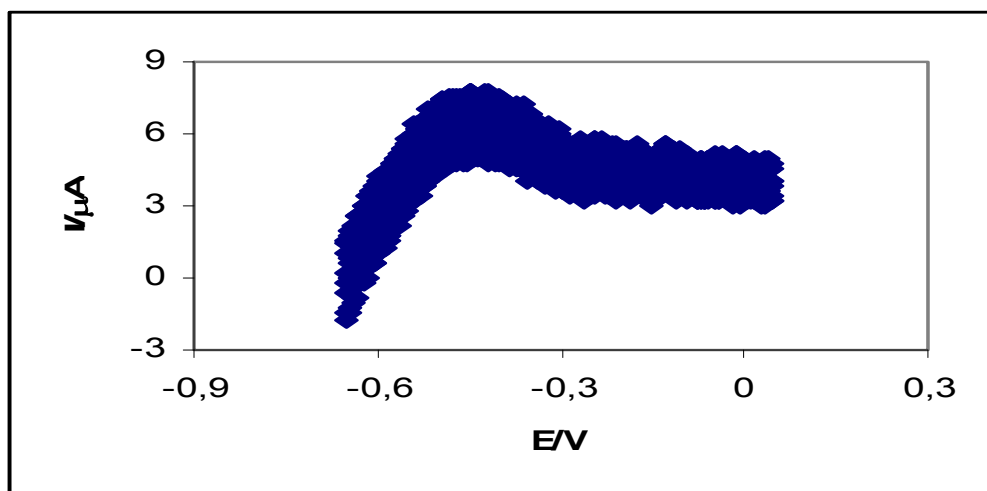
Se analizó cada una de las tres posibles soluciones al problema de ruido y se detallan a continuación; las condiciones de trabajo de la voltametría fueron las siguientes:

Medio en celda de detección:	<i>NaOH 0.1N</i>
Electrodo de trabajo:	<i>Hierro Armco</i>
Electrodo de referencia:	<i>HgO</i>
Barrido:	<i>+ 300mV apartir del PCA</i>
Velocidad de barrido:	<i>1mV/s</i>

1. Pulido con lija de diferentes espesores

1.1 Pulido con lija 600

Como ya se había especificado anteriormente y bajo las condiciones de la norma G-198 el pulido al que se somete la pastilla de metal para las pruebas de permeación debe ser de 600. Se realizaron pruebas repetitivas bajo esta condición en la celda de detección y se obtuvo el siguiente voltamperograma:



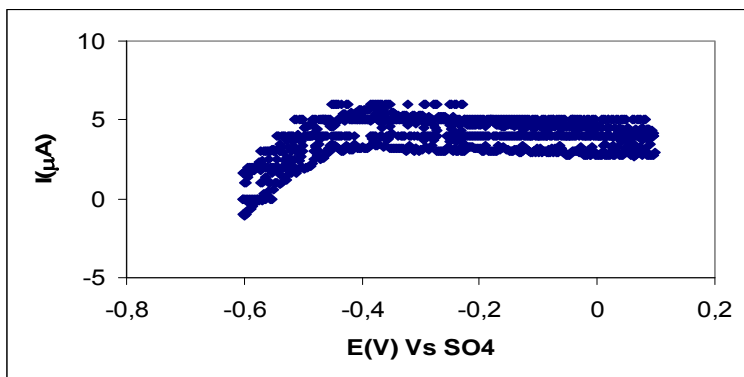
Barrido Anódico en celda de detección con NaOH 0.1N, ET (hierro Armco) puliendo la pastilla de hierro a 600.

Podemos observar que el ruido es notable y obteniendo un promedio de las oscilaciones en la parte mas recta de la curva se obtiene una variación de 1.02 μA . Dado que en las técnicas de permeación se obtienen respuestas del orden de 1mA, con este nivel de ruido sería imposible obtener un resultado confiable.

La siguiente opción es pulir con una lija de 1200 y con Alúmina para saber si el grado menor de pulido disminuye el ruido.

1.2 Pulido con lija 1200

Se realizaron Voltametrías hacia potenciales anódicos con la pastilla de hierro Armco pulida hasta 1200, bajo las mismas condiciones que se menciona al principio de este anexo. El voltamperograma obtenido fue el siguiente:

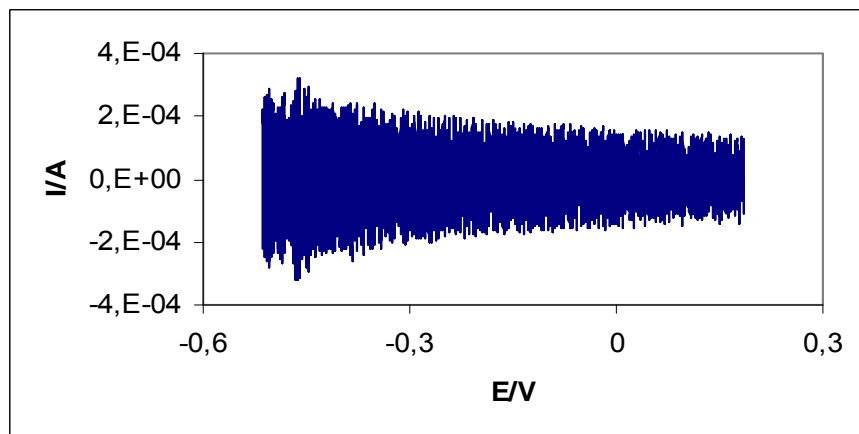


Barrido Anódico en celda de detección con NaOH 0.1N, ET (hierro Armco) puliendo la pastilla de hierro a 1200.

Analizando esta respuesta con un pulido de 1200 se obtuvo un promedio de oscilaciones de 1.05 μA , comparándolo con los resultados del anterior pulido no hay mucha diferencias es por ello que se considera un pulido aún más fino y se decide pulir con alúmina a espejo.

1.3 Pulido con Alúmina

Se realizaron Voltametrías hacia potenciales anódicos con la pastilla de hierro Armco pulida con Alúmina, bajo las mismas condiciones que se menciona al principio de este escrito. El voltamperograma obtenido fue el siguiente:



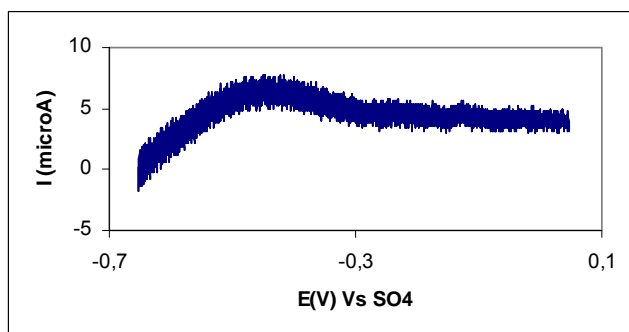
Barrido Anódico en celda de detección con NaOH 0.1N, ET (hierro Armco) puliendo la pastilla de hierro con Alúmina.

Analizando estos resultados se obtuvo un promedio de oscilaciones de 8.15×10^{-5} A, comparándolo con los resultados del anterior pulido, al parecer el ruido aumenta entre mas fino es el pulido. Por lo anterior se decide seguir puliendo a un grado de 600. A partir de esta conclusión, se exploró la siguiente opción para resolver el problema:

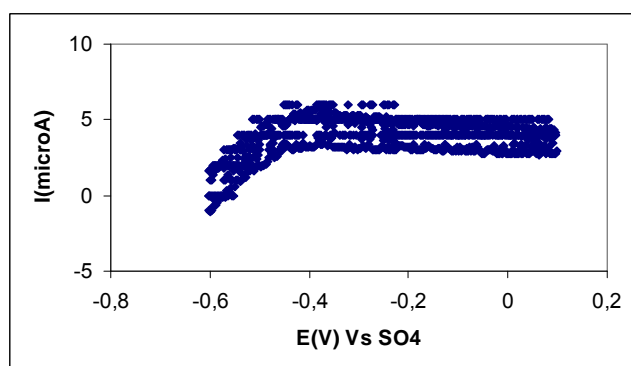
2. Cambio de filtros en el Potenciostato PAR 263 A

El Potenciostato PAR 263 A cuenta con dos filtros de paso bajo utilizados para obtener una mejor señal más limpia, uno de 590 Hz y otro 5.30 Hz. El funcionamiento de estos filtros es el siguiente: al activar cualquiera de los dos filtros, el sistema (Potenciostato) solo deja paso a las señales de frecuencia inferiores a la frecuencia característica del filtro eliminando señales que pueden causar ruido en el sistema.

Con la utilización del filtro de 590 Hz se observó que la disminución del ruido fue muy pequeña, pero aun así se observó una pequeña disminución, por lo que se recurrió a la utilización del filtro de frecuencia más baja (5.30 Hz) y se observó que el ruido disminuyó aún más que el anterior filtro pero no lo suficiente como para poder observar la señal del sistema. Los resultados de los cambios de filtro se pueden observar en los siguientes gráficos:



Barrido catódico en NaOH con hierro Armco puliendo la pastilla hasta 600 y utilizando un filtro de 590 Hz, promedio de ruido de $1.037 \mu A$



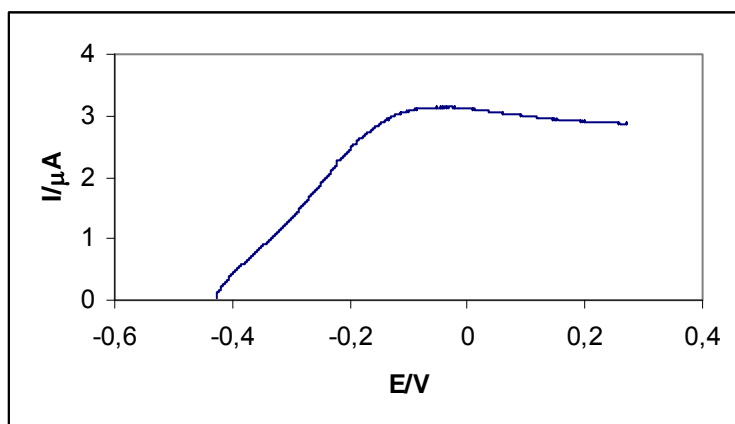
Barrido catódico en NaOH con hierro Armco puliendo la pastilla hasta 600 y utilizando un filtro de 5.30 Hz, promedio de ruido $0.987 \mu A$

A partir de lo observado con los cambios de filtros y con los diferentes grados de pulido se llega a la conclusión de que el mejor grado al que se deben pulir las pastillas es de 600 y el filtro a utilizar es el de 5.30 Hz ya que es el menor que el Potenciostato tiene, pero es necesario utilizar un filtro menor a este ya que el ruido es aun del grado de la señal que debemos obtener como respuesta en la celda de detección, por lo que se recurre a la siguiente solución:

3. Utilización de una caja de Faraday

Faraday demostró, en uno de sus múltiples descubrimientos, que un recinto metálico, al que llamó caja o jaula de Faraday, forma una pantalla eléctrica; esto es, la corriente pasa solo en la parte externa de la caja o jaula más no dentro de la caja.

Bajo este fundamento se utilizó una caja de acrílico forrada con papel aluminio y conectando el aluminio a la terminal de tierra del potenciostato para realizar las pruebas dentro de ella. Se obtuvieron mejores voltamperogramas, esto es con muy poco ruido, como se puede observar en el siguiente gráfico:



Barrido catódico en NaOH con hierro Armco puliendo la pastilla hasta 600, utilizando un filtro de 5.30 Hz y dentro de una caja de Faraday, promedio de ruido $1.5 \times 10^{-2} \mu\text{A}$.

A partir de estos resultados se establece que las pruebas que se realizaran a futuro de Permeación Clásica y Permeación Modulada se harían en estas condiciones.

ANEXO IV

**DESARROLLO DE LA FUNCIÓN DE CONCENTRACIÓN PARA LA
OBTENCIÓN DE LA EXPRESIÓN DEL CÁLCULO DE LA
CONCENTRACIÓN EN EL SUSTRATO**

Partiendo de la función de concentración para la permeación clásica:

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \frac{x}{l} \right) - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2C_0}{m\pi} \sin(m\pi x/l) \exp(-m^2 \pi^2 Dt/l^2) \quad (1)$$

Para $m=6$

Al desarrollar la sumatoria, los valores de ese término que se obtuvieron fueron del orden de 10^{-35} para $m=1$, por lo que se considera que para los otros términos de la sumatoria los valores serán despreciables en una primera aproximación. Por esta razón se ignoró este término en el desarrollo de la ecuación. Por lo nos queda la siguiente expresión:

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \frac{x}{l} \right) \quad (2)$$

Integrando 2 en función de x y en un intervalo de 0 a L , para abarcar todo el espesor de la placa y considerando t constante, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\int_0^L C_m dx = \int_0^L C_0 dx - \int_0^L C_0 \frac{x}{L} dx \quad (3)$$

$$C_m[L-0] = C_0[L-0] - \frac{C_0}{2L} [L-0]^2 \quad (4)$$

$$C_m L = C_o L - \frac{C_o L}{2} \quad (5)$$

$$C_m = \frac{C_o}{2}$$

EXPERSIÓN PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DENTRO DE LA MEMBRANA

ANEXO V

OBTENCIÓN DE LA EXPRESIÓN DEL FLUX PARA LA PERMEACIÓN CLÁSICA A TIEMPOS LARGOS

La solución de la segunda ley de Fick para obtener la función del flux a tiempos largos que describe el comportamiento de la Permeación Clásica, se obtiene por el método de separación de variable de la siguiente manera :

2^{da} ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Por separación de variables, la solución general de la ec (1) se expresa de la siguiente manera:

$$C = X_{(x)} T_{(t)} \quad (2)$$

Donde X y T son función de x y t respectivamente. Sustituyendo (2) en (1):

$$X \frac{dT}{dt} = DT \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (3)$$

La cual se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = D \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (4)$$

Para facilitar el álgebra se necesita igualar estas expresiones a una constante

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2 \quad (5)$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -D\lambda^2 \quad (6)$$

La solución de cada una de estas dos ecuaciones diferenciales ordinarias (5 y 6) es:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D$$

$$\int \frac{1}{T} dT = \int -\lambda^2 D dt$$

$$\ln T = -\lambda^2 D t$$

$$T = \exp(-\lambda^2 D t) \quad (7)$$

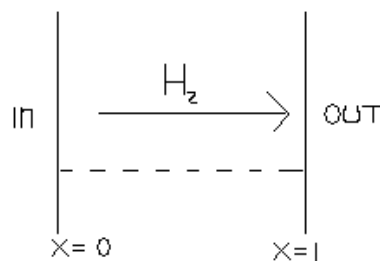
Sustituyendo 7 en 2 tenemos lo siguiente:

$$C = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 D t) \quad (8)$$

Donde A y B son constantes de integración. Para esta última ecuación la solución general es del tipo:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) \exp(-\lambda_m^2 D t) \quad (9)$$

Donde A_m , B_m y λ_m son determinados por las condiciones de frontera e iniciales:



Condición inicial: $C(x,0) = C_0 \quad 0 < x < l \quad t=0 \quad (10)$

Esta condición se refiere a que a tiempo cero para una x limitada entre 0 y l, esto es en cualquier parte del interior de la placa, la concentración es igual a la concentración inicial C_0 . Si consideramos a $C_0 = 0$ podemos explicar mejor este razonamiento ya que

al inicio de la prueba de Permeación, cuando no se aplica corriente aún, no debe de existir Permeación alguna de hidrógeno ya que aún no se ha generado.

Condiciones de Frontera:

$$C(0,t) = 0 \quad x=0 \quad t>0 \quad (11)$$

Esta condición de frontera señala que en la interfase de entrada a tiempos mayores de cero la concentración es igual a cero, esto quiere decir que el hidrógeno generado en la celda de carga se está difundiendo rápidamente y no hay acumulación de éste en la entrada.

$$C(l,t) = 0 \quad x=l \quad (12)$$

Esta condición de frontera señala que en salida la concentración de hidrogeno es cero ya que la corriente de oxidación que se aplica en la celda de detección es la suficiente como para que la reacción de oxidación del hidrógeno se lleve a cabo tan rápido que evita que se acumule en la fase de salida.

Aplicando la condición de frontera (12) en la ecuación (10) se tiene lo siguiente:

$$0 = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m(0) + B_m \cos \lambda_m(0)) \exp(-\lambda_m^2 Dt)$$

$$0 = B_m \exp(-\lambda_m^2 Dt)$$

$$B_m = 0$$

Aplicando la condición de frontera 13 en 10 :

$$0 = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m l + B_m \cos \lambda_m l) \exp(-\lambda_m^2 Dt)$$

Aplicando la condición inicial 11 a 10 sabiendo que B=0:

$$C_0 = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + 0 \cancel{\cos \lambda_m x}) \exp(-\lambda_m^2 D t) \quad (13)$$

$$C_0 = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin \lambda_m x$$

Sustituyendo $\lambda_m = m\pi/l$

$$C_0 = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin(m\pi x / l))$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación 14 por $\sin(p\pi x / l)$ e integrando desde 0 a l y utilizando la relación siguiente:

$$\int \sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx = \begin{cases} 0 & m \neq p \\ \frac{1}{2}l & m = p \end{cases}$$

Si $m \neq p$

$$C_0 \int_0^l \sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right) dx = \int_0^l \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin(m\pi x / l) \sin(p\pi x / l)) dx$$

$$- C_0 \cos x(p\pi / l) = A_m(0)$$

Si

$m=p$

$$A_m = -2C_0 / m\pi \quad (14)$$

Sustituyendo 15 en 10 sabiendo que B=0:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-2C_0}{m\pi} \sin(m\pi x / l) \exp(-m^2 \pi^2 D t / l^2) \quad (15)$$

La ecuación 16 es una sumatoria que inicia en $m=1$, habrá que encontrar lo que resulta de sustituir $m=0$ haciendo un cambio de variable ya que según la referencia del Crack [0] m solo es válida para número impares, esto es, $m= 1,3,5...$

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{-2C_0}{(2n+1)\pi} \sin((2n+1)\pi x/l) \exp(-(2n+1)^2 \pi^2 Dt/l^2)$$

$$C = \frac{-2C_0}{(2(0)+1)\pi} \sin(2(0)+1)\pi x/l \exp(-(2(0)+1)^2 \pi^2 Dt/l^2)$$

$$C = \frac{-2C_0}{\pi} \cdot \frac{x}{l} \sin \pi \cdot \exp(-\pi^2 Dt/l^2) \quad (16)$$

suponiendo $t=0$

$$C = -C_0 \dots \frac{x}{l}$$

Sustituyendo en 17 en 16:

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \frac{x}{l}\right) - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2C_0}{m\pi} \sin(m\pi x/l) \exp(-m^2 \pi^2 Dt/l^2) \quad (17)$$

Para obtener la ecuación (18) en función del Flujo basta con derivarla con respecto a X , haciendo uso de la primera ley de Fick:

$$J(x,t) = -D \frac{dc}{dx}(x,t)$$

Por lo tanto:

$$J = D \frac{C_0}{l} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_0 D}{n\pi} \frac{d}{dx} \left(\sin n\pi \frac{x}{l} \exp(-n^2 \pi \tau) \right)$$

Donde:

$$J_{\infty} = \text{flujo en estado estacionario} = D \frac{C_0}{l}$$

$$\tau = D \frac{t}{l^2}$$

$$J = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi \tau) \right]$$

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

FLUX NORMALIZADO PARA LA PERMEACIÓN CLÁSICA

ANEXO VI

**SOLUCIÓN DE LA SEGUNDA LEY DE FICK PARA LA OBTENCIÓN DE LA
FUNCIÓN DE TRASFERENCIA DE LA PERMACIÓN MODULADA EN UNA
MEMBRANA METÁLICA**

(Ref. Montella)

Primera ley de Fick

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

Segunda ley de Fick

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

Al aplicar una perturbación sinusoidal o cualquier función periódica; se afectaría a la concentración y al flujo de la sig manera:

$$\Delta c(x,t) = c(x,t) - c(x) \quad (3)$$

$$\Delta J(x,t) = J(x,t) - J(x) \quad (4)$$

Despejando la concentración y el flujo a un tiempo t y una concentración x de (3) y (4)

$$c(x,t) = \Delta c(x,t) + c(x) \quad (5)$$

$$J(x,t) = \Delta J(x,t) + J(x) \quad (6)$$

Evaluando de (5) la primera derivada con respecto a t y posteriormente la primera y segunda derivada con respecto a x :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial \Delta c(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial c(x)}{\partial t} \quad (7)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial \Delta c(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \Delta c(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} \quad (9)$$

Sustituyendo (7) y (9) en (1)

$$\frac{\partial \Delta c(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial c(x)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \Delta c(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} \right] \quad (10)$$

Pero para $t=0$ la ec (1) también es válida y se expresa como:

$$\frac{\partial c(x)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} \quad (11)$$

Sustituyendo la ecuación (11) en la ecuación (10)

$$\frac{\partial \Delta c(x,t)}{\partial t} + D \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} = D \left[\frac{\partial^2 \Delta c(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} \right]$$

$$\frac{\partial \Delta c(x,t)}{\partial t} + D \cancel{\frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2}} = D \frac{\partial^2 \Delta c(x,t)}{\partial x^2} + D \cancel{\frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2}}$$

$$\frac{\partial \Delta c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c(x,t)}{\partial x^2} \quad (12)$$

Aplicándole la Transformada de Laplace a (12)

$$\int_0^{\infty} e^{-st} f(x) dt$$

Donde:

$$f_1(x) = \frac{\partial \Delta c(x, t)}{\partial t}$$

Integrando por partes

donde:

$$uv - \int_0^{\infty} v du = \begin{matrix} u = e^{-st} \\ du = -se^{-st} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \int dv = \int \frac{\partial \Delta c}{\partial t} dt \\ v = \int \frac{\partial \Delta c}{\partial t} dt \end{matrix}$$

$$e^{-st} \int_0^{\infty} \frac{\partial \Delta c}{\partial t} dt - \int_0^{\infty} \left[\int_0^{\infty} \frac{\partial \Delta c}{\partial t} dt \right] - se^{-st} dt = \begin{matrix} \int_0^{\infty} [e^{-st} \Delta c] + s \int_0^{\infty} e^{-st} \Delta c \\ (e^{-s(\infty)} \Delta c) - (e^{-s(0)} \Delta c) + s \int_0^{\infty} e^{-st} \Delta c \end{matrix}$$

$$- \Delta c(x, 0) + s \Delta \bar{c}(x, s) \quad (13)$$

Aplicándole la Transformada de Laplace al término de la derecha de la ecuación (12)

$$\int_0^{\infty} e^{-st} f(x) dt$$

$$f_2(x) = D \partial^2 \frac{\Delta c(x, t)}{\partial x^2} dt$$

$$D \frac{d^2 \Delta \bar{c}(x, s)}{dx^2} \quad (14)$$

Igualando (13) y (14)

$$-\Delta c(x, 0) + s \Delta \bar{c}(x, s) = D \frac{d^2 \Delta \bar{c}(x, s)}{dx^2}$$

Aplicando la primera condición inicial, esto es, cuando se inicia con la perturbación en el sistema a un $t=0$: $\Delta c(x, 0) = 0$; por lo tanto la ec anterior se reduce a

$$s \Delta \bar{c}(x, s) = D \frac{d^2 \Delta \bar{c}(x, s)}{dx^2}$$

La solución general a esta ecuación diferencial es del tipo

$$\Delta c(x, s) = A \exp\left[\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} x\right] + B \exp\left[-\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} x\right] \quad (15)$$

Donde A y B son constantes que deben ser evaluadas a partir de las condiciones de frontera

Por otro lado si sustituimos (6) y (8) en (2)

$$\Delta J(x, t) - J(x) = -D \left[\frac{\partial \Delta c(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial c(x)}{\partial x} \right] \quad (16)$$

Pero para $t=0$ la ec. (2) sigue siendo válida, y se expresa como:

$$\partial J(x) = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (17)$$

Sustituyendo (17) en (16) tenemos:

$$\Delta J(x,t) - \cancel{D \frac{\partial c(x)}{\partial x}} = -D \frac{\partial \Delta c(x,t)}{\partial x} - \cancel{D \frac{\partial c(x)}{\partial x}}$$

$$\Delta J(x,t) = -D \frac{\partial \Delta c(x,t)}{\partial x}$$

La solución general para esta ecuación diferencial es del tipo:

$$\Delta J(x,s) = -D \frac{d}{dx} \left[A \exp \left[\left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right] + B \exp \left[- \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right] \right] \quad (18)$$

Donde A y B son constantes que deben ser evaluadas a partir de las condiciones de frontera

Si derivamos (18) con respecto a x y factorizamos el término $\left(\frac{s}{D} \right)^{1/2}$ tenemos

$$\Delta J(x,0) = -D \left[\left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} A \exp \left\{ \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right\} - \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} B \exp \left\{ - \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right\} \right]$$

$$\Delta J(x,0) = -D \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} \left[A \exp \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} x - B \exp \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right] \quad (19)$$

Expresando $\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}$ como q en las ecuaciones (15) y (19)

$$\Delta J(x, s) = (-Dq)[A \exp(qx) - B \exp(-qx)] \quad (20)$$

$$\Delta \bar{c}(x, s) = A \exp(qx) + B \exp(-qx) \quad (21)$$

Expresando (20) y (21) en términos de matrices para la solución de las constantes y así obtener la función de transferencia:

Considerar que $x = (l-x)$

$$\begin{bmatrix} \Delta \bar{c}(x, s) \\ \Delta J(x, s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(q(l-x)) & \exp(-q(l-x)) \\ Dq \exp(q(l-x)) & -D \exp(-q(l-x)) \end{bmatrix} \quad (22)$$

Si desarrollamos la matriz 22 y aplicamos las condiciones iniciales siguientes

Entrada ($x=0$) Salida ($x=l$)

Tenemos la siguiente expresión para la matriz (22)

Para $x=0$

$$\begin{bmatrix} \Delta \bar{c}(0, s) \\ \Delta J(0, s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(ql) & \exp(-ql) \\ Dq \exp(ql) & -D \exp(-ql) \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} \quad (23)$$

Para $x=l$

$$\begin{bmatrix} \Delta \bar{c}(l, s) \\ \Delta J(l, s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(q(l-l)) & \exp(-q(l-l)) \\ Dq \exp(q(l-l)) & -D \exp(-q(l-l)) \end{bmatrix} \quad (24)$$

$$\begin{bmatrix} \Delta \bar{c}(l, s) \\ \Delta J(l, s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ Dq & -Dq \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} \quad (25)$$

Despejando $\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}$ de la ecuación (25) y utilizando el fundamento de la matriz translación o matriz inversa tenemos:

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1/Dq \\ 1 & 1/-Dq \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \Delta\bar{c}(l, s) \\ \Delta J(l, s) \end{bmatrix} \quad (26)$$

Sustituyendo $\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}$ en (23)

$$\begin{bmatrix} \Delta\bar{c}(0, s) \\ \Delta J(0, s) \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \exp(ql) & \exp(-ql) \\ Dq \exp(ql) & -Dq \exp(-ql) \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} 1 & 1/Dq \\ 1 & 1/-Dq \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \Delta\bar{c}(l, s) \\ \Delta J(l, s) \end{bmatrix} \quad (27)$$

Realizando la multiplicación de matrices

$$\begin{bmatrix} \Delta\bar{c}(0, l) \\ \Delta J(0, l) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\exp(ql) + \exp(-ql)}{2} & \frac{1}{Dq} \left[\frac{\exp(ql) - \exp(-ql)}{2} \right] \\ Dq \left[\frac{\exp(ql) - \exp(-ql)}{2} \right] & \frac{\exp(ql) + \exp(-ql)}{2} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \Delta\bar{c}(l, s) \\ \Delta J(l, s) \end{bmatrix} \quad (28)$$

Utilizando las siguientes identidades trigonométricas hiperbólicas:

$$\operatorname{senhx} = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad \operatorname{cosh} x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

donde $x = (ql)$, en este caso.

A partir de las identidades anteriores se obtiene de (28) la siguiente matriz:

$$\begin{bmatrix} \Delta\bar{c}(0, s) \\ \Delta J(0, s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \operatorname{cosh}(ql) & \frac{\operatorname{senh}(ql)}{Dq} \\ Dq \operatorname{senh}(ql) & \operatorname{cosh}(ql) \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} \Delta\bar{c}(l, s) \\ \Delta J(l, s) \end{bmatrix} \quad (29)$$

A partir de esta matriz podemos encontrar dos ecuaciones que relacionen la concentración en la entrada con la concentración en salida al igual que la relación de Flux:

$$\Delta\bar{c}(0, s) = \cosh(ql)\Delta\bar{c}(l, s) + \left(\frac{\sinh(ql)}{Dq} \right) (\Delta J(l, s))$$

$$\Delta J(0, s) = Dq \sinh(ql)\Delta\bar{c}(l, s) + \cosh(ql)(\Delta J(l, s)) \quad (30)$$

Se observa; como se mencionó anteriormente que la ecuación del flux (segunda ecuación) se asemeja a lo que se está buscando; relacionar el flux de salida con el flux de entrada ya que este flux está relacionado con la corriente.

La función de transferencia que buscamos es:

$$H_J(s) = \frac{\Delta J(l, s)}{\Delta J(0, s)}$$

para obtener esta relación a partir de la ecuación (30) se considera $\Delta\bar{c}(l, s) = 0$

$$\Delta J(0, s) = \cosh(ql)(\Delta J(l, s))$$

$$\frac{\Delta J(0, s)}{\Delta J(l, s)} = \cosh(ql)$$

invirtiendo esta última ecuación para obtener la deseada

$$\frac{\Delta J(l, s)}{\Delta J(0, s)} = \frac{1}{\cosh(ql)}$$

haciendo el cambio al dominio de la frecuencia tenemos:

$$s = iw \quad \text{y} \quad v = ql = L\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}$$

$$H_J(s) = \frac{1}{\cosh(v)}$$

donde:

$$v = L\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2} = L\left(\frac{iw}{D}\right)^{1/2} \quad \therefore$$

$$H_J(w) = \frac{1}{\cosh\left[L\left(\frac{iw}{D}\right)^{1/2}\right]}$$

FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA PARA LA PERMEACIÓN MODULADA

ANEXO VII

Funciones Trigonométricas Hiperbólicas

$$\operatorname{senhx} = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\operatorname{cosh} x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\operatorname{tanh} x = \frac{\operatorname{senhx}}{\operatorname{cosh} x}$$

$$\operatorname{coth} x = \frac{\operatorname{cosh} x}{\operatorname{senhx}}$$

$$\operatorname{sech} x = \frac{1}{\operatorname{cosh} x}$$

$$\operatorname{csc} hx = \frac{1}{\operatorname{senhx}}$$

Transformadas de Laplace

$$\bar{v}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} v(t) dt$$

	$\bar{v}(p)$	$v(t)$
1.	$\frac{1}{p}$	1
2.	$\frac{1}{p^{v+1}}, v > -1$	$\frac{t^v}{\Gamma(v+1)}$
3.	$\frac{1}{p + \alpha}$	$e^{-\alpha t}$
4.	$\frac{w}{p^2 + w^2}$	$\sin wt$

5. $\frac{p}{p^2 + w^2}$ $\cos wt$
6. e^{-qx} $\frac{x}{2\sqrt{(\pi Dt^3)}} e^{-x^2/4Dt}$
7. $\frac{e^{-qx}}{q}$ $\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} e^{-x^2/4Dt}$
8. $\frac{e^{-qx}}{p}$ $\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
9. $\frac{e^{-qx}}{pq}$ $2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} e^{-x^2/4Dt} - x \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(Dt)}}$
10. $\frac{e^{-qx}}{p^2}$ $\left(t + \frac{x^2}{2D}\right) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(Dt)}} - x \left(\frac{t}{\pi D}\right)^{1/2} e^{-x^2/4Dt}$
-

Donde:

$q = \sqrt{(p/D)}$, D , x y h son siempre positivos

REFERENCIAS

1. MARIA TERESA CORTÉS M, PABLO ORTIZ H, “Corrosión”
Hipótesis/Apuntes Científicos Uniandinos No. 4, Dic 2004 p.14-18
2. “Materiales en la tecnología del hidrógeno”, laboratorio energético el
hidrógeno, energía sostenible.net
3. BENBACHIR, A. SRHIRI, K. BENCHEKROUN, A. ELKHOLY, and F.
DABOSI, “ Study on the Inhibition of Hydrogen Penetration in Iron” p. 127
4. J.A GONZALEZ FERNADEZ, “ Control de la corrosión: Estudio y medida
por técnicas electroquímicas” Consejo superior de investigaciones
científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1989.
5. PAUL F. BUCKLEY, JEFFERY A FAGAN, and PETER CA CERRAZÓN
“Anaysis of Hydrogen Trapping in Palladium by Modulated Permeation
Spectroscopy”, Journal of The Electrochemical Society, June 2, 2000 p.
3456.
6. NORMA G-148-97 EVALUATION OF HYDROGEN UPTAKE,
PREMEATION, AND TRANSPORT IN METALS BY AN
ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE
7. C. DAGBERT, M. JEROME, “Transfert de L’hydrogene dans les metaux:
Absorption, Diffusion, Desorption; Influence des conditions superficielles”
Laboratoire C.F.H. Ecole Centrale des Arts et Manufactures, France.
8. J. CRANK , “The mathematics of diffusion”, second edition, chapter 2

REFERENCIAS

9. C. MONTELLA, " Review and theoretical analysis of ac-av methods for the investigation of hydrogen insertion. I. Diffusion formalism", Journal of Electroanalytical Chemistry, 2 October, 1998 p. 73-87
10. BASIL H. VASSOS, GALEN W. EWING, "Electroquímica Analítica" primera edición, 1987 ed. Limusa.
11. GABRIELLI C, GRAND P.P., LASIA A., PERROT H. (2002) Investigation of hydrogen insertion in palladium using permeation transfer function techniques. Electrochimica Acta, 47, 121-131.
12. HERBERT H. UHLIG "Corrosión y control de la corrosión" primera edición 1979 ed. Urmo, S. A de ediciones.
13. JOSÉ R. GALVELE "Corrosión" serie de química # 21, 1979 ed. Eva V. Chesneau.
14. PAUL F. BUCKLEY, JEFFREY A. FAGAN AND PETER C. SEARSON "Analysis of hydrogen trapping in palladium by Modulated Permeation Spectroscopy" Journal of The Electrochemical Society, June 2, 2000, vol 147 (9) p 3456-3459.
15. R.M. CARRANZA, P. BRUZZONI, J.R. COLLET LACOSTE, E.A. CRESPO "Hydrogen diffusion in α -iron studied using an electrochemical permeation transfer function" Electrochimica Acta, April 20 1998, vol 44 p. 2693-2704.
16. M.A.V Devanathan, Z. Stachurski, Proc. R. Soc. Lond., Ser. A 270 (1962) 90.

REFERENCIAS

17. C. MONTELLA, “ Review and theoretical analysis of ac-av methods for the investigation of hydrogen insertion. II. Entry side impedance, transfer function and transfer impedance formalism”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 12 November, 1998.

18. C. MONTELLA, “ Review and theoretical analysis of ac-av methods for the investigation of hydrogen insertion. I. Comparison of entry side impedance, transfer function and transfer impedance methods”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 12 November, 1999.

19. DONALD R. ASKELAND, “Ciencia e Ingenieria de los materiales” ed. International Thomson, 3ra. edición, pag. 320-322.