

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



“DETERMINACIÓN DE LA PERMEACIÓN DEL HIDRÓGENO EN ACEROS A TRAVÉS DE UNA CELDA DE DEVANATHAN”

Por:

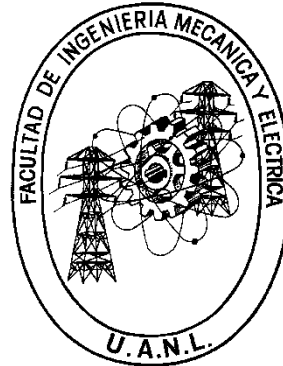
ING. MARÍA FERNANDA SALINAS MORTERA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AUTOMOTRIZ**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

OCTUBRE 2022

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



“DETERMINACIÓN DE LA PERMEACIÓN DEL HIDRÓGENO EN ACEROS A TRAVÉS DE UNA CELDA DE DEVANATHAN”

Por:
ING. MARÍA FERNANDA SALINAS MORTERA

EN OPCIÓN AL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AUTOMOTRIZ

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

OCTUBRE 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Determinación de la permeación del hidrógeno en aceros a través de una celda de Devanathan”, realizada por la estudiante María Fernanda Salinas Mortera, con número de matrícula 1519924, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría En Ciencias De La Ingeniería Automotriz.

El Comité de Evaluación de Tesis

DRA. SUGEHEIDY YANETH CARRAZA BERNAL
Director

DRA. THELMA ELIZABETH SERRANO QUEZADA
Co-director

DR. RAFAEL DAVID MERCADO SOLIS
Revisor

DRA. FLOR ESTHELA PALOMAR PEREZ
Revisor

DRA. ADRIANA SALAS ZAMARRIPA
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 554502

Acta Núm. 4089

Ciudad Universitaria, a 4 Octubre 2022

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo económico con número de beca: 763056 que se me otorgo durante los dos años de estudio.

Al cuerpo académico de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Automotriz, que durante mis estudios me brindaron todo el apoyo y los conocimientos necesarios para mi formación profesional en el posgrado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por formarme con sus valores y enseñanzas.

A la empresa Ternium por su confianza en brindarme el proyecto y los recursos necesarios para que este proyecto se llevara a cabo.

A la Dra. Sugeheidy Yaneth Carranza Bernal por su asesoría y amplios conocimientos, por todo su apoyo incondicional que me ofreció, por todo su tiempo que me dedico, por su confianza, por su paciencia, por sus múltiples sugerencias y enseñanzas durante mi desarrollo, por siempre ayudándome a mejorar como estudiante. Mis profundos agradecimientos a una gran mentora.

A la Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada y a la Dra. María Fernanda Renata Betancourt por sus todas sus enseñanzas y su gran apoyo en la parte del análisis electroquímico y ayudarme en la realización de los experimentos y por prestarnos el laboratorio y sus equipos, sin su ayuda no hubiera sido posible la finalización del proyecto mis más grandes agradecimientos.

A la Dra. Flor Esthela Palomar Pérez por sus enseñanzas, sus sugerencias y todo su apoyo al momento de la realización del protocolo y por su tiempo dedicado a la revisión de la presente Tesis.

A la Dra. Adriana Salas Zamarripa que hizo posible mi admisión y estancia en el posgrado y por todo su apoyo durante la finalización de mi estancia en la maestría y por su tiempo dedicado a la revisión de la presente Tesis.

Al Dr. Rafael David Mercado Solís por estar presente en el desarrollo del proyecto.

A todo el equipo de Ternium que estuvo involucrado y me apoyo en ayudarme a conseguir materiales para las experimentaciones en especial a: Al Dr. Omar García Rincón por facilitarme las láminas de acero correctas para experimentación. Vanessa Noemi Hernández y Juan Carlos Chávez por su material que ayudo a poner a prueba la celda.

A José Luis Aceval Dávila por tomarse su tiempo en leer y corregir ideas de la tesis.

DEDICATORIA

A mis padres

Fernando y Astrea Marina

Por ser el tesoro más valioso que Dios me entregó, por darme siempre lo mejor de ellos, por ser un ejemplo de perseverancia y lucha por salir adelante y por enseñarme que ni el cielo es un límite.

A mi hermana

Astrea Isabel

Por estar conmigo en todo momento, por ofrecerme todo su apoyo, por todos tus consejos y por todas sus motivaciones conforme vamos madurando en la vida y por brindándome ese empujoncito de valor que se ocupa a veces.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	ii
DEDICATORIA	iv
RESUMEN	vii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Aceros	2
1.2.1 Clasificación de los Aceros Avanzados de Alta Resistencia	3
1.3 Corrosión.....	7
1.3.1 Clasificación de la corrosión según su morfología.....	10
1.3.2 Corrosión termodinámica	10
1.3.2.1 Energía libre de Gibbs.....	11
1.4 Fragilización por hidrógeno (FPH)	12
1.4.1 Proceso del fenómeno de fragilización	14
1.4.2 Efectos que produce la fragilización por hidrógeno en el material	14
1.4.3 Difusión del hidrógeno a través del acero.....	15
1.5 Celda electroquímica	18
1.5.1 Potencial de corrosión	20
1.5.1.1 Potencial de corrosión por técnica potenciostato	20
1.5.1.2 Técnica de polarización	21
1.6 Difusión de hidrógeno	21
1.6.1 Coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}).....	23
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	26
2.2 Planteamiento del problema.	39
2.3 Hipótesis	40
2.4 Objetivos	40

2.4.1	Objetivo general	40
2.4.2	Objetivos específicos	40
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....		41
3.1	Diseño de la celda Devanathan	41
3.2	Obtención del método de permeación y difusión de hidrógeno	42
3.3	Preparación de los materiales	42
3.4	Montaje del equipo	46
3.5	Técnica electroquímica	49
3.6	Estudio por cronoamperometrías	50
3.6.1	Obtención del OCP y estabilización del sistema	50
3.6.2	Técnica de difusión y permeación de hidrógeno	51
3.7	Metodología de trabajo	52
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES		54
4.1	Diseño y manufactura de la celda	54
4.1.2	Diseño de las celdas.....	54
4.1.2	Manufactura de las celdas.....	57
4.2	Análisis electroquímico por medio de técnica de cronoamperometría.	59
4.2.1	Obtención del Potencial de Circuito Abierto	59
4.2.2	Estabilización del sistema.....	60
4.2.3	Permeación de hidrógeno.....	61
4.2.4	Obtención de valores de difusión de hidrógeno.	63
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		66
5.1	Conclusiones	66
5.2	Recomendaciones	66
LISTA DE SÍMBOLOS		68
INDICE DE FIGURAS		70
INDICE DE TABLAS.....		73
REFERENCIAS.....		74

RESUMEN

El hidrógeno está presente en los materiales metálicos ya que este elemento se absorbe en ellos y afecta de una manera no favorable sus propiedades mecánicas, este fenómeno es conocido como permeación de hidrógeno y se asocia con el proceso de corrosión.

La importancia del trabajo es el conocimiento de la difusión y permeación de hidrógeno en donde se pueda detallar el proceso de poner a prueba la doble celda electroquímica. La técnica que se estará empleando fue propuesta por Devanathan y Stachurski en 1962. El presente trabajo mostrará metodología en cómo se llevó a cabo la experimentación de permeación de hidrógeno, como también los resultados que se obtuvieron utilizando un acero DP590.

Con base a los datos obtenidos se demostró que hubo permeación de hidrógeno en el acero DP590.

Se realizó una curva de permeación normalizada realizando cálculos en donde consiste en la determinación de un tiempo requerido para lograr alcanzar fracciones específicas de densidad de corriente.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 *Introducción*

Dentro de la industria automotriz se ha buscado de manera perseverante perfeccionar la eficiencia del automóvil, donde el tema de corrosión siempre ha estado presente en todas sus investigaciones por mencionar algunos aspectos como: medidas de prevención y poder controlar la corrosión, finalmente todos los componentes de acero dentro de un automóvil llegan a corroerse. La corrosión dentro de los aceros del automóvil no llega a tener un efecto inmediato, pero si afecta su resistencia y físicamente su apariencia. Para un mejor entendimiento del tema de corrosión, es sumamente importante llegar a identificar los tipos de corrosión y sus mecanismos, en este trabajo de investigación se estará estudiando el fenómeno de fragilización por hidrógeno (FPH) enfocado en aceros utilizados dentro de la industria automotriz.

Los aceros en los que nos enfocaremos son los aceros avanzados de alta resistencia utilizados dentro del sector automotriz, ayudan a reducir la masa de los automóviles disminuyendo las emisiones de carbono como también el rendimiento de su estructura, la aplicación de estos aceros son muy útiles para la elaboración de vigas de impacto en las puertas, parachoques, paneles de balancines muy ligeros y de alta resistencia y vigas transversales cuyo diseño es para evitar la intrusión en el compartimiento de pasajeros [1].

1.2 Aceros

Los aceros son parte importante dentro de la industria automotriz, han sido clasificados de diversas maneras. A continuación, se mencionará brevemente cada una de las clasificaciones siendo la primera por designación metalúrgica.

- Aceros de baja resistencia.

Estos aceros se clasifican por tener un contenido bajo de carbono menores de 0.010% libre de intersticiales y aceros suaves.

- Aceros convencionales de alta resistencia.

Se clasifican por tener un contenido alto de carbono, carbono manganeso, son endurecidos por tratamientos térmicos (envejecimiento-horneado BH Bake Hardenable) isotrópicos, poseen una alta resistencia y una baja aleación HSLA (High Strength Low Alloys steels).

- Aceros avanzados de alta resistencia AHSS.

Destacan por tener una resistencia alta además de ser aceros multifáse ya que contienen ferrita, martensita, bainita y/o austenita retenida en perfectas cantidades para llegar a tener propiedades mecánicas únicas.

En la Figura 1 se muestra un esquema donde los aceros AHSS se presentan de color rojo, seguido los aceros de alta resistencia de color azul y aceros de baja resistencia color verde [2,3].

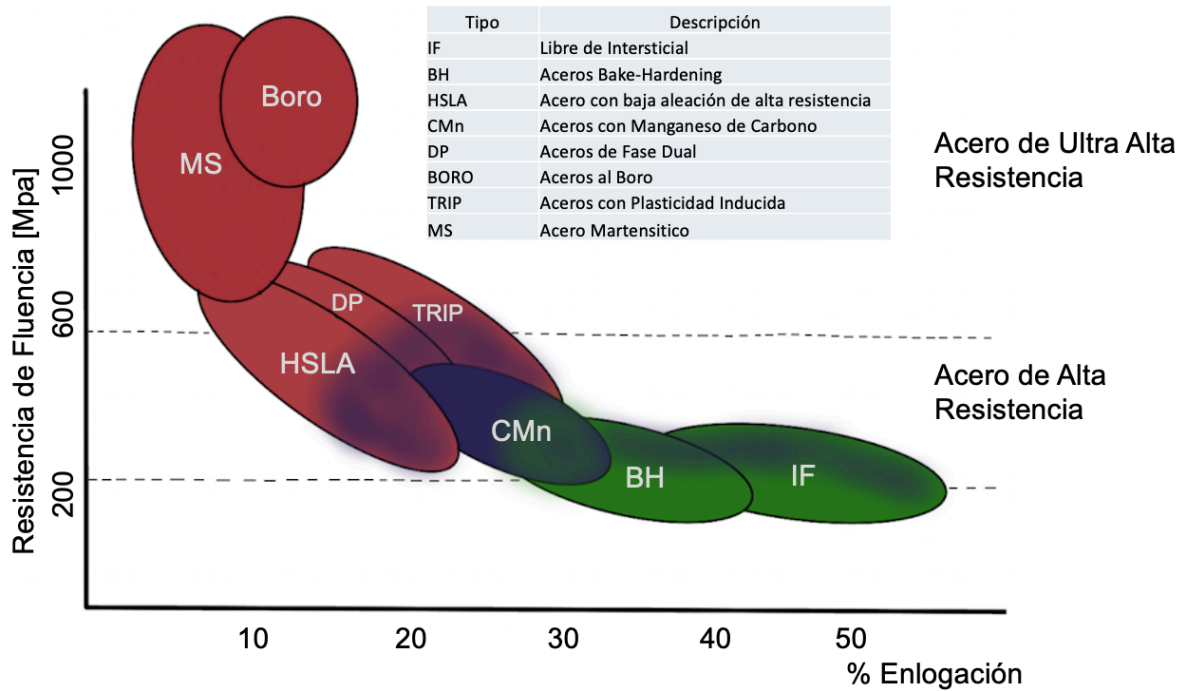


Figura 1. Esquema de burbujas donde se observa las distintas familias de aceros utilizados dentro de la industria automotriz.

1.2.1 Clasificación de los Aceros Avanzados de Alta Resistencia

Los aceros avanzados de alta resistencia AHSS (Advanced High Strength Steels) poseen composiciones químicas seleccionadas cuidadosamente y contienen microestructuras multifásicas gracias a los procesos con lo que se llevan a cabo, donde se aplican diversos mecanismos para obtener una mejor formabilidad, resistencia, dureza y propiedades de fatiga para desempeñar los distintos requisitos que se requieren en las estructuras de carrocería de los automóviles. Estos aceros contienen ferrita, martensita, bainita y/o austenita en cantidades suficientes para tener propiedades mecánicas superiores a 550 MPa, poseen una alta capacidad de endurecimiento. Dentro de los AHSS se destacan:

- Aceros de Fase Dual (DP, Dual Phase steels).

- Aceros de plasticidad inducida por transformación (TRIP, Transformed Induced Plasticity steels).
- Aceros martensíticos.
- Aceros con Plasticidad Inducida por Maclado (TWIP, Twinning-Induced Plasticity Steels).

A continuación, se mencionará brevemente cada una de las clasificaciones de los aceros avanzados de alta resistencia.

Aceros de Fase Dual (DP)

Son aceros de alta resistencia, se caracterizan por tener una microestructura que incluye ferrita y martensita. Son producidos por un control de enfriamiento controlado desde su fase de austenita (productos laminados en caliente) o de dos fases: ferrita más austenita (productos laminados en frío y con recocido continuo y productos recubiertos por inmersión en caliente) transformando algo de austenita en ferrita mucho antes de su enfriamiento rápido que hace que transforme la austenita retenida en martensita.

Gracias a sus características técnicas, son una excelente opción dentro de la industria automotriz ya que tienen una alta tensión de fluencia, alta tensión a la rotura y poseen una alta deformación uniforme [4-6]. En la Figura 2 se observa la vista esquemática de una microestructura del acero DP, está formada por ferrita (color gris) con islas de martensita (color negro).

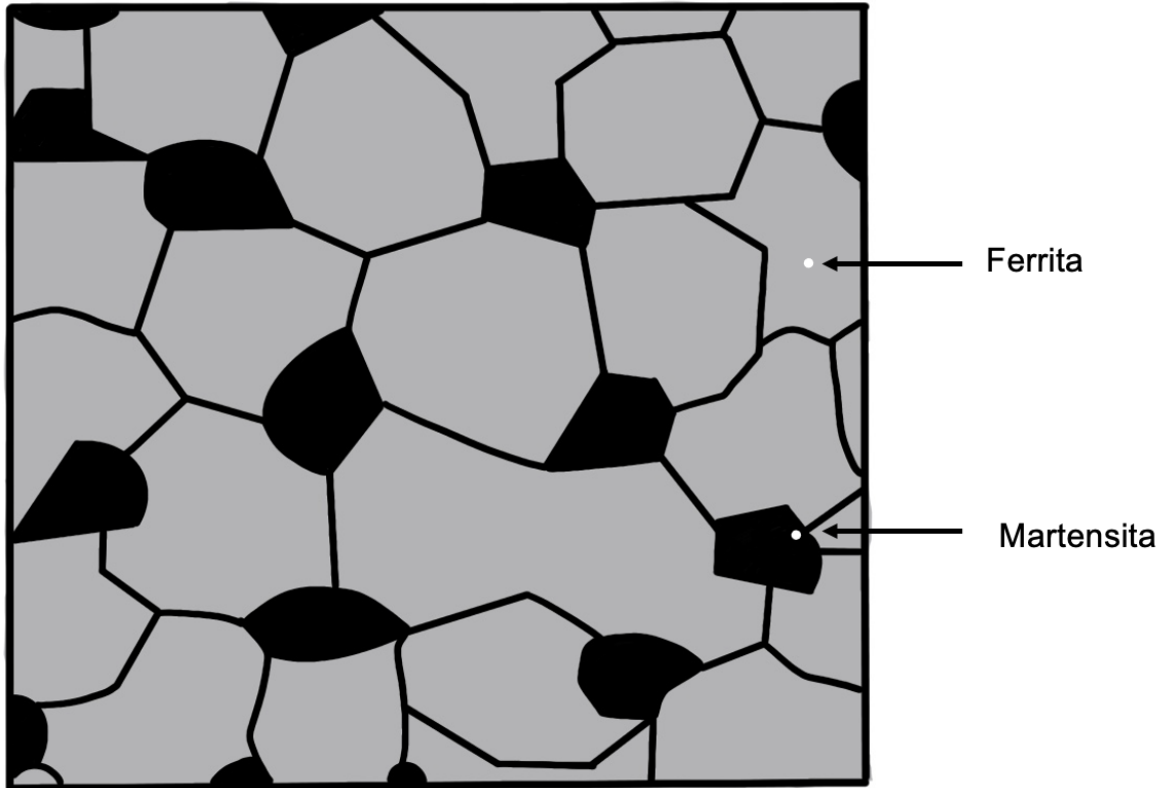


Figura 2. Microestructura esquemática de un acero de doble fase (DP).

Aceros de plasticidad inducida por transformación (TRIP)

Los aceros TRIP son fabricados a través de procesos de conformado, contienen austenita retenida con un mínimo de 5% integrada en una matriz ferrítica, esta se transforma en martensita debido al endurecimiento por trabajo mecánico, Además de tener austenita retenida, las fases como bainita y la martensita se encuentran presentes en cantidades variables. Se produce algo de bainita cuando hay una retención isotérmica a una temperatura intermedia [4-6]. En la Figura 3 se muestra la microestructura de manera esquemática de un acero TRIP.

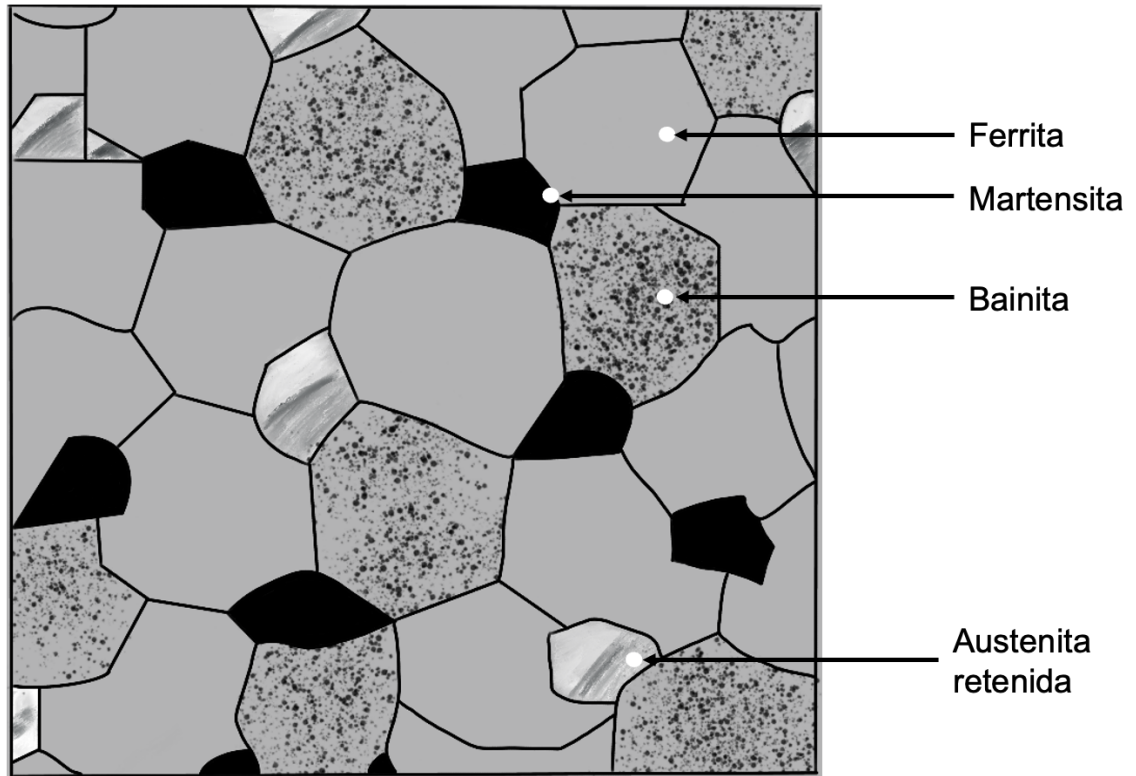


Figura 3. Microestructura esquemática de un acero TRIP.

Aceros martensíticos

Los aceros martensíticos poseen una microestructura en su mayoría martensítica con cantidades pequeñas de bainita y ferrita. Estos aceros poseen una resistencia alta, pero con una formabilidad baja, tienen una resistencia alrededor de 900 a 1800 MPa, es usado en partes del automóvil donde las deformaciones llegan a ser limitadas. Estos aceros al ser producidos su austenita se transforman en su mayoría por completo en martensita durante su enfriamiento, los aceros martensíticos se encuentran dentro del grupo de aceros multifásicos además presentan un nivel alto de resistencia a la tracción [4-6].

Aceros con Plasticidad Inducida por Maclado (TWIP, Twinning-Induced Plasticity Steels)

Los aceros TWIP se basan en su mecanismo potencial de obtener un equilibrio superior de resistencia a la tracción y elongación. Estos aceros contienen alto contenido en manganeso, son aceros completamente austeníticos a temperatura ambiente. Su principal modo de deformación es el maclaje dentro de los granos austeníticos, van produciendo un valor alto en coeficiente de endurecimiento por deformación debido a que la microestructura se va convirtiendo más fina, incrementando la resistencia del acero, en la Figura 4 se muestra una microestructura de un acero TWIP en estado de recocido. [4,5,7].

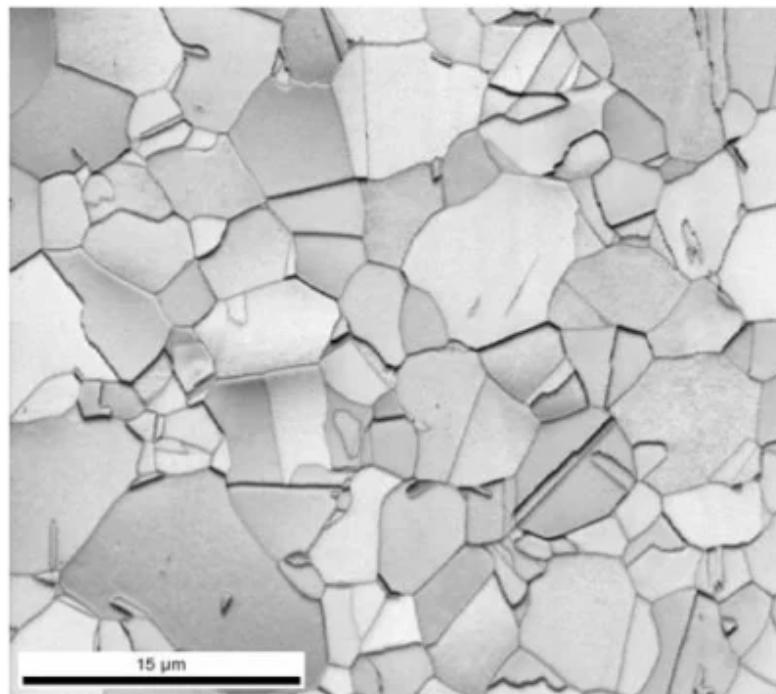


Figura 4. Microestructura de un acero TWIP [4].

1.3 Corrosión

La corrosión es uno de los problemas más comunes en los aceros, podemos definirla como una reacción electroquímica que afecta la composición e

integridad física del material, en donde el material pasa por un proceso de degradación debido a su interacción con el medio que lo rodea bajo ciertas condiciones determinadas [8].

La corrosión electroquímica o celda de corrosión ocurre en un medio acuoso, una de las formas más ordinarias para el ataque de los metales, en donde los átomos que se encuentran en el metal llegan a perder electrones, convirtiéndose en iones. Para que el proceso de corrosión se lleve a cabo tiene que estar presente una reacción de oxidación y reducción, las partes fundamentales son:

- **Ánodo:** corresponde a la reacción de oxidación también conocida como zona anódica donde se llegan a liberar electrones debido al paso del metal de manera de iones al electrolito.
- **Cátodo:** es la reacción de reducción también conocida como zona catódica, los electrones producidos en el ánodo se combinan con ciertos iones que se encuentran presentes en el electrolito.
- **Electrolito:** es una solución conductora en donde interaccionan el ánodo y el cátodo. Al producir una corriente eléctrica los iones metálicos van en dirección de la superficie del ánodo y se trasladan hacia el cátodo donde se aceptan los electrones.

Se requiere establecer un circuito eléctrico para llevar a cabo el intercambio de electrones por medio de una celda electroquímica como se muestra en la Figura 5 [8].

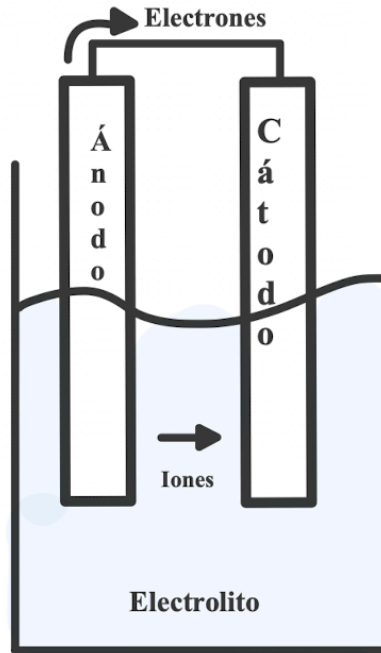


Figura 5. Diseño de una celda electroquímica simple.

Si el mineral es extraído mediante un proceso de metalurgia extractiva larga, la corrosión sucede como un proceso natural inverso, es decir, entre mayor sea el proceso de energía requerida para extraer y procesar los minerales, mayor será su tendencia en los materiales a corroerse, en la Figura 6 se muestra un esquema de este proceso [9].

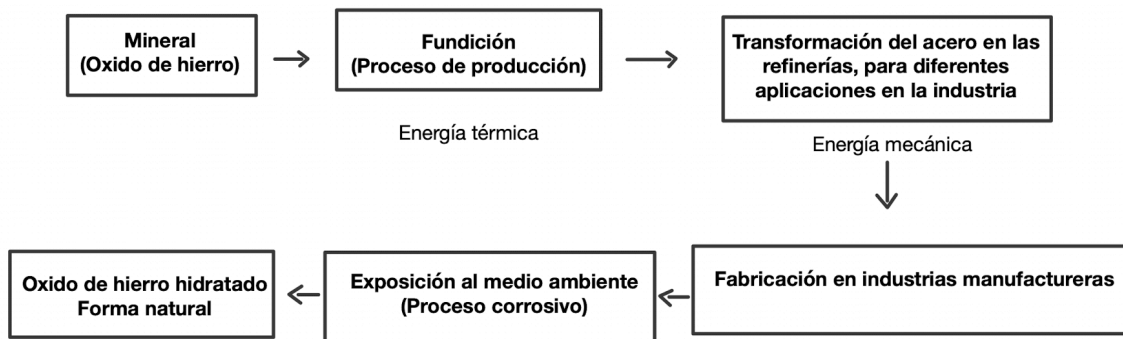


Figura 6. Corrosión, metalurgia extractiva.

1.3.1 Clasificación de la corrosión según su morfología

La clasificación de acuerdo con su morfología se encuentra en dos tipos: corrosión uniforme y corrosión localizada, este tipo de clasificación es útil para el estudio de los mecanismos de ataque sobre la superficie del metal [10].

Corrosión uniforme

Es el medio más común de la corrosión ya que presenta un ataque que se extiende en forma homogénea en el área superficial del metal, llega a ocurrir en los metales que están expuestos a condiciones agresivas.

Corrosión localizada

La corrosión localizada trata de ataques en zonas específicas de la superficie del metal, las cuales llegan a causar problemas que afectan el desempeño de los metales, dentro de la corrosión localizada se encuentran los siguientes [10].

- Corrosión por picadura
- Corrosión galvánica
- Corrosión por esfuerzo
- Corrosión hendidura
- Corrosión por erosión
- Corrosión intergranular
- Corrosión por cavitación

1.3.2 Corrosión termodinámica

La termodinámica puede llegar a predecir la velocidad de la corrosión, hay dos tipos de caminos presentes que hay que tomar en consideración la corrosión química y la corrosión electroquímica.

En la corrosión termodinámica se encuentra una reacción donde el metal sufre de una ionización, en este proceso, un átomo metálico pierde electrones y se queda únicamente con cargas positivas, representada de la siguiente manera [10].



Donde:

M: valencia n del metal

M^{+n} : número de electrones consumidos n

ne^{-} : número de electrones que se cedieron

1.3.2.1 *Energía libre de Gibbs*

Para el entendimiento del fenómeno de corrosión tenemos la termodinámica que es el estudio de los cambios de energía. En donde el cambio de energía libre (ΔG) cuya reacción electroquímica se da por:

$$\Delta G = nFE \quad \text{Reacción catódica} \quad (2)$$

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Reacción anódica} \quad (3)$$

Encontramos que, n es el intercambio del número de electrones que se encuentra en la reacción, F es la constante de Faraday y por último E es la diferencia de potencial o fuerza impulsora para llevar a cabo la reacción química. Si $\Delta G = 0$ la reacción se encuentra en un estado de equilibrio, si $\Delta G < 0$ la reacción en que se encuentra tiende a ser espontánea, si $\Delta G > 0$ la reacción en que se encuentra será espontánea [11].

1.4 *Fragilización por hidrógeno (FPH)*

La manifestación de la fragilización por hidrógeno (FPH) llega a estar presente en los materiales ya que experimentan un deterioro de propiedades mecánicas, esto se debe al ingreso del hidrógeno en la estructura cristalina por diferentes medios como son:

- Soldadura
- Fundición
- Tratamientos térmicos
- Limpieza química de superficies
- Reacciones electroquímicas

La fragilización por hidrógeno produce el crecimiento de grietas subcríticas, cuando el ion hidrógeno se acumula en los límites de grano o en alguna vacancia de la red cristalina, facilitando el crecimiento de las grietas y en general este fenómeno tiene presencia en materiales metálicos, como en aceros al carbono, aleaciones Fe-Cr martensíticos, ferríticos y austeníticos [11].

Hay que tener en cuenta que la fragilización por hidrógeno está presente en tensiones internas como externas y residuales, prácticamente en cualquier medio en donde esté presente un ambiente hidrogenado, la Figura 7 ilustra como se produce la fragilización por hidrógeno en una serie de condiciones [12].

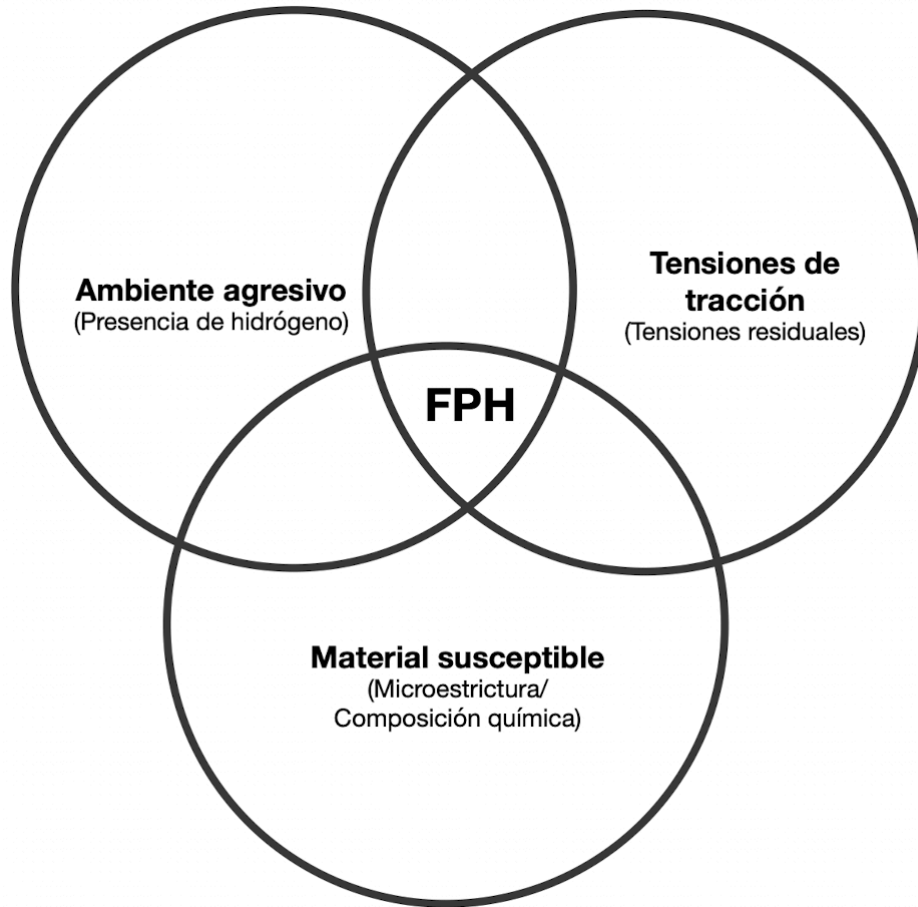


Figura 7. Esquema de las condiciones para producir la fragilización por hidrógeno.

La microestructura es uno de los factores que está ligado a la fragilización por hidrógeno, ya que participa en el transporte del hidrógeno a lo largo de toda la estructura cristalina, es decir, pasa por un proceso de difusión, absorción y acumulación [13]. Las fases que llegan a sufrir fragilización por hidrógeno son las más duras, la Figura 8 muestra un esquema de mayor a menor de las microestructuras [14].

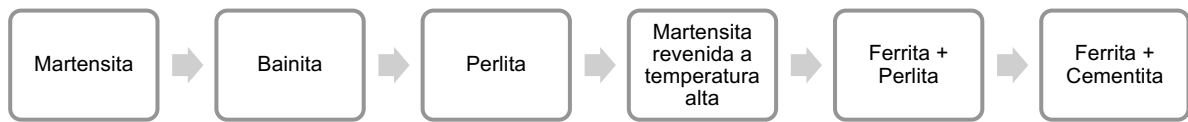


Figura 8. Esquema de las microestructuras ordenadas de mayor a menor que presentan fragilización por hidrógeno [14].

1.4.1 Proceso del fenómeno de fragilización

Para que ocurra este fenómeno debe existir hidrógeno dentro del material. Los átomos de hidrógeno son absorbidos dentro de la red cristalina de manera superficial y atómica. El fallo por fragilización de hidrógeno inicia cuando se alcanza una concentración de hidrógeno crítica en lugares posibles de formación de grietas, esta concentración depende de diversos factores, tales como: el tipo de microestructura, localización de la estructura cristalina, entre otros. Los átomos de hidrógeno al estar presentes en el material ocasionan importantes pérdidas en las propiedades mecánicas del material afectado, mientras que cuanto mayor sea la concentración de hidrógeno en el material, mayor será la tensión para fragilizar o viceversa [15, 16].

1.4.2 Efectos que produce la fragilización por hidrógeno en el material

Dentro de las causas que encontramos en la fragilización por hidrógeno en los materiales son: a la fractura en consecuencia provoca el crecimiento de grietas por fatiga [16, 17]. Las roturas que son provocadas por la fragilización por hidrógeno como se observa en la Figura 9, llegan a estar asociadas por diferentes tipos de mecanismos de rotura, se hacen frágiles de manera intergranular, de

manera dúctil, micro huecos o desgarro plástico, todo esto varía en función de la microestructura y del ambiente en el que está presente el material [17].

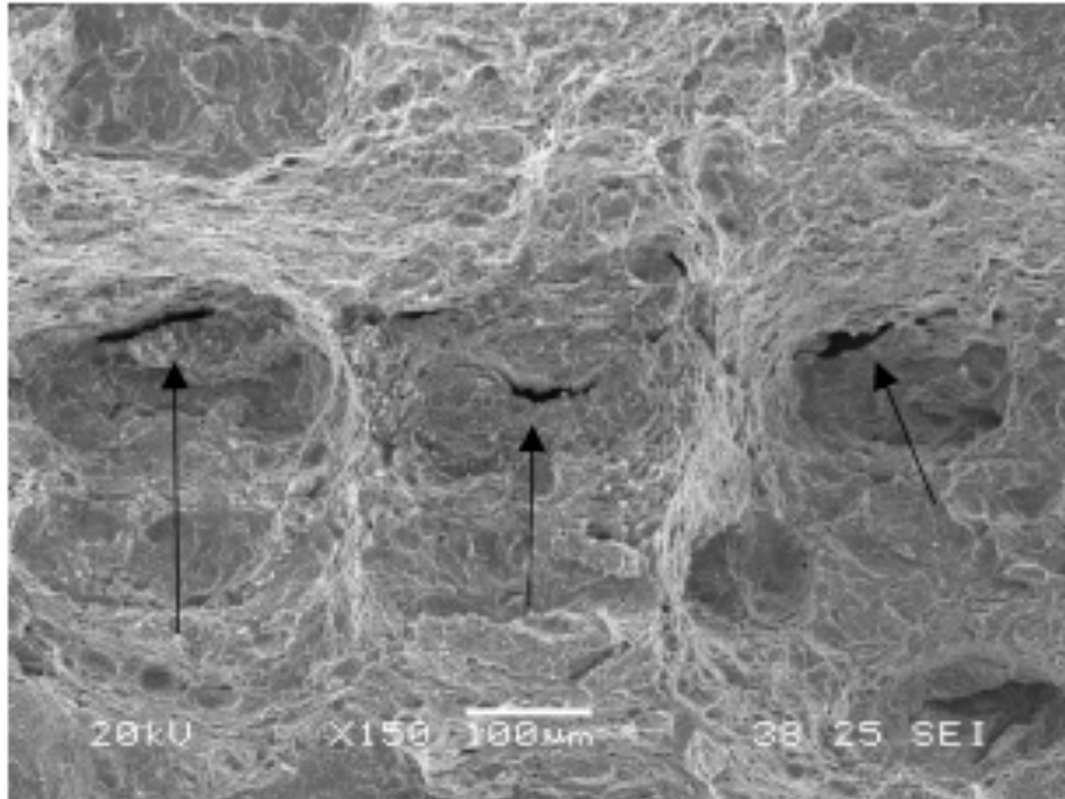


Figura 9. Microestructura de un acero con aparición de roturas después de ser sometido en un ambiente hidrogenado [17].

1.4.3 Difusión del hidrógeno a través del acero

La FPH se lleva a cabo por dos mecanismos de transporte:

Condición interna: cuando el hidrógeno se introduce en el acero, en un proceso de electrólisis, como se observa en la Figura 10.

Condiciones externas: cuando el acero está en presencia en una atmósfera rica en hidrógeno [18].

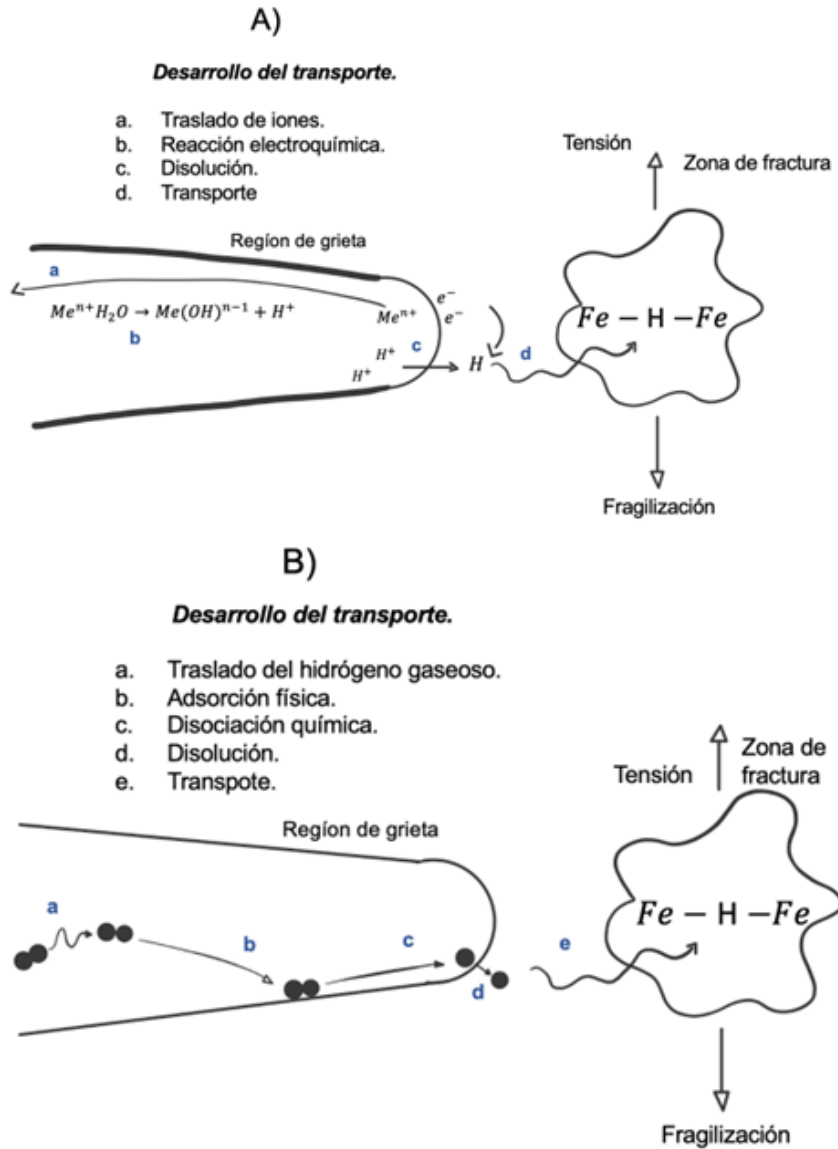


Figura 10. Desarrollo de entrada del hidrógeno en la estructura de un acero cuando el hidrógeno proviene de una A) disolución acuosa e B) hidrógeno gaseoso [18].

El ingreso del hidrógeno en el acero sucede en una serie de procesos complejos ya que depende de diversos factores [16], como se muestra en la Figura 11.

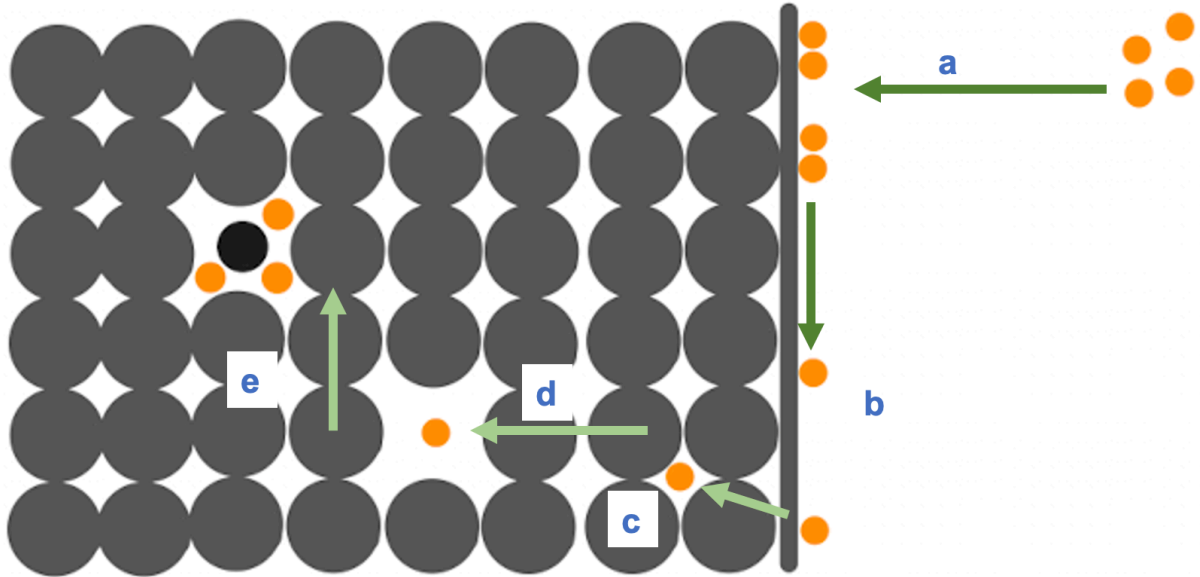


Figura 11. Secuencia del proceso de fragilización por hidrógeno.

- a. El proceso es llevado a cabo de una manera instantánea en donde el hidrógeno molecular (H_2) se une al metal de manera superficial, mediante fuerzas de Van der Waals, creando una capa de hidrógeno adsorbido.
- b. La disociación del H_2 a un átomo.
- c. Se lleva a cabo una interacción de sólido/gas. En este proceso se realiza una incorporación de átomos hidrógeno hacia la estructura cristalina del metal donde se crean concentraciones diferentes entre el interior del metal y la superficie, originando condiciones de difusión en un estado sólido.
- d. Los átomos de hidrógeno se transportan al lugar de la fragilización produciendo agrietamientos.
- e. El movimiento de las dislocaciones dentro de la zona plástica ayuda a crear una difusión más rápida [16].

1.5 Celda electroquímica

Una celda electroquímica es un dispositivo que consta de conductores conocidos como electrodos: el ánodo (electrodo positivo) y el cátodo (electrodo negativo) estos electrodos se encuentran sumergidos en un electrolito que es una sustancia que produce iones, juntos crean electricidad por la interacción química que existe dentro de la celda. En la celda electroquímica el cátodo es el electrodo en el cual se produce la reducción y el ánodo es el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación. Las celdas electroquímicas son utilizadas para transformar energía química en eléctrica y energía eléctrica en química. Existen tres formas en cómo se da la conducción eléctrica en una celda electroquímica:

1. Los electrodos provocan una corriente eléctrica en los electrones que hacen que se muevan desde el ánodo al cátodo.
2. En la solución existe una corriente de flujo, donde se crea una migración de cationes y aniones. Para los cationes empiezan del ánodo hacia el cátodo y para los aniones van desde del cátodo hacia el ánodo.
3. Para ambos electrodos en su superficie se crea una conducción de oxido/reducción.

Clasificación de las celdas electroquímicas:

- Celdas galvánicas: son usadas para producir energía eléctrica, como se muestra en la Figura 12, inciso a.
- Celdas electrolíticas: son las que su electricidad es consumida por una fuente externa, como se muestra en la Figura 12, inciso b.

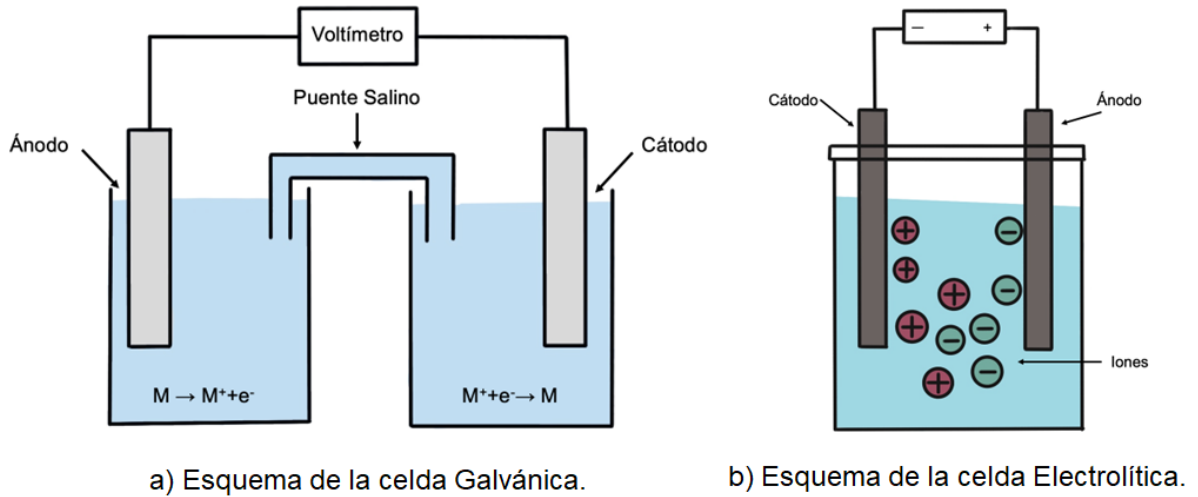


Figura 12. Esquema de las celdas Electroquímicas.

La ubicación de los electrodos es muy importante, el electrodo de trabajo y electrodo auxiliar su posición se determina por tres causas:

1. La necesidad del electrodo de trabajo de poder establecer un campo eléctrico equilibrado
2. La celda debe de tener una resistencia que debe permanecer baja. Una resistencia baja para la celda asegura que la caída de voltaje no superará la capacidad del circuito controlado.
3. Evita la contaminación en el electrolito por causa de la reacción del electrodo auxiliar.

Una celda electroquímica está compuesta de diferentes tipos de electrodos:

- Electrodo de trabajo (ET): Es la muestra del material a analizar.
- Electrodo de referencia (ER): Se utiliza para medir el potencial del electrodo de trabajo, debe de poseer un potencial establemente grande para que ninguna corriente fluya a través del ER, una de sus características es que no es un electrodo polarizable, otra característica es que es un electrodo con un potencial que no se altera por los cambios de interfase.

Un ER contiene dos sustancias que están compuestas químicamente por el mismo elemento, el cual se presenta en dos estados de oxidación diferentes. Entre los electrodos más comunes se encuentran el de calomel saturado (SCE) y el de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).

- Contraelectrodo o electrodo auxiliar (EA): Se utiliza para transferir corriente hacia el electrodo de trabajo, los EA se elaboran con un conductor de material inerte, estos se encargan de completar el circuito en la celda. Los más comunes son: el platino y el grafito [31].

1.5.1 Potencial de corrosión

El potencial de corrosión es la medición de la reacción que se da de manera natural entre la muestra metálica y la solución, se le conoce como E_{corr} . Para su funcionamiento un instrumento genera un voltaje de potencial de corrosión natural hacia la muestra metálica, se realiza un trabajo para la estimulación de la reacción de oxidación o reducción, lo cual hace que ocurra un desorden en el balance de electrones que se encuentran en el E_{corr} .

Para acelerar la reacción de oxidación el potencial de E_{corr} tiene que ser positivo, se le conoce como corriente anódica y tiene una polaridad positiva, para el potencial negativo se acelera la reacción de reducción, esta corriente resultante se le conoce como corriente catódica y su polaridad es negativa [31].

1.5.1.1 Potencial de corrosión por técnica potencióstato

Esta técnica se aplica un potencial constante dirigida a la muestra metálica con la solución y se mide una conducta electroquímica en función del tiempo. El potencióstato es utilizado en experimentos para establecer los coeficientes de

difusión del material a analizar, también se mide para obtener información de velocidades de pasivación y evaluar técnicas de protección catódica y anódica.

1.5.1.2 Técnica de polarización

Esta técnica es utilizada para determinar las características activa-pasiva de la muestra metálica en el electrolito, en donde se determina la resistencia a la corrosión del metal con el electrolito y en seguida extrapolar los datos de información obtenidos. La curva de polarización revela el comportamiento de la corrosión del metal-electrolito de la prueba y determina la pasivación [31].

1.6 Difusión de hidrógeno

El transporte de hidrógeno a través del acero se debe al “transporte por difusión intersticial” es cuando el hidrógeno se mueve por la estructura cristalina, este tipo de difusión hace que las moléculas del hidrógeno sean grandes. A continuación, se describe como se lleva a cabo de manera electroquímica.

Se aplica un potencial al electrodo de referencia, esto hace que genere un desequilibrio en el sistema produciendo una corriente, el electrodo tiene la función de calcular la potencia que se aplica en la celda de detección y el contra-electrodo sirve para medir la corriente entre el electrodo de referencia y el del electrodo de trabajo [19, 20].

La interacción del ion y un electrolito se denomina difusividad, esta se lleva a cabo por varios factores como son: radio iónico, estructura cristalina, energía de activación [7].

Fick investigó lo que es la interacción iones y electrolitos, lo que da la primera ley de Fick:

$$J = -Dx \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

Donde:

J= Flujo de difusión.

D= Coeficiente de difusión (m²/s)

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = Variación de la concentración del átomo difundido a todo lo largo del material por el comportamiento estacionario

El signo negativo representa el flujo de difusión que es opuesto a la concentración de los iones en el electrolito [7].

Diversas situaciones de difusión ocurren en estado transitorio, en otras palabras, el ion difundido varía con el tiempo y el flujo de difusión se comporta en base a la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{Dx \partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

Para la permeación de hidrógeno, los sitios donde llegan a surgir atrapamientos como lo son: intersticios, límites de granos, atrapamientos entre los precipitados, etcétera [21].

La temperatura también influye en la difusión de hidrógeno. Cuando la temperatura se encuentra por debajo o por encima de la temperatura ambiente se ha observado que el daño provocado por el hidrógeno, el acero presenta trampas de hidrógeno ya que estas se llegan a almacenar dentro de la estructura y llegan a provocar grietas.

Para obtener el coeficiente de difusión con temperatura se puede obtener con base a la siguiente ecuación:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q_D}{RT}} \quad (6)$$

Donde:

D_0 : Constante

$-Q_D$: Energía del proceso de difusión

1.6.1 Coeficiente de difusión efectivo (D_{eff})

El principal dato obtenido por permeación de hidrógeno es el coeficiente de difusión efectivo, este aparece con la necesidad de medir un valor real de difusión de hidrógeno en un material. En la siguiente Figura 13 se muestra una curva de típica de permeación obtenida de una celda Devanathan [22]. Donde muestra una evolución en que la corriente anódica es medida en función del tiempo.

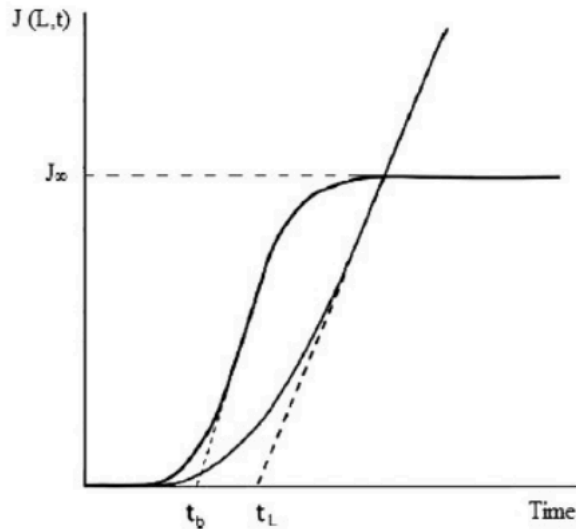


Figura 13. Curva típica de permeación de hidrógeno: corriente anódica representada por el flujo J por el tiempo [22].

Para obtener el valor de D_{eff} se da por la siguiente ecuación:

$$J = \frac{I(t)A}{F} \quad (7)$$

Donde:

J= Flujo de corriente

I(t)=Corriente anódica

A= Área donde el hidrógeno se permeará

F= constante de Faraday

El flujo de corriente cuando se encuentra en un estado estacionario a lo largo del tiempo, esta corriente de flujo permease en un estado constante y se representa por J_{∞} .

Según la norma ASTM G148-97 [30]. Una variable importante para el análisis de resultados es t_{lag} , se obtiene en la gráfica y es el tiempo que se alcanza por el flujo de corriente como se muestra en la siguiente ecuación.

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6xt_{lag}} \quad (8)$$

Donde:

L representa el espesor de la muestra

t_{lag} : es el tiempo que se alcanza por el flujo de corriente

Un análisis común para es el análisis grafico de permeación después de detener la corriente catódica, dicha corriente es la genera el hidrógeno. Se observa una caída en la curva de flujo de corriente en función del tiempo.

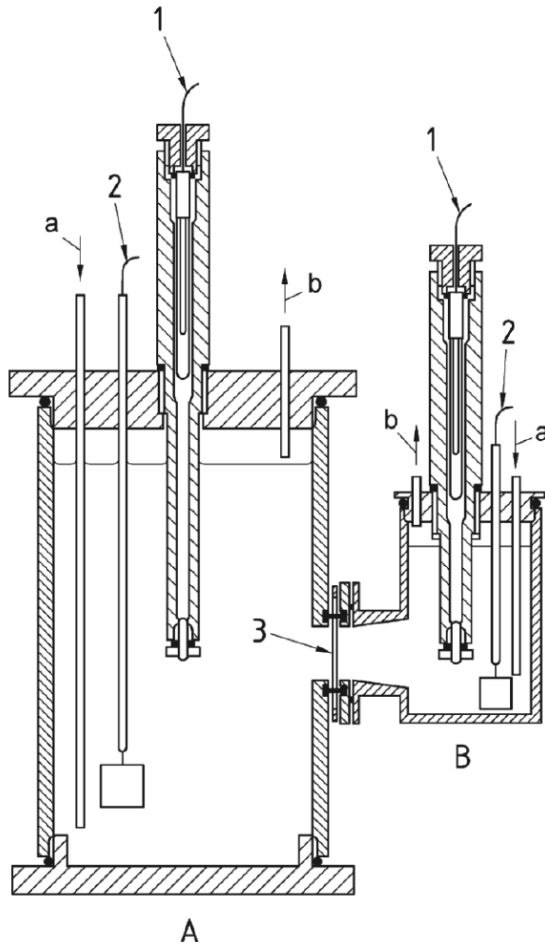
Este trabajo de investigación busca establecer un proceso electroquímico para la determinación de la permeación de hidrógeno utilizando la técnica Devanathan y Starchuski y el posterior cálculo del coeficiente de permeación.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES.

En el año 1962 M.A.V Devanathan y Z. Stachurski publicaron el artículo llamado “The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium” en donde describen una técnica electroquímica, el objetivo del estudio es la absorción, permeación y transporte del hidrógeno a lo largo de una membrana de paladio [20].

El ensayo de permeación de hidrógeno consiste estudiar el hidrógeno que pasa a través de la membrana metálica colocada en medio de dos celdas, en la membrana uno de sus lados se encuentra en contacto directo del hidrógeno, del otro lado de la membrana es el lado de la detección, en la que el hidrógeno se detecta cuando sale del material después de haber cruzado todo el espesor de la membrana. Donde concluyen que la oxidación de corriente que se detecta por la señal de la corriente o del potencial es la permeación de hidrógeno en función del tiempo.

En la Figura 14 se muestra el esquema de la celda Devanathan con sus componentes principales.



- A Celda de carga
- B Celda de oxidación
- 1 Electrodo de referencia
- 2 Contra electrodo
- 3 Muestra a analizar
- a Entrada de gas
- b Salida de gas

Figura 14. Diagrama de la celda con sus estructuras principales [8].

En el año 1991 Hay et. al. [23] reportan ensayos sobre agrietamiento inducido por hidrógeno en donde exponen aceros al carbono de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2) utilizando técnicas de permeación de hidrógeno, ellos realizan una carga por medio de un galvanostato en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4), con cargas de corriente de 0.13 y 13 A. Para los cálculos se apoyó en la corriente de permeación en tiempos cortos de exposición conforme la siguiente formula:

$$\frac{I(t_1)}{I(t_2)} = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{0.5} \exp\left(-\frac{L}{4d}\right) x\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right) \quad (9)$$

Para disponer de los parámetros de permeación se requirió calcular la función del tiempo (t_{lag}), utilizaron la norma ASTM G148 conforme la siguiente ecuación:

$$D_{eff} \frac{L^2}{6T_{lag}} \quad (10)$$

Donde concluyen que si sucedió permeación de hidrógeno debido a la relación que se aplicó entre la carga de corriente para la realización de sus cálculos.

Rudomilova et. al. [24] realizaron experimentos de permeabilidad de hidrógeno en aceros de alta resistencia en que muestran un efecto en la microestructura. Utilizaron aceros de fase compleja (CP) y aceros de doble fase (DP), analizaron un lado de la cara de las muestras que se utilizaron fue recubierta con paladio y se realizaron pruebas electroquímicas de acuerdo con la norma ISO 17081 donde utilizaron una doble celda desarrollada por Devanathan y Stachurski. Para la parte electroquímica se utilizó un potenciostato, la celda de carga se llenó con ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0.5 M y se aplicó una carga de 5 a 100 mA/cm² en el electrodo de platino y electrodo de trabajo, la celda de detección se llenó con hidróxido de sodio (NaOH) a 0.1 M y se polarizó a 345 mV para el electrodo de trabajo, el de platino y el de Ag/AgCl, esta celda se purgó con gas nitrógeno durante 40 minutos antes y durante las mediciones.

Para la medición de los coeficientes de hidrógeno se evaluó a partir de las curvas de permeación obtenidas ajustándolas con las curvas teóricas conforme la siguiente fórmula:

$$i_t = i_0 + (i_\infty - i_0) \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Gt}\right) \quad (11)$$

Se midió la permeación de hidrógeno transitoria a diferentes densidades de corriente catódica como se muestra en la siguiente Figura 15. En donde representa densidades de corriente de 10, 0, 5, 50 y 100 mA aplicadas en el lado de la celda de carga. Las densidades pequeñas de corriente no influyen en el valor de coeficiente de difusión.

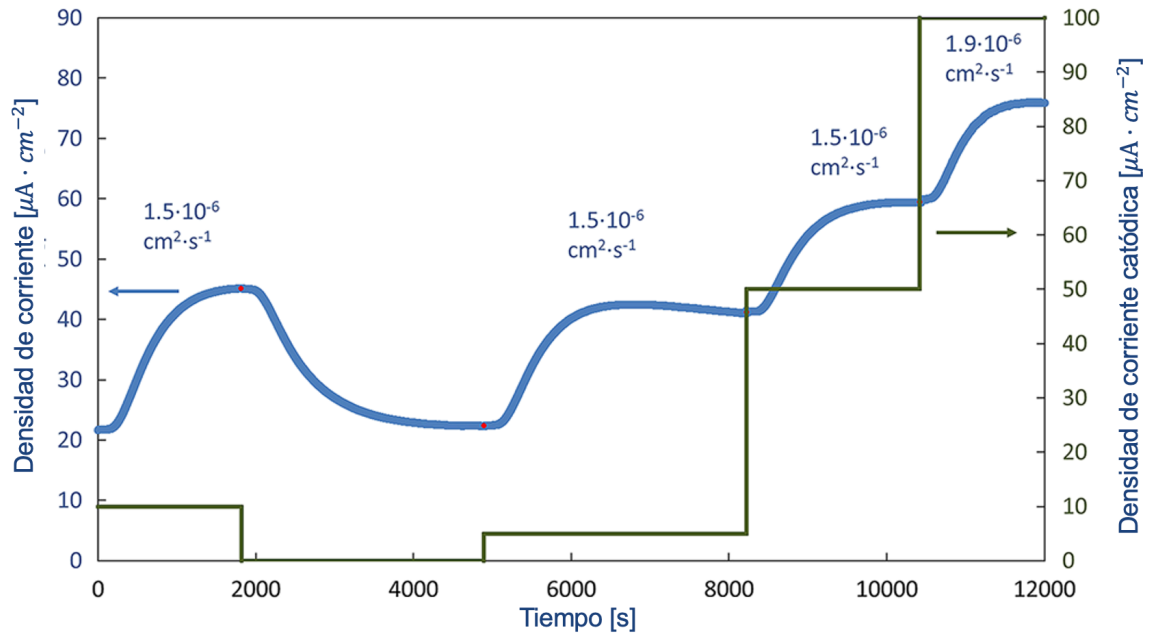


Figura 15. Curvas de permeación en diferentes densidades de corriente [24].

Para los cálculos de la densidad en captura reversible de hidrógeno en los aceros se determinó un transitorio de decaimiento completo, se calculó la diferencia de área entre la curva teórica y la curva de decaimiento media como se muestra en la siguiente Figura 16.

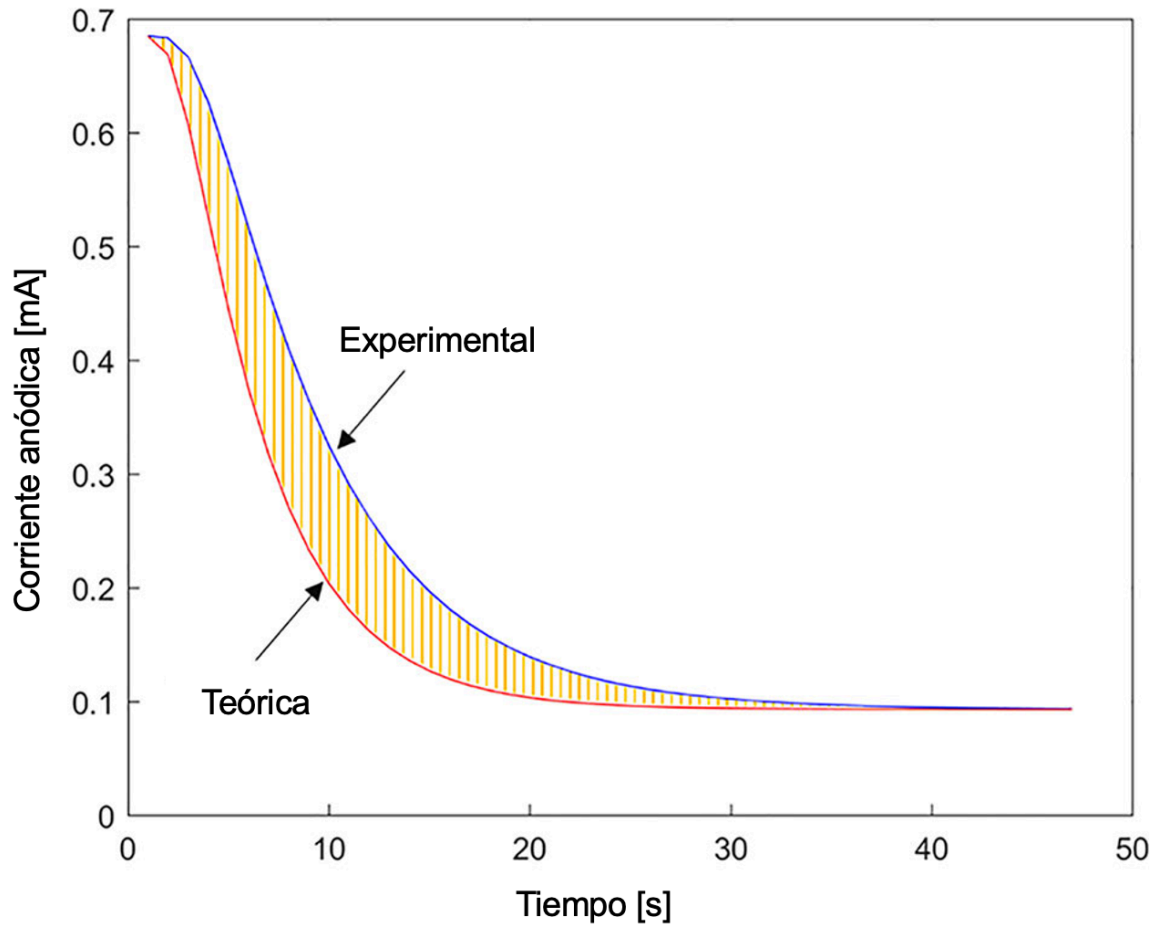


Figura 16. Curva de permeación que se midió y teórica [24].

Los cálculos se realizaron por medio de MatLab conforme la siguiente fórmula:

$$N_t \frac{2A \times 6.24 \times 10^{18}}{L} \quad (12)$$

Donde:

N_t : densidad de trampas reversibles

A: Diferencia de área entre curva teórica y medida

L: Espesor del acero

Concluyeron que el acero de doble fase tiene un coeficiente de difusión de hidrógeno más bajo y con mayor densidad en captura de hidrógeno en los granos de ferrita su microestructura mostro que fue la que más se permeo de hidrógeno [24].

Venezuela et. al. [25] Realizaron experimentos sobre permeación de hidrógeno en aceros martensíticos de alta resistencia enfocado para automóviles en donde se enfocan en el atrapamiento de hidrógeno en estos aceros. La captura de hidrógeno se distingue por la energía de enlace y por la densidad de las trampas, en donde se basaron en diferentes autores como: McNabb et. al [26] propusieron modificar la segunda ley de Fick para ordenar el efecto de atrapamiento en el transcurso de la difusión de hidrógeno conforme la siguiente formula:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_T \frac{\partial \theta_T}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} \quad (13)$$

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = kC_L(1 - \theta_r) - p\theta_T \quad (14)$$

Donde:

C_L : Concentración de hidrógeno

D_T : Coeficiente de difusión de hidrógeno en la red

θ_T : Fricción de sitios ocupados en la trampa

K : probabilidad en que el hidrógeno salte de un sitio normal en la red a uno con trampa.

X : Dirección de difusión

T : Tiempo

McNabb otorga una teoría general, pero sin soluciones analíticas, Oriani et. al. [27] propuso soluciones al modelo de McNabb que para un equilibrio dinámico de hidrógeno entre las trampas se relaciona con el coeficiente de difusión con los parámetros de trampas, para un coeficiente efectivo de difusión está dado por la refs. Conforme la siguiente ecuación:

$$D_{eff} = \frac{D_L}{1 + \frac{N_T}{N_L} \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right)} \quad (15)$$

Donde:

D_L : coeficiente de difusión de hidrógeno efectivo

N_T : Número de los sitios de las trampas

R : Constante de gás

T : Temperatura absoluta

Zakroczymski [28]. Demostró donde la desintegración y la acumulación parcial de la membrana de acero precargada está relacionada con el hidrógeno difundido, calculo la tasa de permeación (i_p) en base a la siguiente formula:

$$\text{En aumento } \frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} = \frac{2L}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \quad (16)$$

$$\text{Decaimiento } \frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} = 1 - \frac{2L}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \quad (17)$$

Donde:

D : Coeficiente de difusión

L : Espesor de la muestra

i_p^0 : Densidad de corriente inicial de permeación

i_p^∞ : Densidad estable de corriente de permeación en potencial aplicado

Venezuela et. al. [25] realizaron un modelo matemático en Matlab para determinar el valor del coeficiente de difusión (D), en donde el análisis identificó dos tipos de coeficiente de difusión en el cual el D con valor más alto se asignó como el coeficiente de difusión de hidrógeno difusible el otro valor de D se identificó como coeficiente de difusión efectiva influenciada por la trampa (D_L).

La concentración superficial de hidrógeno (C_L) en donde el hidrógeno entra en el acero durante la carga se evaluó a partir de la referencia, se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$C_L = \frac{i_{\infty}L}{FD_L} \quad (18)$$

Para la concentración de hidrógeno Venezuela lo calculo en base a la siguiente ecuación.

$$C_T = \frac{i_{\infty}L}{FD_{eff}} \quad (19)$$

Donde:

i_{∞} : Densidad de corriente estable de permeación

L: Espesor de la muestra

F: Constante de Faraday

Ellos analizaron 4 diferentes grados de acero martensítico, para la realización de experimentos ellos utilizaron la celda propuesta por Devanathan y Stachurski en donde la celda de la izquierda es la entrada del hidrógeno y la derecha la salida del hidrógeno, cada celda contaba con un sistema de 3 electrodos para la celda de carga un contra electrodo de grafito, electrodo de referencia de platino y el electrodo de trabajo el acero martensítico una cara de ellas se recubrió con paladio, para la celda de oxidación se ocupó un contra

electrodo de platino, un electrodo de referencia de óxido de mercurio (Hg/HgO), antes y durante la experimentación burbujearon nitrógeno, para ambas celdas utilizaron una solución de NaOH a 0.1 N donde se les aplico un potencial anódico de 300 mVHg/HgO donde se utilizó un potenciostato para medir la corriente anódica en la celda de carga. Para la celda de oxidación se paralizó catódicamente a 1700 mV Hg/HgO.

Realizaron pruebas preliminares en las muestras de acero martensítico en donde observaron que se requería un tiempo de precarga de al menos 4 días para acondicionar y estabilizar la corriente de permeación como se muestra en la siguiente Figura 17.

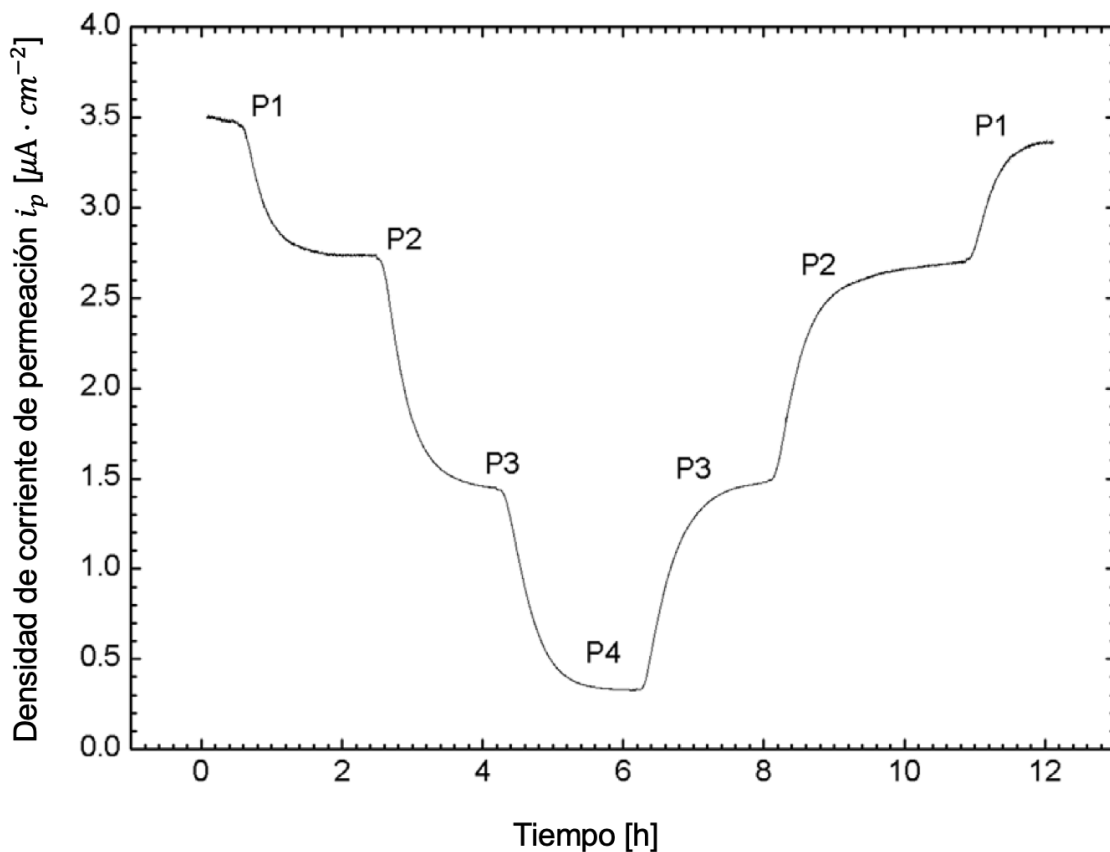


Figura 17. Ciclo de permeación de 4 a 6 días [28].

Donde hay una repetición transitoria de permeación durante la estabilización de 4 días a -1700 mV, evaluaron la D_{eff} adecuándola con la ecuación de 16 y 17 como se muestra en la Figura 18.

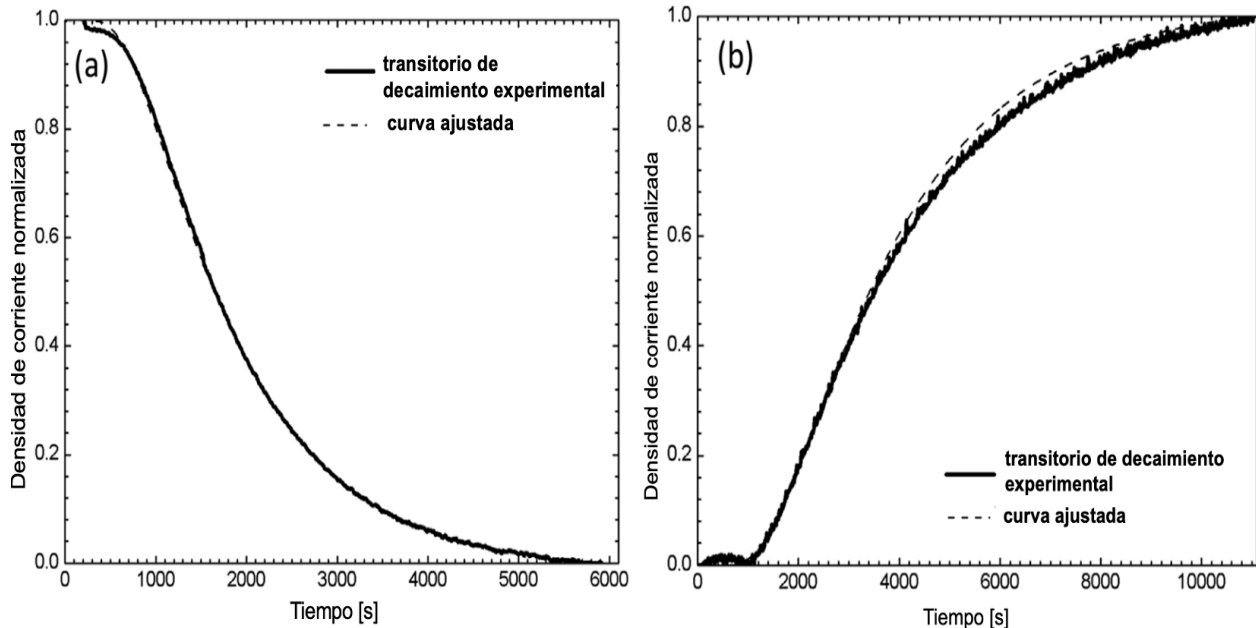


Figura 18. Gráfica a) se obtuvo a través de la ecuación de decaimiento (17) de -1600 a -1400 mV, b) se obtuvo por medio de la ecuación en aumento (16) de -1400 a 1600 mV por medio de solución NaOH a 0.1 N [28].

Concluyeron que durante la experimentación de permeación cuyo objetivo fue estudiar la difusividad de hidrógeno en diferentes grados de acero martensítico, notaron que el coeficiente de difusión de hidrógeno disminuyó al aumento de la resistencia mecánica debido a la martensita y el contenido de carbono que se encuentra dentro de la aleación.

Los valores que obtuvieron en las curvas de permeación fueron similares a los valores reportados para aceros avanzados de alta resistencia (AHSS) martensítico.

Mallick et. al.[29] realizaron estudios en aceros avanzados de alta resistencia sobre el comportamiento del hidrógeno que se difunde en estos

aceros. Analizaron dos aceros de doble fase: DP800 y DP1000 con un espesor promedio de 0.98 mm y un acero de fase compleja: CP1000 de espesor aproximado de 1.60 mm, para los experimentos de permeación utilizaron la celda de Devanathan y Stachurski, utilizaron un contra electrodo de grafito y un electrodo de trabajo de Ag/AgCl tanto para la celda de carga y la celda de detección, llevaron el experimento de acuerdo con las especificaciones de la norma 17081, para la celda de detección utilizaron una solución de hidróxido de potasio (KOH) a 0.2 N donde se le aplicó un potencial anódico de +0.2 V, después de que se estabilizó a un valor por debajo de $0.3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ se agregó la solución de H_2SO_4 en la celda de carga con una conductividad de $26.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, para la experimentación electroquímica lo describen por medio de 3 pasos como se muestra en la Figura 19.

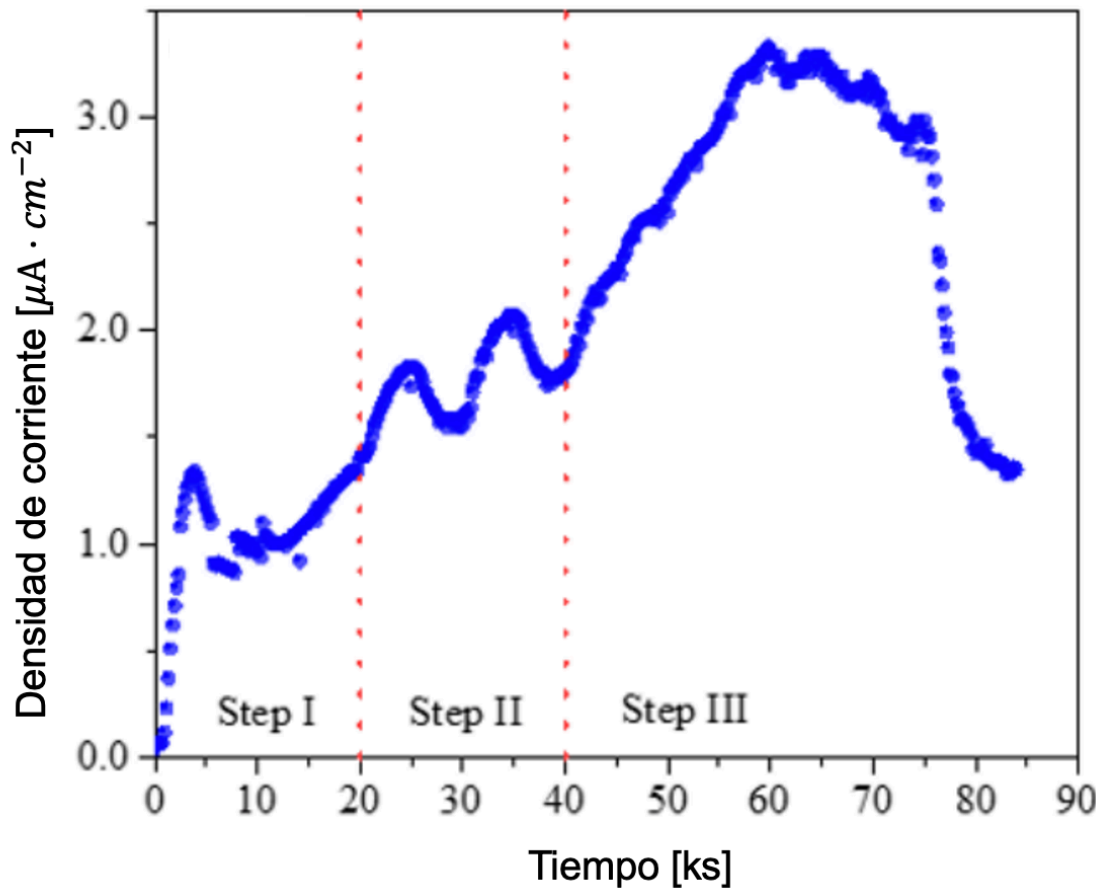


Figura 19. Grafica de permeación donde el primer paso es la precarga, transitorios parciales y bucle transitorio [29].

Donde describe que el primer paso (precarga catódica) se aplicó una densidad de corriente de $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y se ve reflejado una estabilidad de corriente y se crea una densidad de corriente de permeación. Para el segundo paso se elevó la densidad de corriente a $-20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y para el tercer paso la densidad de corriente se elevó de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, después de redujo a $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ creando un bucle con pasos de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para comprobar la eficiencia de la precarga se graficó la densidad de corriente de permeación contra la raíz cuadrada de la densidad de corriente de carga como se muestra en la Figura 20, donde se muestra una relación lineal que indica una corriente de permeación controlada.

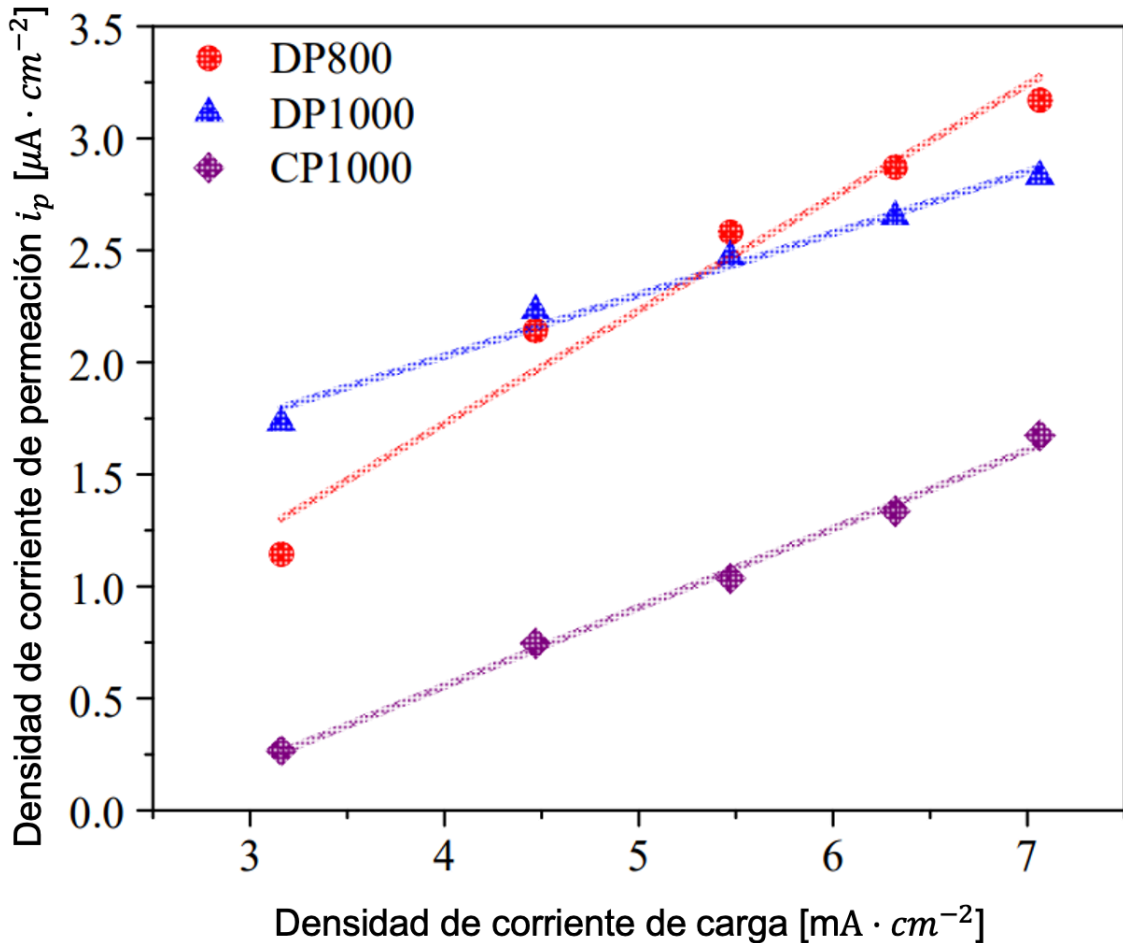


Figura 20. Grafica lineal, donde indica una corriente de permeación controlada [29].

Calcularon el coeficiente de difusión ajustándola con datos de permeación que se obtuvieron durante la experimentación en base a la siguiente ecuación:

$$i_n = \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \text{ (Aumento transitorio)} \quad (20)$$

$$i_n = -1 \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right) \text{ (Caída transitoria)} \quad (21)$$

Donde

In: Densidad de corriente inicial y final

D: Coeficiente de difusión

L: Espesor de la muestra

t: Tiempo

Para calcular la concentración de hidrógeno ellos utilizaron las ecuaciones 18 y 19 similar a las que utilizo Zakroczymski [28]. En la Figura 21 se muestra los estados transitorios de subida y caída. Donde concluyeron que la difusión de hidrógeno para el acero CP1000 fue el doble que los aceros de doble fase el DP800 y DP1000, se debe a su microestructura ya que reduce la densidad de trampas y concede una difusión más fácil de hidrógeno también se debe a su fase de cementita que hace que una mayor fracción de hidrógeno quede atrapado en los aceros CP, siendo así que los aceros CP tienen una densidad de atrapamiento mayor a diferencia de los aceros DP que poseen una mayor resistencia.

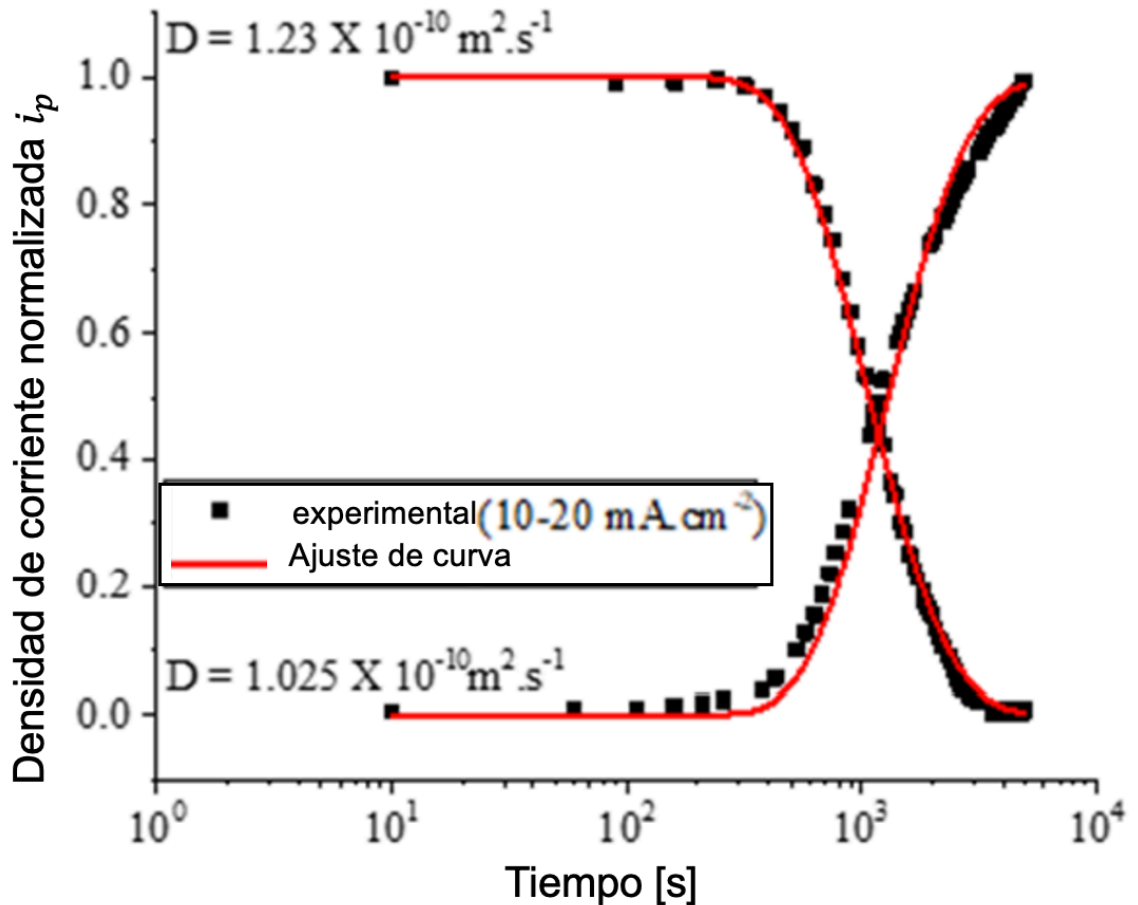


Figura 21. Grafica de concentración de hidrógeno [29].

2.2 Planteamiento del problema.

Distintos estudios nos mencionan el comportamiento de la permeación de hidrógeno en aceros de alta resistencia en el cual se llega a provocar un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del material como es la fragilización del mismo acero, esta manifestación provoca degradación del material, pérdida de producto, discontinuidad de actividades a su momento de fabricar, etcétera. Lo cual son unos de los problemas que tiene que enfrentar la industria siderúrgica, por tal razón, se planea llevar a cabo la experimentación de permeación de hidrógeno empleando la celda propuesta por Devanathan y Stachurski con base a la norma ASTM G148, utilizando muestras de acero DP590 y determinar la interacción que se encuentra entre el acero y el hidrógeno.

2.3 *Hipótesis*

Es posible obtener curvas de permeación de hidrógeno y datos de coeficiente de difusión, en las membranas de acero DP590 sometiéndolas en condiciones de un ambiente hidrogenado utilizando el método de permeación y difusión de hidrógeno propuesto por Devanathan y Stachurski por medio de una doble celda.

2.4 *Objetivos*

2.4.1 *Objetivo general*

Diseñar y construir una doble celda electroquímica junto con un sistema de sellado para poder establecer la técnica de permeación y difusión de hidrógeno propuesta por Devanathan - Stachurski para su estudio en aceros, sometiéndolos en un ambiente de hidrógeno y comprobar la presencia de este mediante la determinación del coeficiente de permeación de hidrógeno.

2.4.2 *Objetivos específicos*

- Diseñar una celda de permeación, mediante la técnica de Devanathan – Stachurski.
- Manufacturar la celda de permeación en vidrio.
- Manufacturar un sistema de sellado para el montaje de la celda.
- Emplear la técnica de permeación y difusión de hidrógeno en una celda Devanathan - Stachurski para su estudio en aceros enfocados para su uso automotriz.
- Determinar coeficientes de difusión de hidrógeno por medio de técnica electroquímica de cronoamperometría.

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Diseño de la celda Devanathan

Para los experimentos de permeación y difusión de hidrógeno se diseñaron las celdas electroquímicas que se utilizaron en la experimentación, como se muestra en el esquema de la Figura 22.

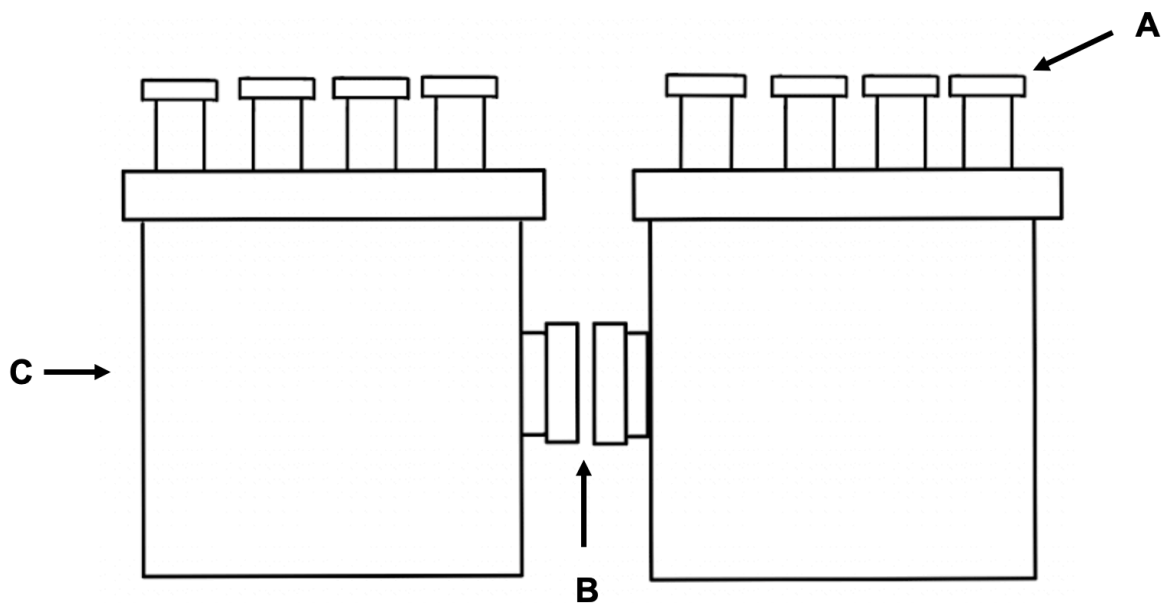


Figura 22. Esquema de la celda Devanathan – Stachurski.

A continuación, se mencionarán algunas de las partes de la doble celda Devanathan.

- A. Tapa de la semi-celda con 4 entradas para la colocación de los electrodos y la manguera donde se suministra el N_2 .
- B. Brida donde se coloca la muestra de acero (electrodo de trabajo).
- C. Recipiente donde se introduce el electrolito.

3.2 Obtención del método de permeación y difusión de hidrógeno

Con el fin de conseguir un método adecuado y determinar los parámetros que se ocuparon para la técnica de permeación y difusión de hidrógeno se realizó un diseño de experimentos como se muestra en la Figura 23, el procedimiento se describirá detalladamente más adelante.

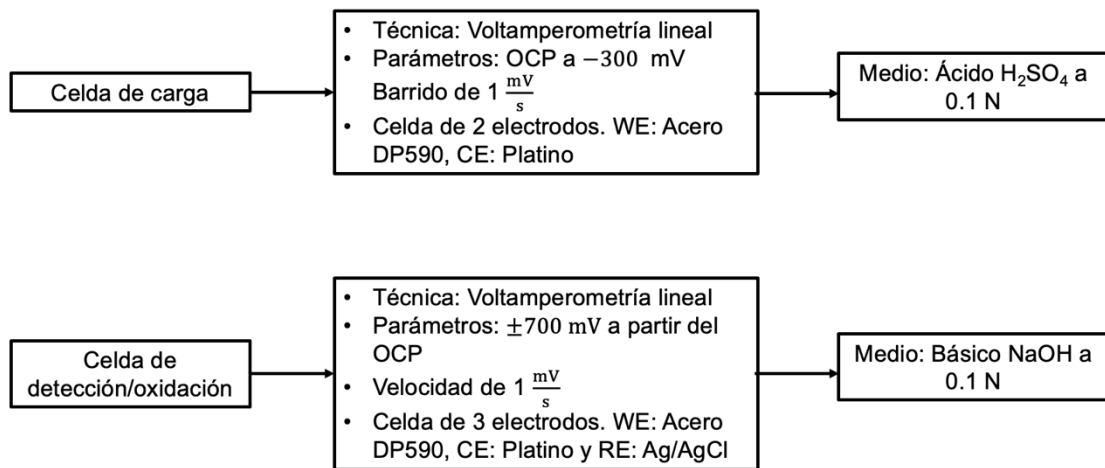


Figura 23. Diagrama de la estrategia preliminar propuesta para obtener los parámetros del método.

3.3 Preparación de los materiales

Se adquirieron muestras de lámina de acero DP590 con espesor de 2.33 mm proporcionadas por la empresa Ternium las cuales se mandaron a mecanizar como se muestra en la Figura 27, se les realizó un recorte con un diámetro de 5 mm donde además se le añadió una pestaña de 10 mm de largo y una altura de 25 mm. El objetivo de agregar la pestaña fue para poder medir el trabajo que se está realizando en la muestra de acero que hace función de electrodo de trabajo en la celda Devanathan-Stachurski.



Figura 24. Muestra de acero DP590 maquinada.

Las láminas maquinadas a analizar se pulieron a mano con lijas de tamaño de grano de: #220, #320, #400, #500, #800, #1000, #1200, posteriormente se limpiaron de manera superficial con alcohol isopropílico y después con acetona.

Para la preparación de los electrolitos que se utilizaron en la doble celda de Devanathan-Stachurski se elaboraron con base a la norma ISO-FDIS 17081 y ASTM-G148 [19,30].

Para la elaboración de la solución de NaOH a 0.1 N, se utilizó hidróxido de sodio de la marca: “Desarrollo de especialidades químicas” en acorde con la fórmula de la normalidad donde es:

$$N = \frac{\text{Equivalente gr soluto}}{\text{Litro de solución}} \quad (22)$$

$$0.1 \frac{\text{mol} \cdot e^-}{L} = \frac{\text{Equivalente } g \text{ soluto}}{1L} \quad (23)$$

$$\text{Equivalente } g \text{ soluto} = 0.1 \text{ mol} \cdot e^- \quad (24)$$

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{Masa Molecular}_{\text{Soluta}}}{\text{Electrones transferidos}} \quad (25)$$

$$\text{Peso equivalente} = \frac{40 \text{ g/mol}}{1 e^-} = 40 \text{ g/mol} \cdot e^- \quad (26)$$

$$\text{Eq } g \text{ soluto} = \frac{g}{\text{Peso equivalente}} \quad (27)$$

$$0.1 \text{ mol } e^- = \frac{g}{40 \text{ g/mol} \cdot e^-} \quad (28)$$

$$g = (0.1 \text{ mol } e^-)(40 \text{ g/mol} \cdot e^-) \quad (29)$$

$$g = 4$$

Se pesaron 4 gramos de NaOH y se disolvieron en 1 litro de agua destilada formando una solución con una concentración de NaOH a 0.1 N esta solución fue para la celda de oxidación.

Para la solución de la celda de carga se preparó una solución de H_2SO_4 0.1 N, de la marca "Desarrollo de especialidades químicas". Para calcular la concentración se utilizó la fórmula de diluciones:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (30)$$

Donde:

C1: Concentración de la solución

V1: Volumen de la solución concentrada

C2: Concentración de la solución diluida

V2: Volumen final de la solución diluida

Donde nos da:

$$18N V_1 = 0.1 N (1000 \text{ ml}) \quad (31)$$

$$V_1 = \frac{0.1 (1000)}{18 N} = 5.5 \text{ ml} \quad (32)$$

Se midió 5.5 mL de H_2SO_4 y se completó con 1 litro de agua destilada, obteniendo una solución de H_2SO_4 a 0.1 N. la solución fue dirigida a la celda de carga.

3.4 Montaje del equipo

Para poner a punto la experimentación de permeación de hidrógeno, se realizó un diseño propio sobre un plan de montaje como se muestra en la Figura 25. Se utilizó una celda doble celda propuesta por Devanathan y Starchurski en el año 1962, que consiste en dos celdas conocida como: celda de permeación. Se utilizó un potencióstato/galvanostato de la marca: Autolab, cuyo modelo es: PGSTAT32N como se muestra en la Figura 26.

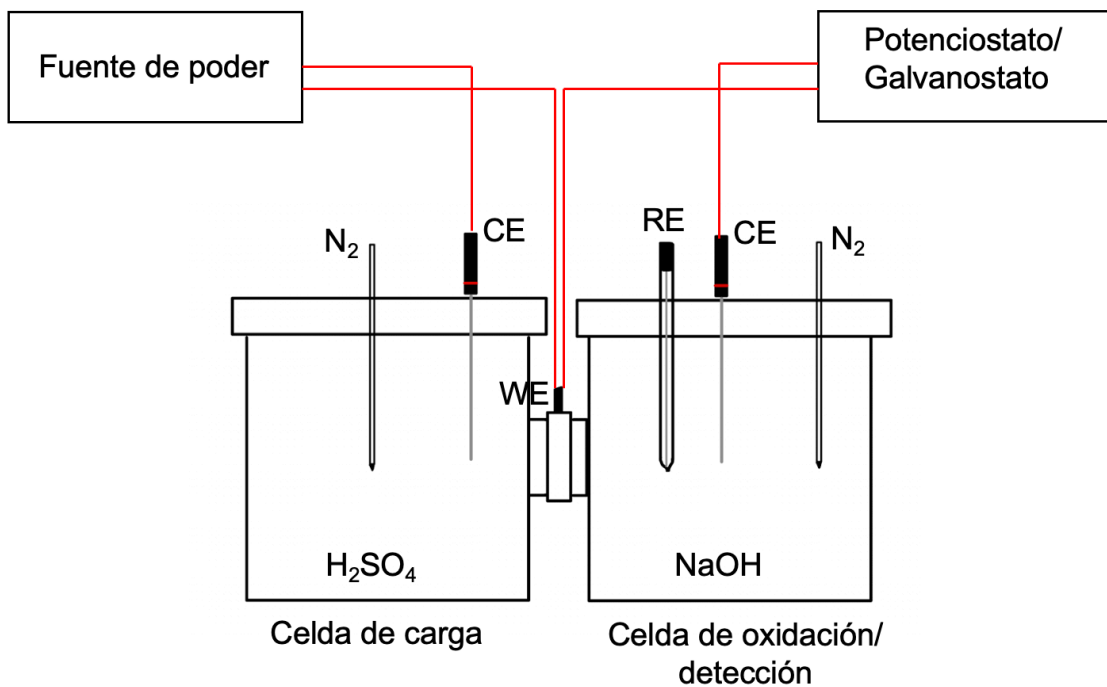


Figura 25. Representación esquemática del montaje de la celda.



Figura 26. Potenciostato / Galvanostato marca Autolab.

El potenciostato/galvanostato se conectó en aterrizado a la celda de detección conocida también como celda de oxidación como se muestra en la Figura 27, se hizo un arreglo de tres electrodos para sus mediciones que son:

- WE (electrodo de trabajo): Acero DP590
- CE (contra electrodo): electrodo de platino
- RE (electrodo de referencia): Electrodo Ag/AgCl

Se utilizó un electrolito de NaOH con una concentración de 0.1 N, se burbujeó con gas nitrógeno durante 10 minutos antes de iniciar con la cronoamperometría.

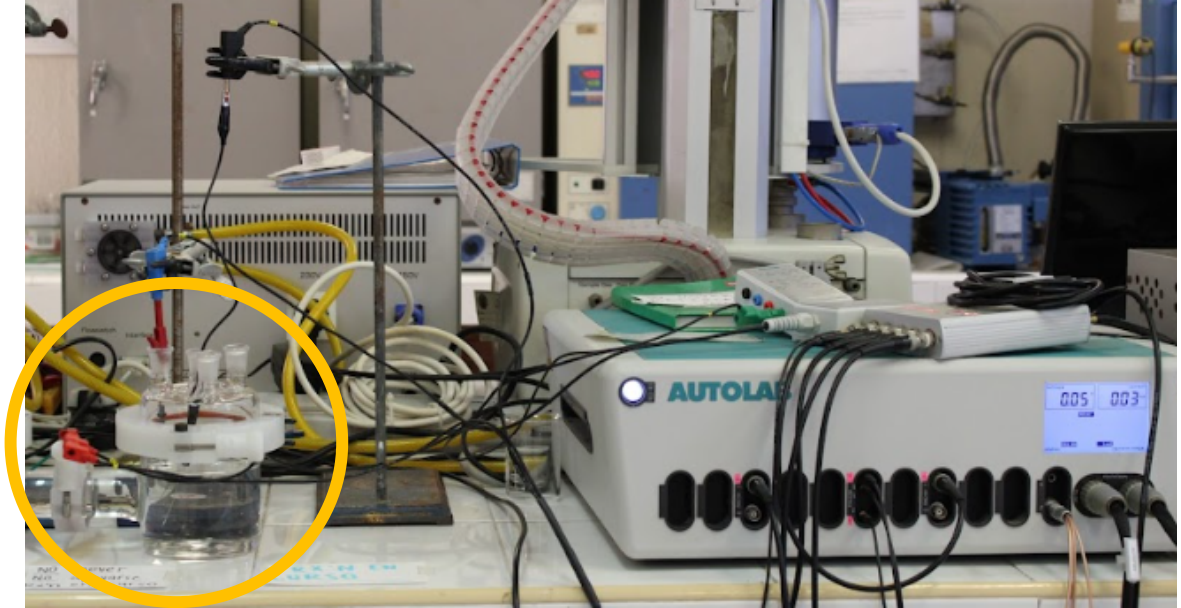


Figura 27. Potenciostato/Galvanostato conectada a la celda de detección que se encuentra señalada con el círculo.

La conexión para la celda de carga se utilizó una fuente poder en modo flotante de la marca VOLTEQ con serie de HY3005DX como se muestra en la Figura 28.



Figura 28. Fuente de poder marca Volteq, utilizada para la celda de carga.

Para la celda de carga se utilizó un arreglo de dos electrodos como se muestra en la Figura 29:

- WE: Acero DP590
- CE: Electrodo de platino

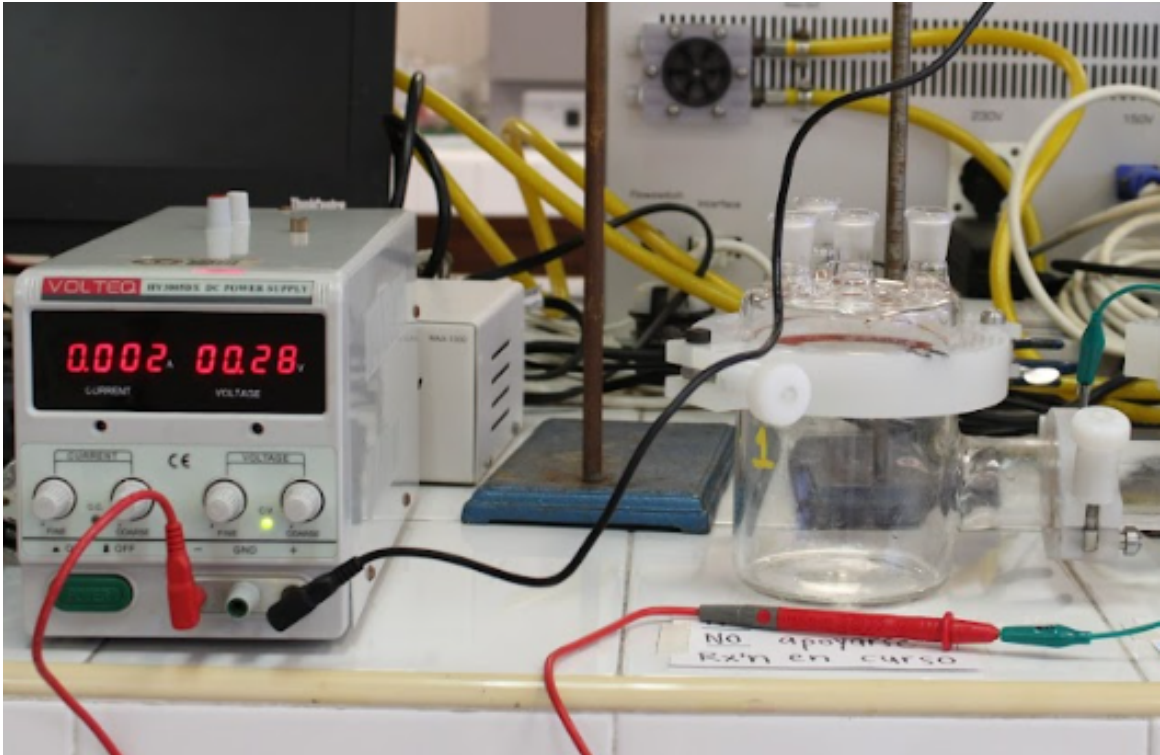


Figura 29. Fuente de poder conectada a la celda de carga.

3.5 Técnica electroquímica

Para la experimentación se emplearon técnicas electroquímicas por medio de cronamperometría, por lo general son utilizadas cuando se introduce una señal eléctrica en el sistema que nos ayuda a estudiar y analizar la información obtenida. La técnica de cronoamperometría hizo que la celda de carga produzca el hidrógeno y en la celda de detección se midió el potencial al permear el hidrógeno.

3.6 Estudio por cronoamperometrías

3.6.1 Obtención del OCP y estabilización del sistema

Las experimentaciones se realizaron con la ayuda de un potenciostato/galvanostato y una fuente de poder. Con la finalidad de conocer los parámetros adecuados del sistema se obtuvo el potencial de circuito abierto (OCP) donde se tomó alrededor de 15 minutos de medición. El OCP es el potencial de equilibrio del sistema, para obtener el dato el sistema tiene que estar en condiciones donde no hubo paso de corriente ni potencial aplicado.

Para el sistema de detección conectada al potenciostato / galvanostato se estimó un valor de -200 mV vs el electrodo de referencia Ag/AgCl y se utilizó un electrolito de NaOH con una concentración de 0.1 N. Con base a los resultados obtenidos para realizar la evaluación del estudio de permeación y difusión de hidrógeno se tomó un potencial de -300 mV vs Ag/AgCl.

La evaluación de la difusión de hidrógeno que se encuentra presente en la muestra de acero DP590 se realizó por medio de cronoamperometrías, la cual nos permite valorar la densidad de corriente que se adquirió de los resultados de las reacciones que sucedieron en la superficie del acero en la celda de detección. La evaluación se llevó a cabo en una la celda de detección con dos electrodos: CE y WE, y un electrolito de NaOH a 0.1 N. Esta celda se burbujeó previamente con nitrógeno por 10 minutos y se tomaron tiempos de 72000 segundos (20 horas) para la estabilización del sistema donde alcanzó una densidad de corriente de 1.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La estabilización del sistema es la zona donde se presenta una caída exponencial de corriente dentro del sistema, este se estabiliza cuando alcanza un estado estacionario, es decir, cuando la corriente llega a estar cercana a cero.

Posterior a la estabilización se dejó a un lado el potenciostato / galvanostato y se realizaron los arreglos para las respectivas conexiones de la celda de carga. Esta se conectó a la fuente de poder y se purgó 10 minutos con nitrógeno, para generar hidrógeno se realizó una pre-carga con un potencial aplicado de -1.25 V durante 30 minutos. Se realizó con un diseño de celda de dos electrodos el CE y WE con un electrolito de H_2SO_4 a 0.1 N

3.6.2 Técnica de difusión y permeación de hidrógeno

Después de la obtención del OCP y la estabilización del sistema inicia la experimentación de permeación y difusión de hidrógeno. La celda de carga se mantuvo en las mismas condiciones: contra electrodo de platino y electrodo de trabajo: el acero DP590 y con un electrolito de H_2SO_4 a 0.1 N y en la celda de detección se conectó al potenciostato /galvanostato con un arreglo de tres electrodos: contra electrodo de platino, electrodo de trabajo (la muestra de acero), electrodo de referencia Ag/Ag y electrolito de NaOH a 0.1 N, como se muestra en la Figura 30.

Se realizó por medio de cronoamperometría con un tiempo de al menos 7200 segundos (2 horas) y un valor de densidad de corriente de 10 mA/cm^2 .

Terminando la técnica la curva cronoamperometrica mostrará las mediciones de la corriente, donde muestran zonas de permeación, esta se da por la corriente que presenta un crecimiento en respuesta a la difusión y a la vez permeación del hidrógeno a través de nuestra lamina de acero DP590, una vez que se encuentra difundido por la muestra de acero llega a la celda de detección y ocurre la corrosión que se ve reflejado en la muestra.

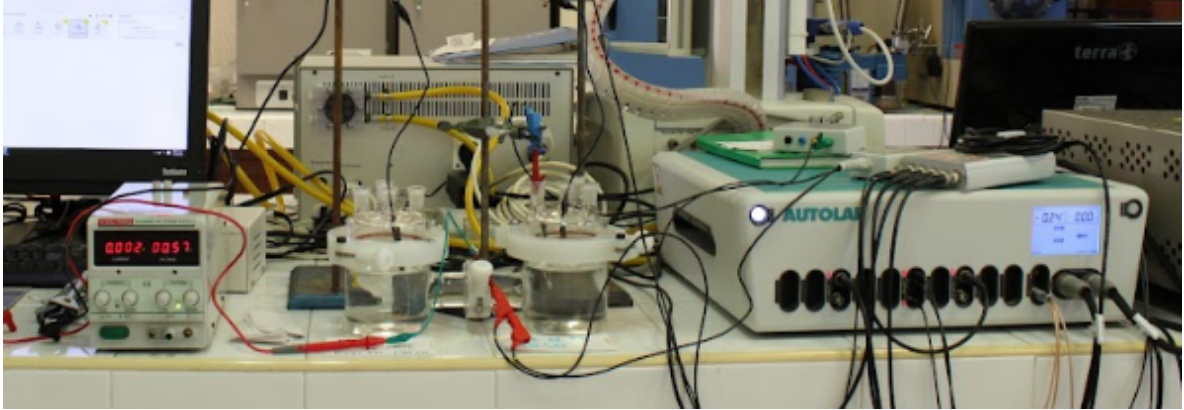


Figura 30. Celda de carga conectada a la fuente de poder y celda de detección conectada al potencióstato / galvanostato

3.7 Metodología de trabajo

En este apartado se describirá la metodología en que se llevó a cabo la experimentación, en la Figura 31 se muestra un esquema del procedimiento.

Paso 1: Se lleva a cabo el montaje de la celda de detección y la celda de carga y entre ellas la muestra de acero DP590.

Paso 2: Se lleva a cabo las conexiones correspondientes de los equipos electrónicos a las celdas de permeación (potencióstato / galvanostato se conecta a la celda de detección con su CE de platino y RE Ag/AgCl y la fuente de poder a la celda de carga con el CE de platino, para ambas celdas se está compartiendo el WE Acero DP590).

Paso 3: Se vació NaOH a 0.1 N, en la celda de detección, posteriormente dentro de la solución se empezó a burbujear nitrógeno durante 10 minutos y se aplicó una corriente aplicada que se obtuvo a partir del OCP.

Paso 4: Comienza la estabilización del sistema, en este caso para el acero DP590 se realiza una estabilización de 72000 segundos (20 horas).

Paso 5: Se vació H₂SO₄ a 0.1 N en la celda de carga, posteriormente se empieza a burbujear nitrógeno durante 10 minutos y se conecta a la fuente de poder y se le aplica el potencial correspondiente para la pre-carga.

Paso 6: Se realiza el experimento de permeación por medio de cronoamperometrías en un tiempo aproximado de 7200 segundos (2 horas)

Paso 7: Después de haber obtenido las mediciones se ajustan a las fórmulas para obtener coeficientes de difusión.

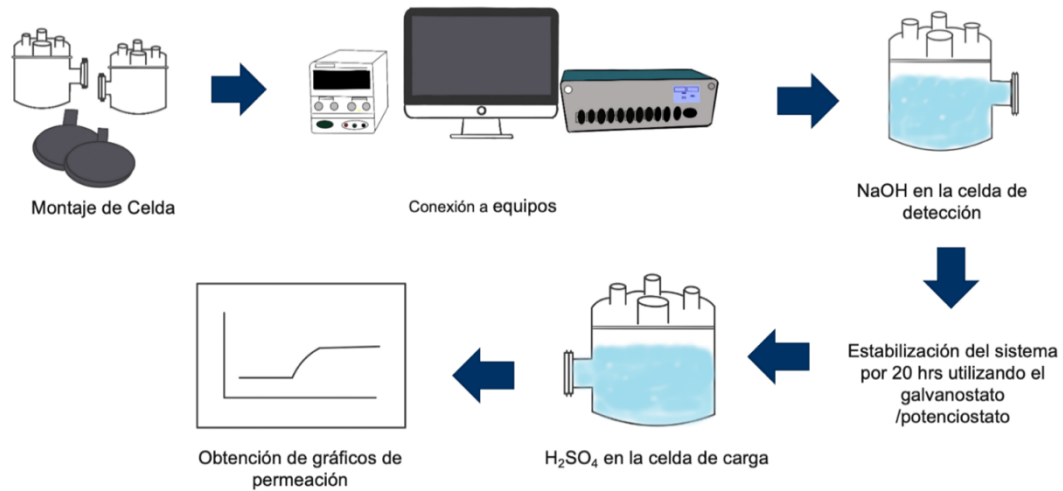


Figura 31. Esquema de los pasos del procedimiento de permeación de hidrógeno.

Para la parte de la tapa de igual manera se realizaron los diseños como se muestra en el esquema de la Figura 33, cada semi-celda cuenta con su tapa en donde estas tienen 4 entradas circulares, cuyo objetivo es para la colocación de cada uno de los electrodos que se estarán utilizando para las mediciones y para la entrada y salida del gas.

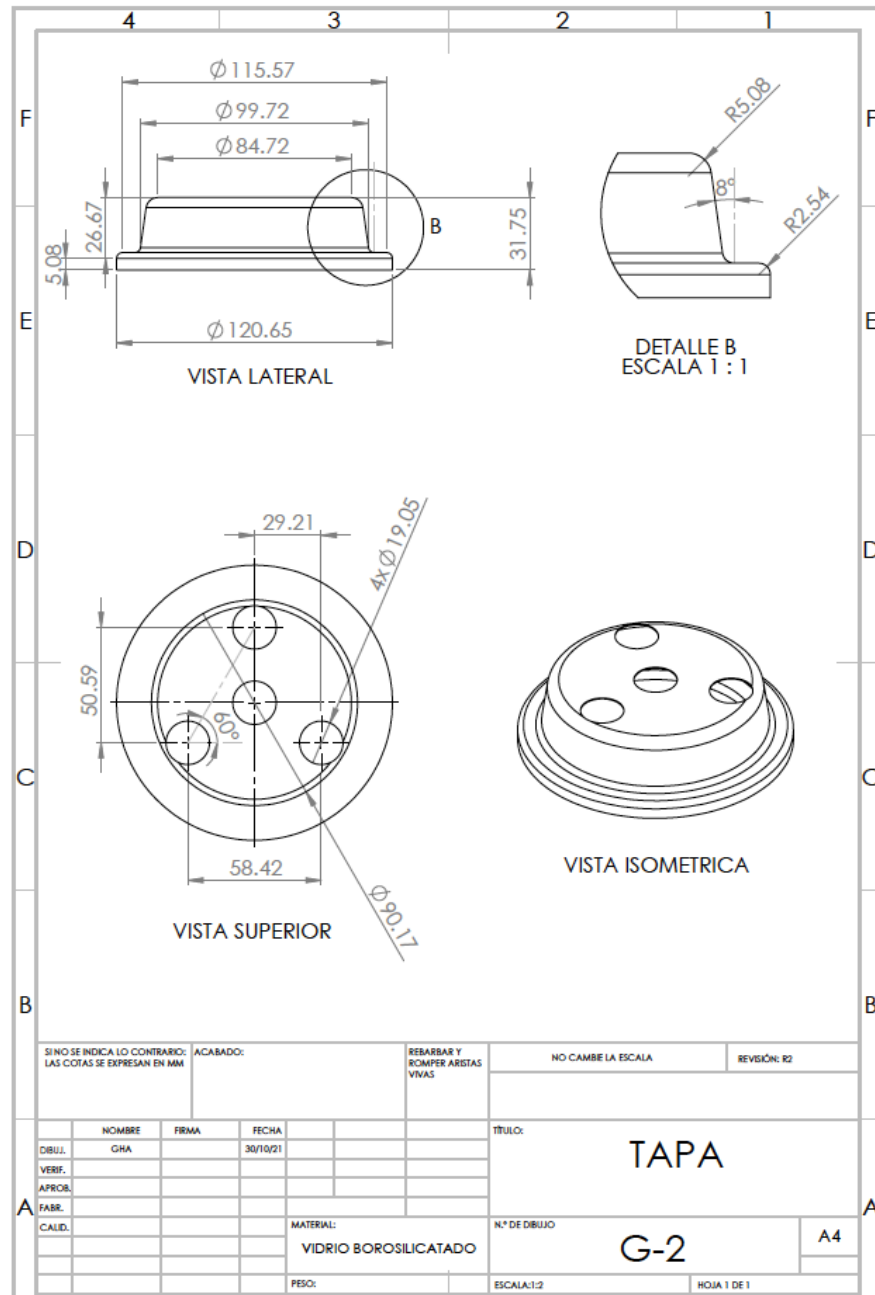


Figura 33. Esquema de la tapa de la semi-celda Devanathan.

Se realizaron diseños del sistema de sellado para la interconexión de cada una de las semi-celdas como también para las tapas de las celdas como se muestra en el esquema de la Figura 34, con la finalidad de unir cada una de las celdas y tener un sistema más seguro.

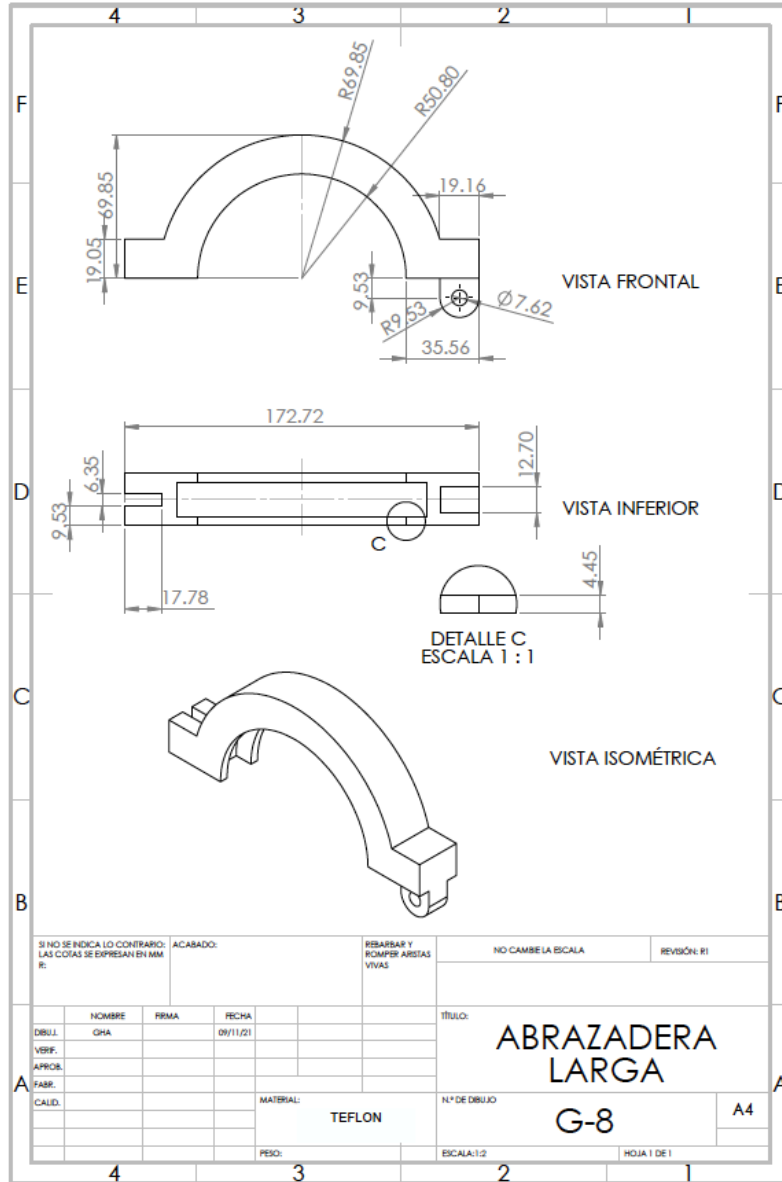


Figura 34. Esquema del sistema de sellado.

Los esquemas de los diseños previamente mencionados se encuentran en el apartado de Anexo A

4.1.2 Manufactura de las celdas.

Las celdas fueron elaboradas con vidrio de borosilicato y se muestra en la Figura 35.



Figura 35. Celdas Devanathan – Stachurski de vidrio.

Cada celda tiene una capacidad de 700 mL con un diámetro de la tapa de 10 cm y en la brida tiene un diámetro 4.77 cm en total y un área expuesta de 3.79 cm.

Una vez fabricadas las celdas se mandaron elaborar un sellado mediante clamps y diversos empaques para las tapas y la brida de las celdas. Los clamps se realizaron con material de Nylamid y los tornillos de ajustes de los clamps se realizaron con teflón como se muestra en la Figura 36.



Figura 36. Celda ensamblada con los clamps de Nylamid.

Posteriormente se diseñaron 2 sistemas de empaques para la interconexión de cada una de las celdas, fueron elaboradas en silicón con espesores de 1/8" y 1/16" basándose en espesores de prueba de 1.15 mm, 1.82 mm, 2.53 mm y 3.15 mm. En la Figura 37 se muestra la fabricación completa de los clamps y los empaques junto con las celdas.



Figura 37. Clamps y empaques ya fabricados junto con las celdas.

4.2 Análisis electroquímico por medio de técnica de cronoamperometría.

Para el comienzo de la experimentación de permeación y difusión de hidrógeno es necesario obtener ciertos parámetros como lo es el potencial de circuito abierto y la estabilización del sistema ya que nos ayudara a determinar las condiciones adecuadas para realizar la permeación de hidrógeno, los análisis electroquímicos se realizaron por medio de cronoamperometrías.

4.2.1 Obtención del Potencial de Circuito Abierto

Para la obtención del OCP (potencial de circuito abierto) para el acero DP590 se estimó en un valor de -200 mV versus el electrodo Ag/AgCl utilizando como electrolito NaOH a 0.1 N, con base a los resultados de toma un potencial de -300mV vs el electrodo Ag/AgCl como dato para la realización de las cronoamperometrías de la permeación de hidrógeno, como se muestra en la gráfica de la Figura 38.

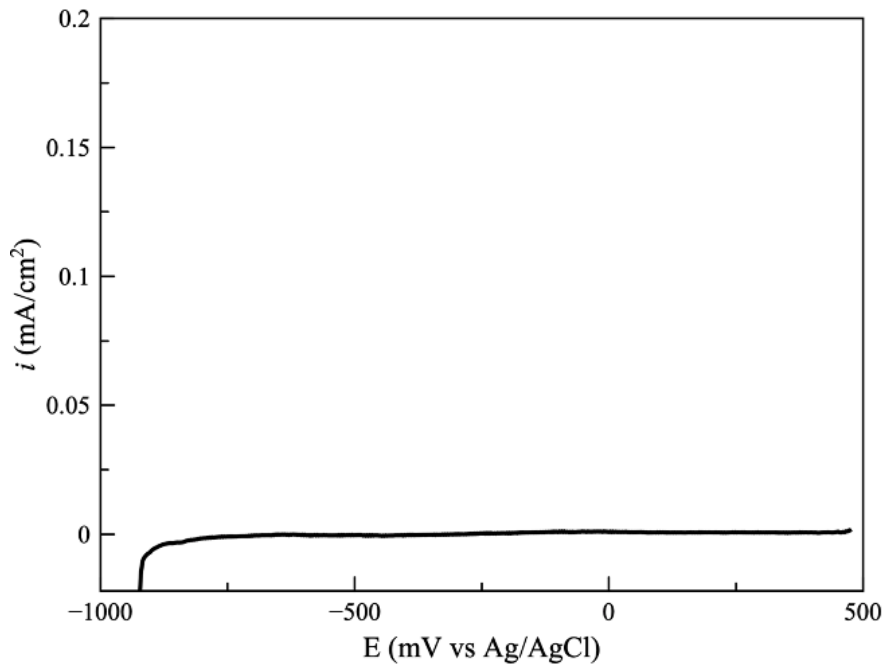


Figura 38. Gráfica de polarización para el acero DP590 en NaOH 0.1 N para la obtención del OCP a temperatura ambiente.

4.2.2 Estabilización del sistema

Para la estabilización del sistema se le aplicó un potencial constante de -300 mV vs el electrodo de Ag/AgCl con una densidad de corriente de $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al acero DP590 (electrodo de trabajo), como se muestra en la Figura 39, con la finalidad de determinar el tiempo en el cual la muestra a analizar llegara a su estado estacionario. Se observa el tiempo en que el acero DP590 (electrodo de trabajo) llega a su estado de estabilización sucede a las 20 horas, obteniendo una corriente cercana a cero.

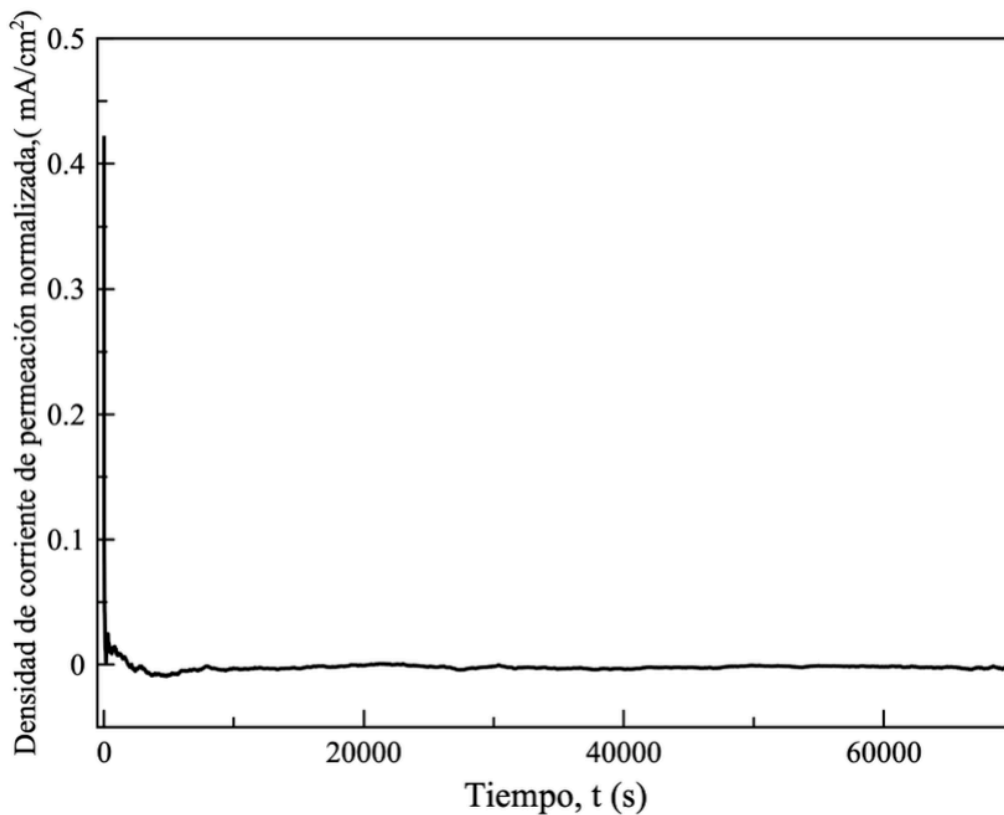


Figura 39. Gráfica de estabilización del sistema

4.2.3 Permeación de hidrógeno

Después de la estabilización del sistema se vierte a la celda de carga H_2SO_4 0.1 N, se realiza un proceso de pre-carga con el objetivo de producir hidrógeno durante 30 min aplicándole un potencial de -1.25 V, posteriormente se realiza la permeación de hidrógeno por medio de cronoamperometría por 2 horas aplicándole un valor de densidad de corriente de 10 mA/cm^2 .

En la gráfica de la Figura 40, se muestra una curva corriente vs tiempo, al inicio de la gráfica se muestra una alta densidad de corriente, indicando que la muestra de acero no ha llegado a su estado de pasivación y por consecuencia es susceptible a la corrosión. El acero al estar en un estado pasivo se encontró a un valor de $1.5 \mu\text{A/cm}^2$. Comenzando el proceso de permeación la curva muestra un aumento de densidad de corriente atribuido a la difusión de hidrógeno a través de la muestra de acero DP590 oxidándose en la celda anódica.

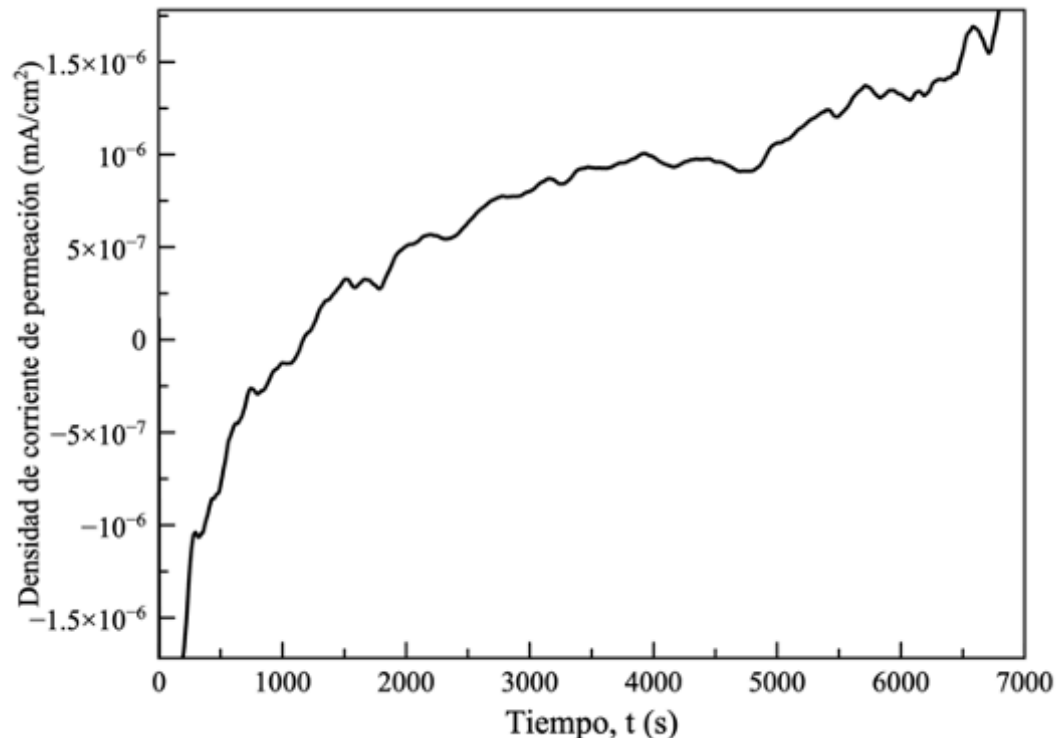


Figura 40. Permeación de hidrógeno en H_2SO_4 a 0.1 N.

En la gráfica de la Figura 41, se muestra de manera completa el proceso de estabilización y permeación de hidrógeno donde está identificado por 3 zonas.

- I. Zona de estabilidad: En esta zona se presenta una caída exponencial de la corriente hasta el momento en donde el sistema se llega a estabilizar en un estado estacionario, se debe cuando la corriente es cercana a cero. Para el acero DP590 se tomó un tiempo de estabilización de 20 horas.
- II. Zona de permeación: Se da al crecimiento de la corriente en respuesta a la difusión y a la permeación de hidrógeno que está sucediendo a través del acero DP590, justo después de difundirse por el acero llega a la celda de detección en donde se lleva a cabo la oxidación.
- III. Zona de flujo de hidrógeno: en esta zona se observa cuando el sistema llega a un punto máximo de corriente donde hay una alta concentración de hidrógeno y posteriormente el punto máximo de la corriente va disminuyendo y la permeación se mantiene constante.

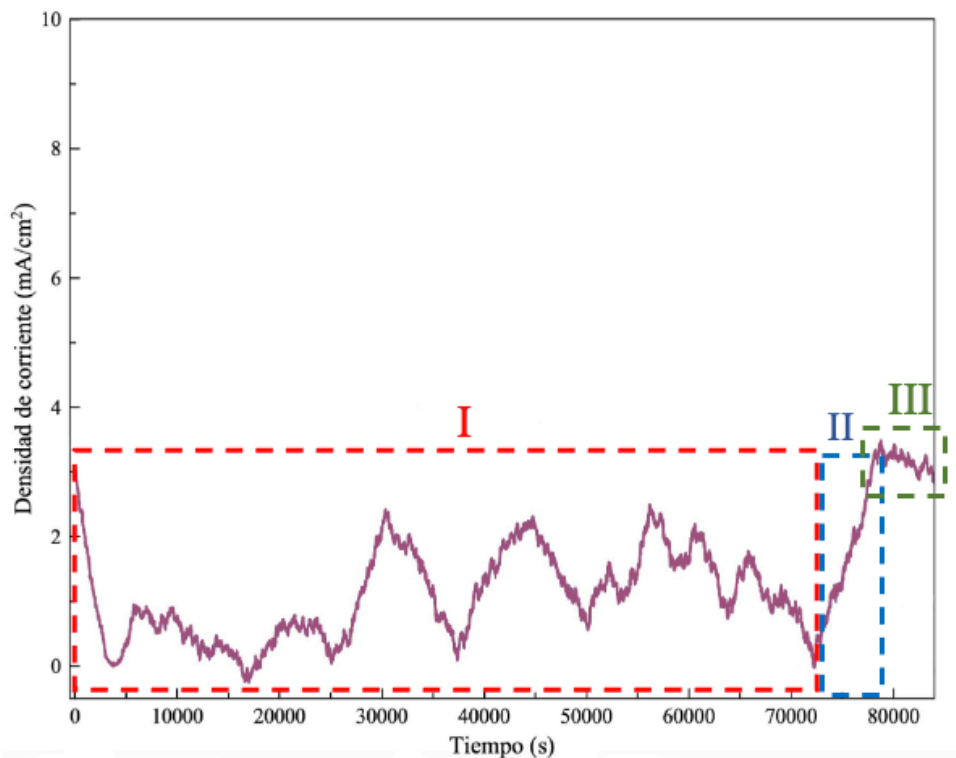


Figura 41. Gráfica de permeación de hidrógeno.

4.2.4 Obtención de valores de difusión de hidrógeno.

Los valores de difusión de hidrógeno se obtienen por medio de la gráfica anterior donde primero se tiene que normalizar la corriente de permeación de hidrógeno para el acero DP590, como se muestra en la Figura 42.

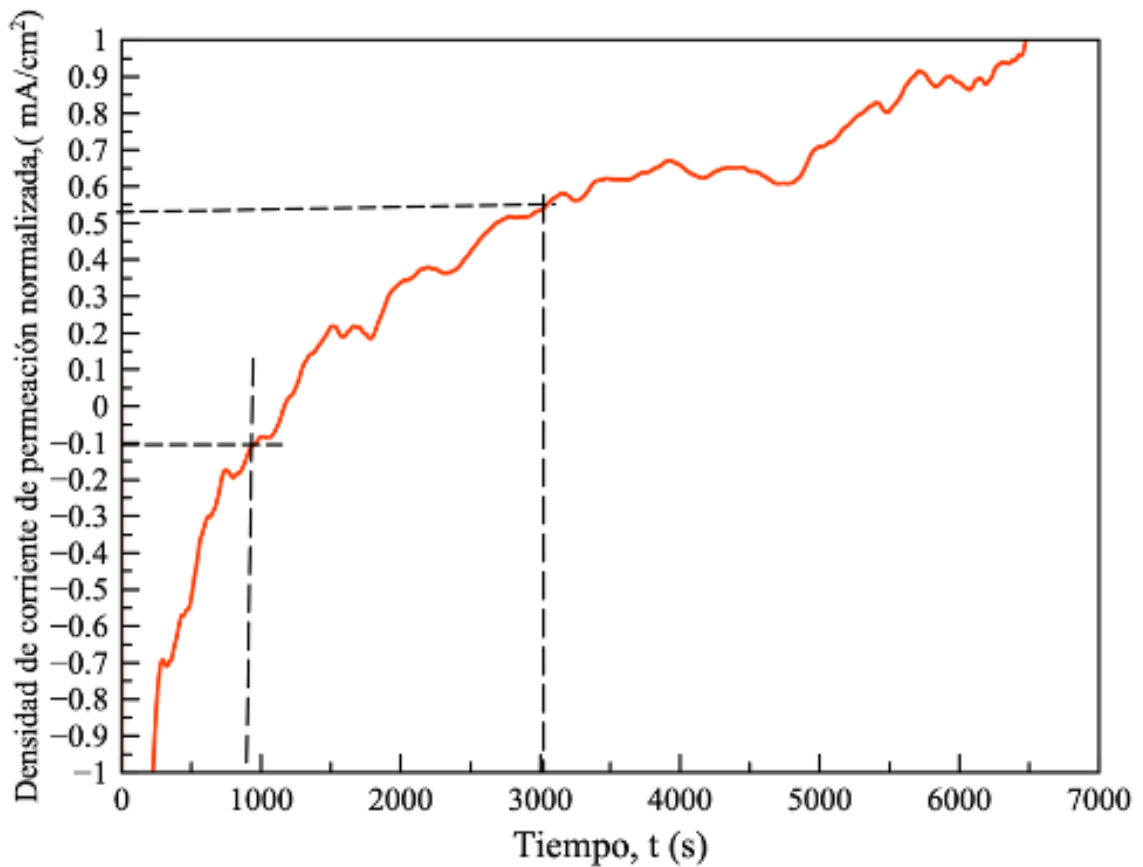


Figura 42. Gráfica de corriente de permeación de hidrógeno normalizada.

La gráfica se obtiene para determinar los coeficientes de difusión mediante dos métodos:

1. Método de tiempo de roptura (The breackthrough time method)
2. Método de tiempo de retraso (The lag time method)

Ambos métodos consisten en determinar el tiempo requerido para alcanzar las fracciones específicas de la densidad de corriente de permeación (J_{∞}).

El primer método es identificar el tiempo para que la densidad de corriente J_p alcance un 10% de J_∞ . El valor representa el tiempo necesario de los primeros átomos de hidrógeno pasen completamente a través de la membrana y se lleva a cabo por medio de la siguiente ecuación.

$$D_{bt} = \frac{L^2}{15.3t_{bt}} \quad (33)$$

Donde:

D_{bt} : coeficiente de difusión de hidrógeno

L: espesor de la membrana

t_{bt} : densidad de corriente

Para el cálculo de coeficiente de difusión de hidrógeno, es necesario tomar en cuenta el espesor de la membrana para alcanza el 10% de la densidad de corriente.

En el segundo método el coeficiente de difusión de hidrógeno se obtiene mediante la determinación del tiempo de espera, el tiempo requerido consiste en alcanza el 63% de J_∞ . El coeficiente de difusión se lleva a cabo por medio de la siguiente ecuación.

$$D_{lag} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (34)$$

Donde:

D_{lag} : Coeficiente de difusión de hidrógeno

T_{lag} : Tiempo de espera para alcanzar el 63%

Previamente de los métodos se debe medir el espesor de las muestras y representar el valor en metros (m).

Los datos de corriente se convierten de mA a μA según se necesiten. Para calcular el área activa de la muestra de acero se tiene que considerar la superficie de la muestra que se está en contacto con el electrolito y sobre la que ocurren las reacciones redox, Dividir la corriente en mA a μA por el área activa para obtener la densidad de corriente, para poder graficar la curva de polarización de densidad de corriente de permeación de hidrógeno vs. Potencial aplicado, el área se reporta en cm^2 .

Para obtener el valor de difusión es necesario convertir la gráfica anterior en la curva de densidad de corriente de permeación de hidrógeno normalizada vs tiempo, es necesario identificar el valor de J_{∞} en mA/cm^2 o $\mu A/cm^2$. Este valor es un valor constante de la curva de permeación al finalizar la medición.

Se obtiene la relación de $\frac{J_p}{J_{\infty}}$ que se da en los valores de densidad de corriente utilizados en la gráfica anterior divididos por el valor de J_{∞} .

En la Tabla 1 se muestran los coeficientes de difusión de hidrógeno obtenidos de 4 muestras de acero DP590 calculados por mediante los dos métodos ya mencionados.

Tabla 1. Coeficiente de difusión de hidrógeno calculado.

Muestra	Espesor (m)	$J_{\infty}(mA/cm^2)$	$t_{bt}(s)$	$D_{bt}(m^2/s)$	$t_{lag}(s)$	$D_{lag}(m^2/s)$
1	0.0022	1.5×10^{-6}	971	3.26×10^{-10}	3012	2.68×10^{-10}
2	0.0021	1.45×10^{-4}	390	7.39×10^{-10}	487	1.51×10^{-9}
3	0.0022	1.25×10^{-4}	1100	2.88×10^{-10}	2573	3.14×10^{-10}
4	0.0022	3.5×10^{-2}	6950	4.55×10^{-11}	7425	1.09×10^{-10}

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

De la técnica de permeación de hidrógeno por medio de una doble celda Devanathan. En cuanto al diseño y construcción de las doble celdas de permeación de hidrógeno resultaron ser óptimas para la experimentación, como también las abrazaderas y empaques que se construyeron. Aunque cabe mencionar que diseño del clamp es perfeccionable en función del tipo de muestras a utilizar.

Para la técnica de permeación de hidrógeno se recolectaron datos de coeficientes de difusión para el acero DP590 de 1.09×10^{-10} hasta 3.14×10^{-10} en el cual estos datos de coeficiente de difusión de hidrógeno tienen una difusión promedio para este tipo de acero basado en la literatura reportada, lo que informa que se tiene una buena estimación para las aplicaciones prácticas, cabe señalar que, a pesar de las corrientes bajas que se llegaron a registrar indica que la sensibilidad del método es tal que se permite obtener estimaciones adecuadas de los coeficientes de difusión.

5.2 Recomendaciones

- Para la realización de los análisis electroquímicos la parte de estabilizar el sistema es muy importante por lo que es necesario descartar todo tipo de alteraciones que se encuentran en la densidad

de corriente que no permanecen en el experimento de permeación, debido a que el equipo tiene una alta sensibilidad de detectar cualquier tipo de ruido de su entorno.

- Es recomendable utilizar una caja de Faraday al momento de realizar las experimentaciones, para poder disminuir las ondas sonoras de su entorno.
- El tiempo de estabilización llega a variar y esto depende del tipo de acero que se estará analizando como también su espesor.

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESIGNACION	UNIDAD
A	Área de muestra expuesta en la celda de oxidación	m^2
$C(X, T)$	Concentración de celosía de hidrógeno en función de la posición y el tiempo	$mol \cdot m^{-3}$
C_0	Concentración sub-superficial de hidrógeno atómico en sitios de celosía intersticial en el lado de carga de la muestra	$mol \cdot m^{-3}$
C_{0R}	Suma de la concentración de hidrógeno debajo de la superficie en los sitios de la red intersticial y los sitios de trampa reversible en el lado de carga de la muestra	$mol \cdot m^{-3}$
D_L	Coefficiente de difusión de celosía de hidrógeno atómico	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{EFF}	Coefficiente de difusión efectivo del hidrógeno atómico basado en el tiempo transcurrido correspondiente a $J(t) / J_{ss} = 0,63$	$m^2 \cdot s^{-1}$
F	Constante de Faraday ($F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$C \cdot \text{mol}^{-1}$
$J(T)$	Flujo de permeación de hidrógeno atómico dependiente del tiempo	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

	medido en el lado de oxidación de la muestra	
JSS	Flujo de permeación de hidrógeno atómico en estado estacionario medido en el lado de oxidación de la muestra	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$
$J(t)/JSS$	Flujo normalizado de hidrógeno atómico	1
$I(t)$	Corriente de permeación de hidrógeno atómico dependiente del tiempo	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
ISS	Corriente de permeación de hidrógeno atómico en estado estacionario	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
L	Espesor de la muestra	m
T	Tiempo transcurrido desde el inicio de la carga de hidrógeno	s
TB	Tiempo transcurrido medido extrapolando la porción lineal del transitorio de corriente de permeación ascendente	s
T_{LAG}	Tiempo para alcanzar un valor de $J(t) / J_{ss} = 0,63$	
X	Distancia en la muestra medida en la dirección del espesor	m
T	Tiempo normalizado ($DI t / L^2$)	1
T_{LAG}	Tiempo normalizado para alcanzar un valor de $J(t) / J_{ss} = 0,63$	1
E_{CORR}	Potencial de corrosión	

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de burbuja donde se observa las distintas familias de aceros utilizados dentro de la industria automotriz.	3
Figura 2.	Microestructura esquemática de un acero de doble fase (DP).....	5
Figura 3.	Microestructura esquemática de un acero TRIP.	6
Figura 4.	Microestructura de un acero TWIP [4].	7
Figura 5.	Diseño de una celda electroquímica simple.	9
Figura 6.	Corrosión, metalurgia extractiva.	9
Figura 7.	Esquema de las condiciones para producir la fragilización por hidrógeno. 13	
Figura 8.	Esquema de las microestructuras ordenadas de mayor a menor que presentan fragilización por hidrógeno [14].	14
Figura 9.	Microestructura de un acero con aparición de roturas después de ser sometido en un ambiente hidrogenado [17].	15
Figura 10.	Desarrollo de entrada del hidrógeno en la estructura de un acero cuando el hidrógeno proviene de una A) disolución acuosa e B) hidrógeno gaseoso [18].	16
Figura 11.	Secuencia del proceso de fragilización por hidrógeno.	17
Figura 12.	Esquema de las celdas Electroquímicas.	19
Figura 13.	Curva típica de permeación de hidrógeno: corriente anódica representada por el flujo J por el tiempo [22].	23

Figura 14.	Diagrama de la celda con sus estructuras principales [8].	27
Figura 15.	Curvas de permeación en diferentes densidades de corriente [24].	29
Figura 16.	Curva de permeación que se midió y teórica [24].	30
Figura 17.	Ciclo de permeación de 4 a 6 días [28].	34
Figura 18.	Gráfica a) se obtuvo a través de la ecuación de decaimiento (17) de -1600 a -1400 mV, b) se obtuvo por medio de la ecuación en aumento (16) de -1400 a 1600 mV por medio de solución NaOH a 0.1 N [28].	35
Figura 19.	Grafica de permeación donde el primer paso es la precarga, transitorios parciales y bucle transitorio [29].	36
Figura 20.	Grafica lineal, donde indica una corriente de permeación controlada [29].	37
Figura 21.	Grafica de concentración de hidrógeno [29].	39
Figura 22.	Esquema de la celda Devanathan – Stachurski.	41
Figura 23.	Diagrama de la estrategia preliminar propuesta para obtener los parámetros del método.	42
Figura 24.	Muestra de acero DP590 maquinada.	43
Figura 25.	Representación esquemática del montaje de la celda.	46
Figura 26.	Potenciostato / Galvanostato marca Autolab.	47
Figura 27.	Potenciostato/Galvanostato conectada a la celda de detección que se encuentra señalada con el círculo.	48
Figura 28.	Fuente de poder marca Volteq, utilizada para la celda de carga.	48
Figura 29.	Fuente de poder conectada a la celda de carga.	49
Figura 30.	Celda de carga conectada a la fuente de poder y celda de detección conectada al potenciostato / galvanostato	52

Figura 31.	Esquema de los pasos del procedimiento de permeación de hidrógeno.	53
Figura 32.	Esquema de la semi-celda y la brida de interconexión.	54
Figura 33.	Esquema de la tapa de la semi-celda Devanathan.	55
Figura 34.	Esquema del sistema de sellado.	56
Figura 35.	Celdas Devanathan – Stachurski de vidrio.	57
Figura 36.	Celda ensamblada con los clamps de Nylamid.	58
Figura 37.	Clamps y empaques ya fabricados junto con las celdas.	58
Figura 38.	Gráfica de polarización para el acero DP590 en NaOH 0.1 N para la obtención del OCP a temperatura ambiente.	59
Figura 39.	Gráfica de estabilización del sistema	60
Figura 40.	Permeación de hidrógeno en H ₂ SO ₄ a 0.1 N.	61
Figura 41.	Gráfica de permeación de hidrógeno.	62
Figura 42.	Gráfica de corriente de permeación de hidrógeno normalizada.	63

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Coeficiente De Difusión De Hidrógeno Calculado.	65
----------	--	-----------

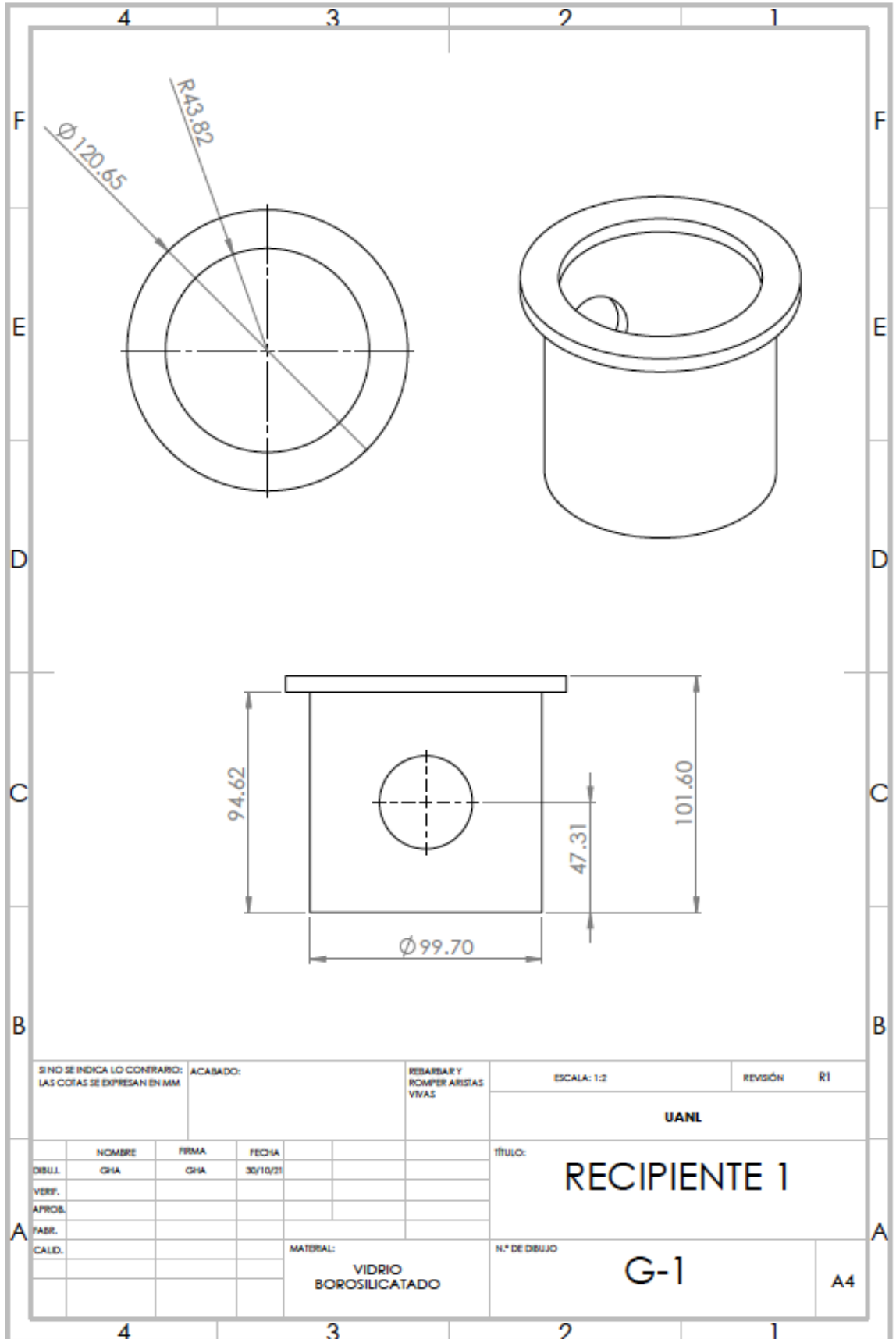
REFERENCIAS

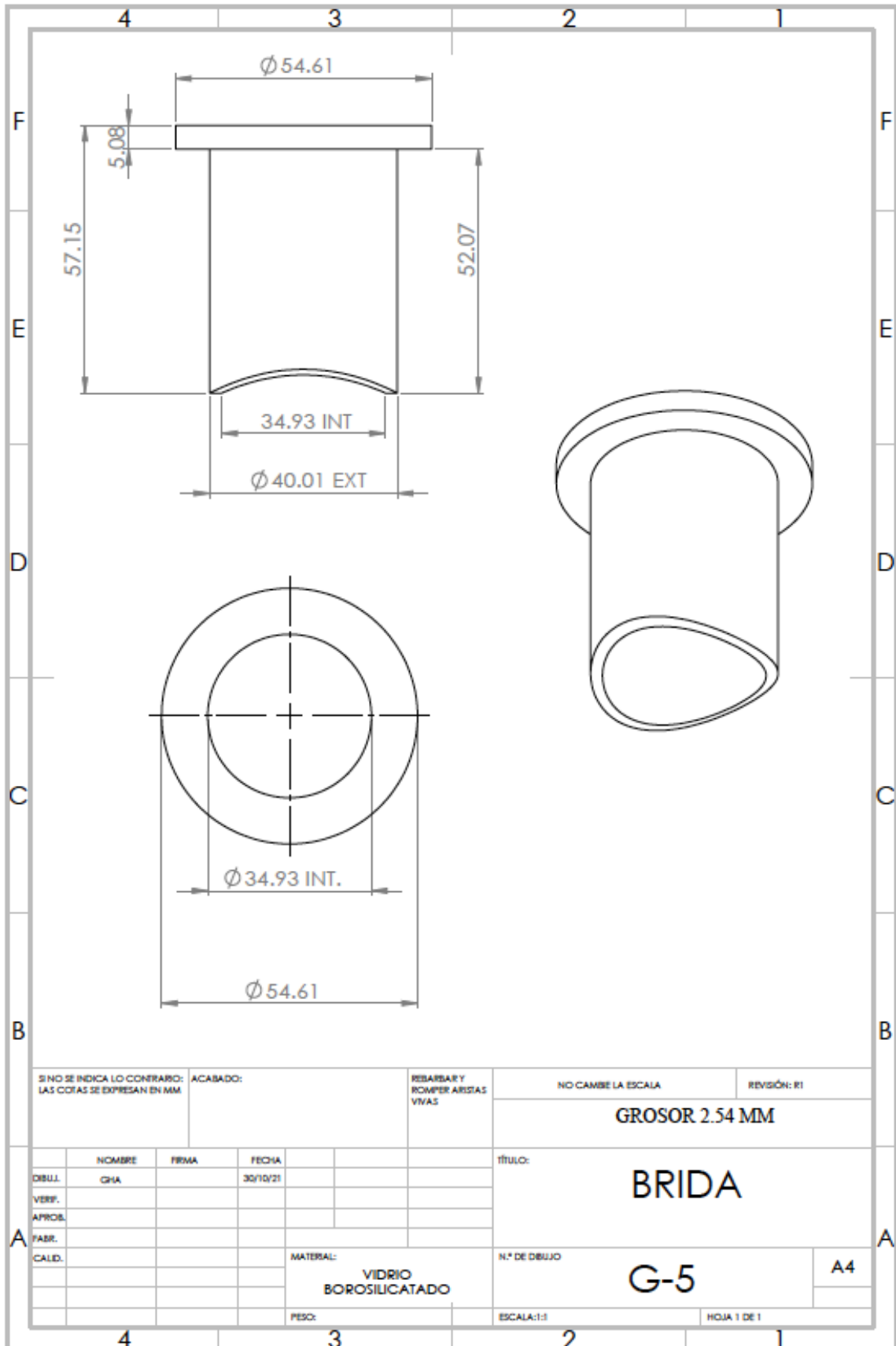
- [1] Horvath, C. D. (2021). Advanced steels for lightweight automotive structures. Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles.
- [2] R. Huziak, R. K. (2008). Advanced high strength steels for automotive industry. Archives of civil and mechanical engineering.
- [3] Wold Auto Steel (2009). Advanced high strength steel (AHSS) application guidelines.
- [4] Tisza, M. (2020). Development of Lightweight Steel for Automotive Applications. Engineering Steels and High Entropy-Alloys.
- [5] Wright, R. N. (2011). Relevant Aspects of Carbon and Low Alloy Steel Metallurgy. Wire Technology.
- [6] Horvath CD. Advanced steels for lightweight automotive structures. In: Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles. 2010. pp. 332-356.
- [7] Fukai, Y. The metal-hydrogen system. 2. ed. Berlim: Springer.
- [8] Donald R. Askeland, P. P. (2013). Ciencia e Ingeniería de materiales, Sexta edición. Cengage Learning.
- [9] Fontana, M. (s.f.). Corrosion Engineering. Mcgraw-hill.
- [10] NACE international. (2016). Pitting corrosion. Nace international journal.
- [11] Garrison Jr.M.O.H.Amuda. (2017). Stainless Steels: Martensitic. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering.
- [12] D.J. F.G, Hydrogen Re-Embrittlement Susceptible Of Ultra High Strength Steels. Creanfield University School and Manufacture Science.

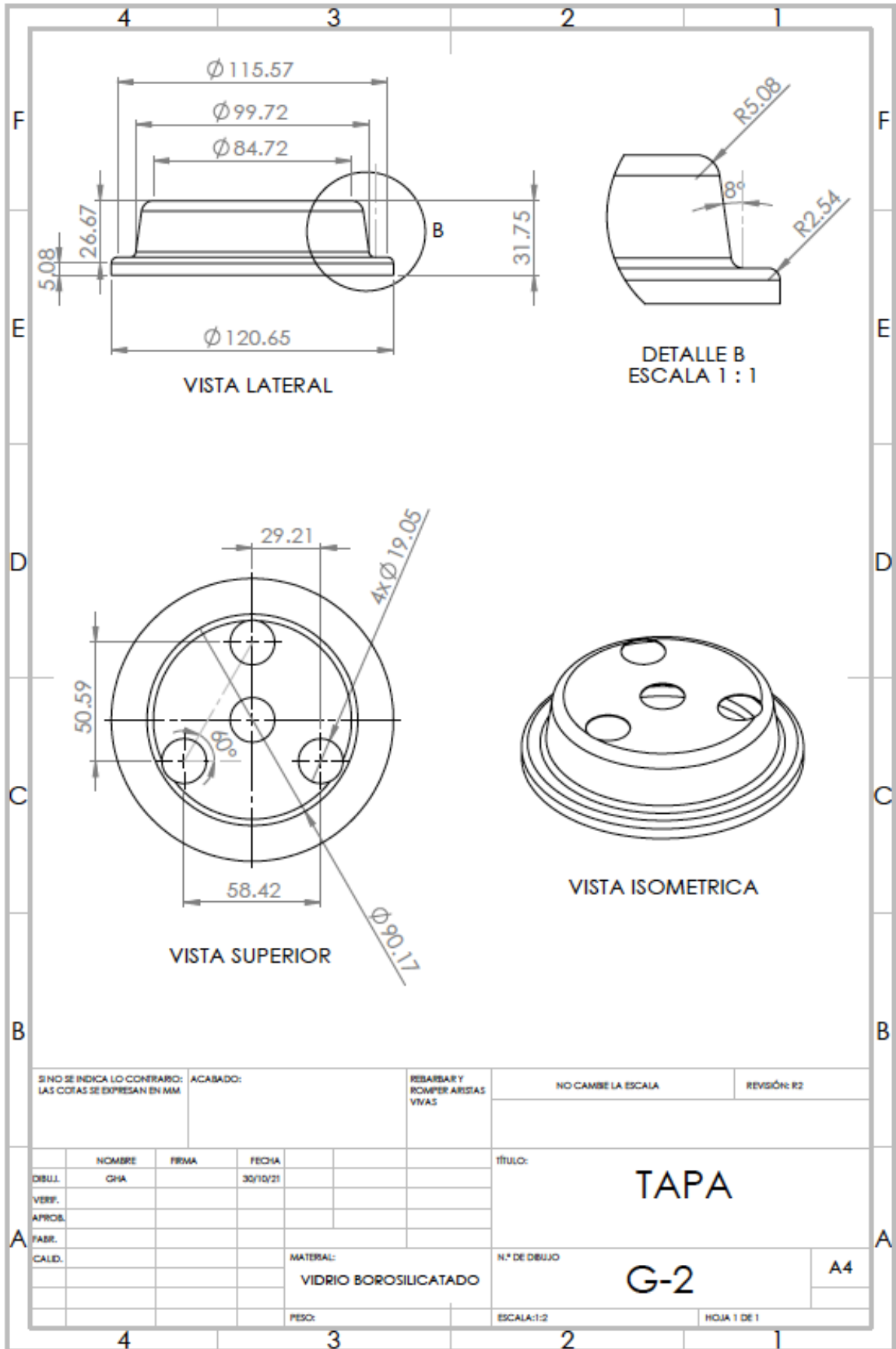
- [13] A.IversenB.Leffler. (2010). 3.04 - Aqueous Corrosion of Stainless Steels. Shreir's Corrosion, 3, Pages 1802-1878.
- [14]Y.murakami, T.K, P.S, "hydrogen embrittlement of high strength steel" vol.97, pp 227-243".
- [15] Aránzazu A. G, Influencia del Hidrógeno en las Propiedades Mecánicas de Algunos Materiales Metálicos, Universidad Pública de Navarra.
- [16]G.M Pressouyre, Trap theory oh Hydrogen embrittlement, Acta Metall, Vol 28, No.7.
- [17] Lee, J. P. (2020). Effective hydrogen diffusion coefficient for CoCrFeMnNi high-entropy alloy and microstructural behaviors after hydrogen permeation. International Journal of Hydrogen Energy, 45, 10227-10232.
- [18] Wei, M. a. (s.f.). Hydrogen partitioning model for hydrogen assisted crack growth. Metall. Trans. Vol 16.
- [19] INTERNATIONAL STANDARD (2013). Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique. ISO / FDIS 17081.
- [20] Devanathan, M. A. V., & Stachurski, Z. (1962). The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proceedings of the Royal Society of London, 270(1340), 90–102.
- [21] Fischer, F.D, Mori,G; Svoboda, J "Modelling the influence of trapping on hydrogen permeation in metals" corrosionScience, V.76, p 382.389.
- [22] Horvath CD. Advanced steels for lightweight automotive structures. In: Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles. 2010. pp. 332-356.
- [23] Hay, M.G; "Corelation of laboratory hydrogen induced cracking test environments with field sour gas environments using hydrogen permeation measurements" corrosion 91, The nace annual.
- [24] Darya Rudomilova, T. P.-A. (2019). "The effect of microstructure on hydrogen permeability of high strength steels." Materials and Corrosion, 909-917.
- [25] Venezuela, J., Zhou, Q., Liu, Q., Zhang, M., & Atrens, A. (2018). Hydrogen Trapping in Some Automotive Martensitic Advanced High-Strength Steels. Advanced Engineering Materials.

- [26] A. MecNabb., P.K. Foster., (1963) Trans. Metall. soc. AIME.
- [27] R.A Oriani, (1970) Acta Metall.
- [28] T.zakroczymski, (2006)Electrochim. Acta.
- [29] Mallick, D., Mary, N., Raja, V., & Normand, B. (2021). Study of Diffusible.
- [30] ASTM G148 (Reapproved 2018) "Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique".
- [31] Cuadrado Martínez, R. D., Del Valle Alonso, M., & Aramendiz Quiroz, Y. C. (2003). Diseño Y Construcción De Un Equipo Trazador De Curvas Potenciostáticas Y Potenciodinámicas Para Pruebas De Laboratorio Que Determinen El Comportamiento De Materiales En Medios Corrosivos.

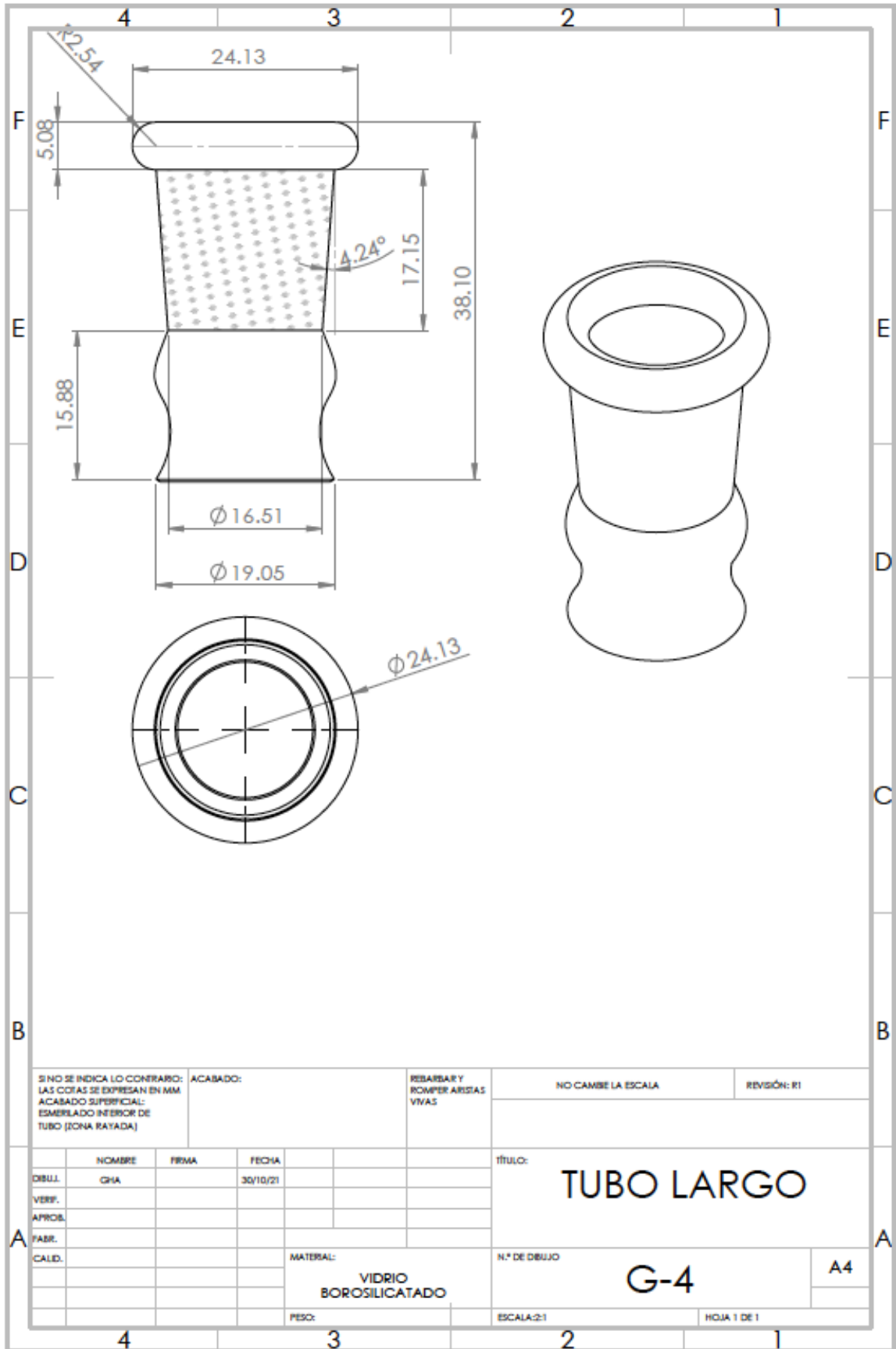
ANEXO A

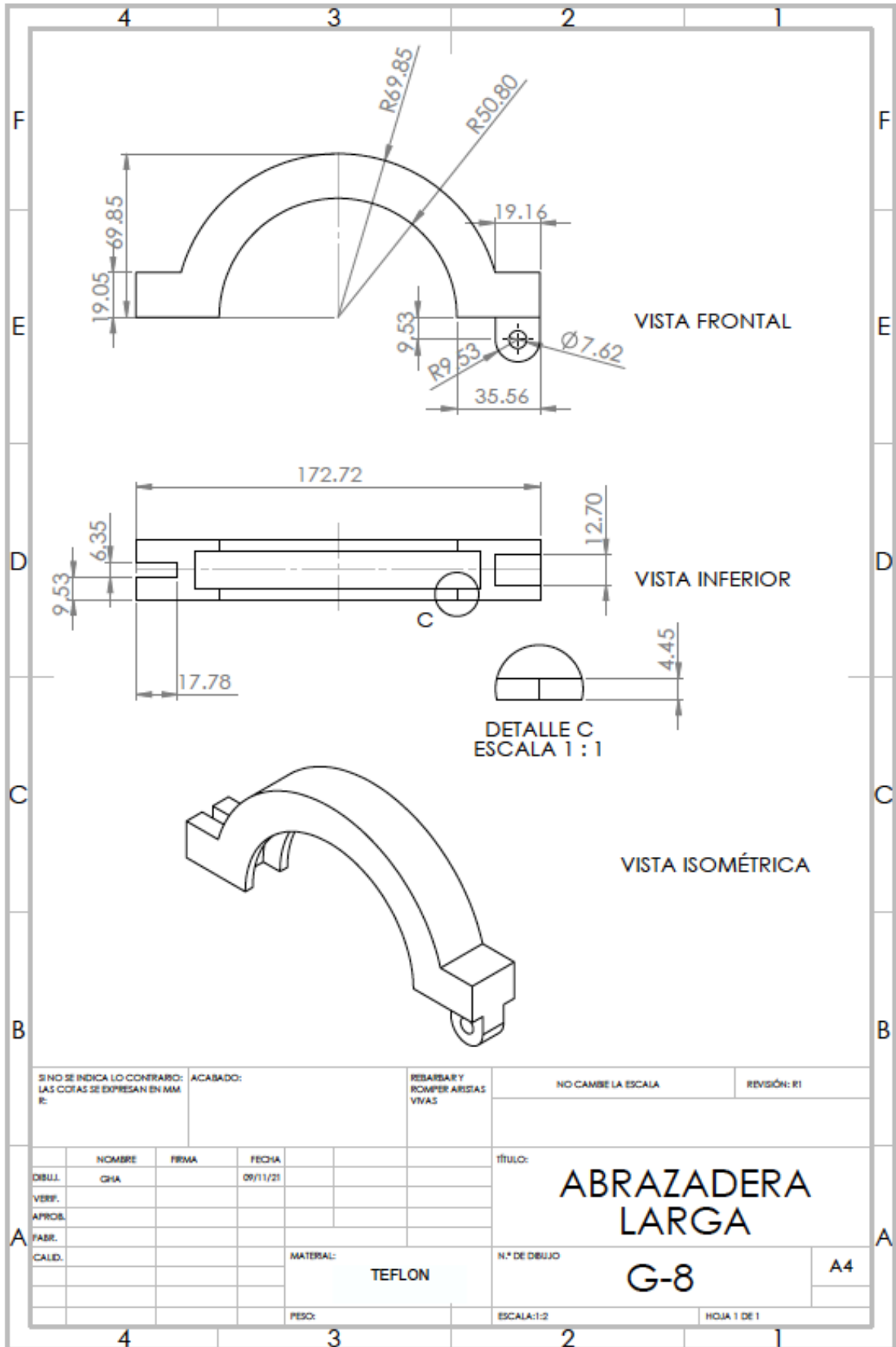




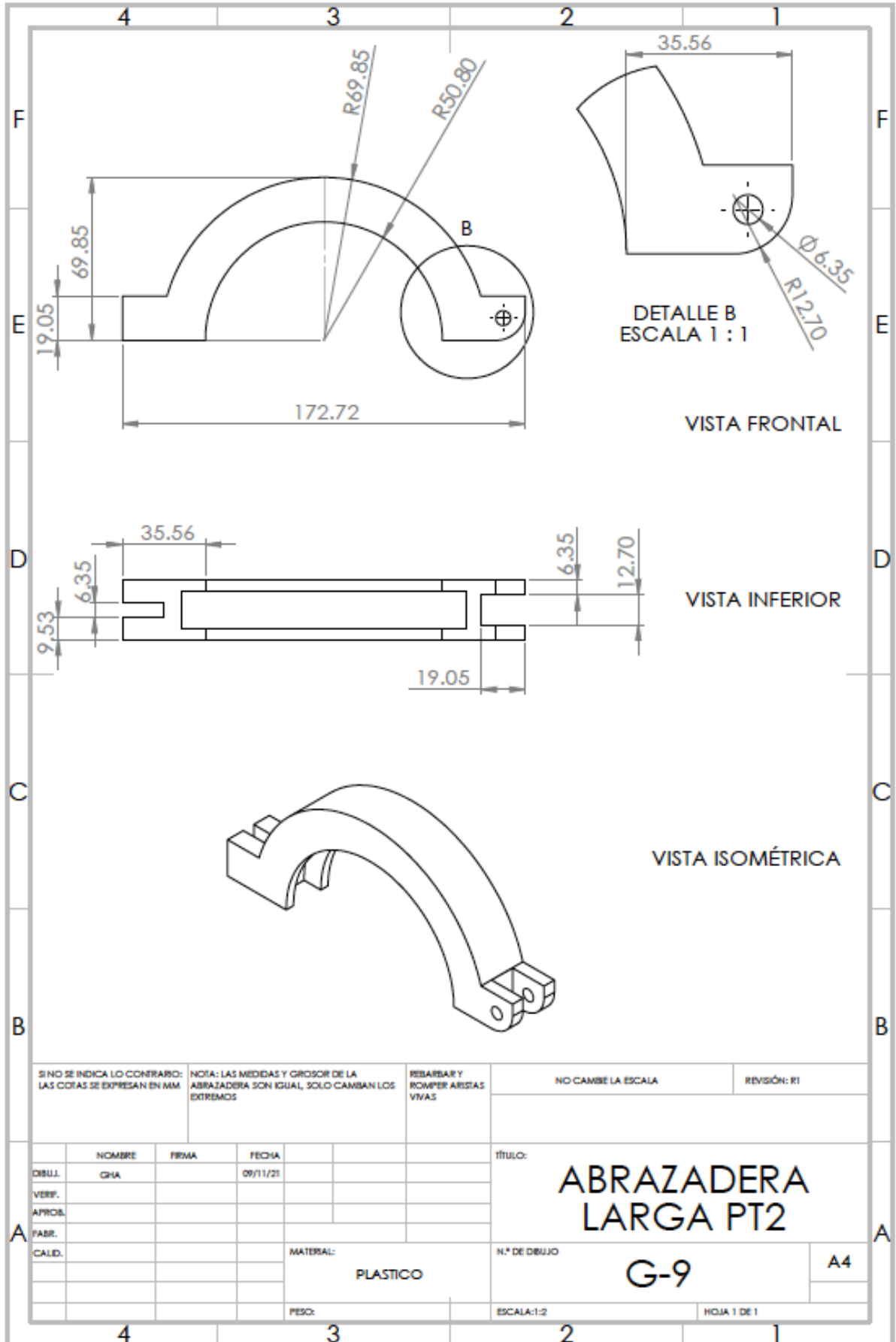


SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM			ACABADO:		REBARBAR Y PONER ARISTAS VIVAS		NO CAMBE LA ESCALA		REVISIÓN: R2																																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>NOMBRE</th> <th>FIRMA</th> <th>FECHA</th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>DIBUJ. GHA</td> <td></td> <td>30/10/21</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>VERIF.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>APROB.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>FABR.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>CALID.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					NOMBRE	FIRMA	FECHA			DIBUJ. GHA		30/10/21			VERIF.					APROB.					FABR.					CALID.					TÍTULO: TAPA			N.º DE DIBUJO G-2		A4	
NOMBRE	FIRMA	FECHA																																							
DIBUJ. GHA		30/10/21																																							
VERIF.																																									
APROB.																																									
FABR.																																									
CALID.																																									
MATERIAL: VIDRIO BOROSILICADO					PESO:		ESCALA: 1:2		HOJA 1 DE 1																																





SINO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM E:		ACABADO:	REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS	NO CAMBE LA ESCALA	REVISIÓN: R1
DIBUJ.	NOMBRE	FIRMA	FECHA	TÍTULO: ABRAZADERA LARGA	
VERIF.	GHA		09/11/21		
APROB.					
FABR.					
CALID.					
	MATERIAL:			N.º DE DIBUJO	A4
	TEFLON			G-8	
	PESO:			ESCALA:1:2	HOJA 1 DE 1



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO:
LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM

NOTA: LAS MEDIDAS Y GROSOR DE LA
ABRAZADERA SON IGUAL, SOLO CAMBIAN LOS
EXTREMOS

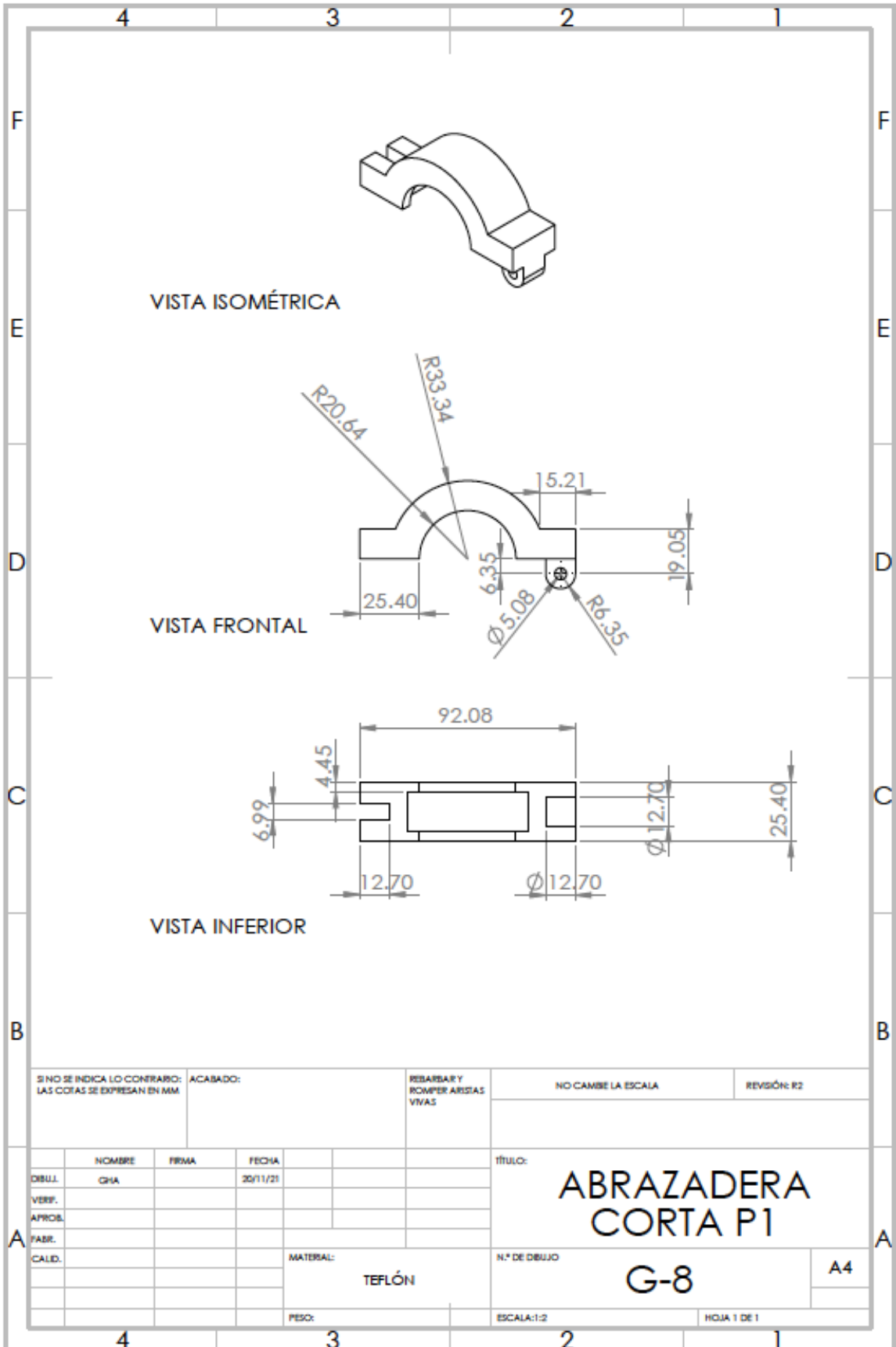
REBARBAR Y
ROMPER ARISTAS
VIVAS

NO CAMBIE LA ESCALA

REVISIÓN: R1

	NOMBRE	FIRMA	FECHA	
DIBUJ.	GHA		09/11/21	
VERIF.				
APROB.				
FABR.				
CALED.				

TÍTULO:	ABRAZADERA LARGA PT2	
Nº DE DIBUJO	G-9	A4
ESCALA:1:2		HOJA 1 DE 1



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM		ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS	NO CAMBE LA ESCALA	REVISIÓN: R2
DIBUJ.	GHIA	FECHA	20/11/21	TÍTULO: ABRAZADERA CORTA P1		
VERIF.				N.º DE DIBUJO G-8		
APROB.				MATERIAL: TEFLÓN		A4
FABR.				PESO:		ESCALA: 1:2
CALID.				ESCALA: 1:2		HOJA 1 DE 1

