



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas



Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

“Aplicación en Campo de un Sensor Electroquímico de Hidrógeno”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctor en Ciencias en Metalurgia y Materiales

PRESENTA:

M. en C. Ivan Xicotencatl García Pérez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Jesús Gilberto Godínez Salcedo

México, D.F.

2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 14 del mes de Agosto del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Aplicación en campo de un sensor electroquímico de Hidrógeno”

Presentada por el alumno:

GARCÍA

Apellido paterno

PÉREZ

Apellido materno

IVAN XICOTENCATL

Nombre(s)

Con registro:

A	0	9	0	2	0	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO

DR. JORGE LUIS GONZÁLEZ VELÁZQUEZ

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ



DR. ELÍAS RANGEL SALINAS

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. ROGELIO SOTELO BOYAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 9 del mes de Agosto del año 2013, el (la) que suscribe Ivan Xicotencatl García Pérez alumno(a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales, con número de registro A090209, adscrito(a) al Sección de Investigación y Posgrado, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Jesús Gilberto Godinéz Salcedo y cede los derechos del trabajo titulado Aplicación en Campo de un Sensor Electroquímico de Hidrógeno, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones dirl.metalurgia@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma del alumno(a)
M. en C. Ivan Xicotencatl García Pérez

Resumen

En este trabajo se realizó la evaluación de un sensor electroquímico para la detección de hidrógeno infiltrado tuberías y equipos empleados en la industria petroquímica. Como primer paso se probó la respuesta del sensor electroquímico a la detección de hidrógeno en función del tiempo. Con lo que se determinaron las condiciones que brindan una buena respuesta del sensor. El sensor responde a la detección de hidrogeno en función del tiempo, siendo el tiempo de difusión y detección de hidrógeno de 7 minutos para un acero AISI-SAE 1018 con espesor de 1.7 mm y el potencial desarrollado es satisfactorio con un valor aproximado a los 600 mV. Se diseñó y fabricó una celda para la calibración del sensor electroquímico, que fue calibrado en base a la ecuación de Nernts. Se corrobora que el sensor responde a los cambios de pH del medio, ya que al incrementar el valor del pH del medio el potencial desarrollado disminuye y el tiempo de detección de hidrógeno difundido aumenta. Resultados de la aplicación de la norma ASTM G148-97 indican que la corriente de infiltración disminuye al aumentar el pH del medio y el tiempo de difusión es mayor al incrementar el pH del medio. Estos resultados concuerdan con los obtenidos de las mediciones del sensor. Las pruebas en componentes en servicio fueron exitosas, se detecto hidrógeno difundido en líneas del sector operativo ATASTA-CD PEMEX en Ciudad del Carmen Campeche y en Copite – Bateria Matapionche del activo integral Veracruz PEMEX. Los resultados de campo corroboran que el sensor tiene buen funcionamiento para la detección de hidrógeno difundido y que este es sensible a los cambios en composición del medio, así como también a los gradientes de composición existentes en las líneas en servicio.

Abstract

This work describes the evaluation of an electrochemical sensor for hydrogen detection infiltrated in pipes lines and equipment used in the petrochemical industry. As a first step the response of the electrochemical sensor was tested for the detection of hydrogen in function of time. The conditions were determined to give a good response from the sensor. The sensor responds to the detection of hydrogen in function of time, with a diffusion time and detection of hydrogen in 7 minutes using AISI-SAE 1018 steel with a thickness of 1.7 mm and the potential developed is satisfactory with a value of approximately 600 mV. A calibration cell for the electrochemical sensor was developed, which was calibrated based on the Nernts equation. The sensor responds to changes in pH of the environment, the potential developed decreases and diffusion time increases when the pH of the environment increases. Results of the application of ASTM G148-97 indicate that infiltration current decreases with increasing pH of the medium and the diffusion time is increased by increasing the pH of the medium. These results are agreed with those obtained from sensor measurements. The tests in service components were successful; hydrogen diffused was detected in lines of operating sector Atasta CD PEMEX in Ciudad del Carmen Campeche and Copite - Battery Matapionche Veracruz PEMEX. Field results corroborate that the sensor has good performance for detection of hydrogen diffused and it responses to changes in media composition, as well as the composition gradients existing service lines.

Índice

Resumen.	1
1. Introducción.	1
2 Antecedentes.	
2.1 Corrosión.	3
2.2 Monitoreo de la corrosión.	3
2.3 Corrosión del hierro en un ambiente ácido.	5
2.4 Daño por hidrógeno.	7
2.4.1 Ampollamiento por hidrógeno.	8
2.4.2 Agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH).	9
2.4.3 Decarburación y ataque por hidrógeno.	12
2.5 Tipos de sensores.	13
2.5.1 Sensores amperométricos.	15
2.5.2 Sensor potenciométrico.	18
2.5.3 Ventajas y desventajas de los sensores para el monitoreo de hidrógeno.	20
2.6 Membranas de conducción protónica.	21
2.6.1 Membranas perfluoradas Nafion.	23
2.7 Platino como catalizador.	25
2.8 Procesos redox.	26
2.9 Ecuación de Nernts.	26
2.10 Funcionamiento del Sensor.	27
2.11 Designación G148-97. Practica estándar para la evaluación de captación de hidrógeno y transportación en metales por una técnica electroquímica.	29
3. Desarrollo Experimental.	35
3.1 Ensamble del Sensor.	36
3.1.1 Tratamiento de la Membrana.	37
3.1.2 Montaje del Sensor.	38
3.1.3 Montaje de la celda.	39
3.2 Calibración del Sensor.	41
3.2.1 Diseño y montaje del dispositivo para calibrar el sensor.	41
3.3 Pruebas del sensor calibrado a nivel laboratorio.	43
3.4 Aplicación de la norma ASTM G148-97. Practica estándar para la evaluación de captación de hidrógeno y transportación en metales por una técnica electroquímica.	45

3.5 Resultados de laboratorio.	46
3.6 Mediciones en campo.	46
4 Resultados y discusión.	47
4.1 Corroboración del funcionamiento del sensor.	47
4.2 Calibración del Sensor.	55
4.3 Pruebas con el sensor calibrado.	59
4.4 Aplicación de la norma ASTM G148-97. Practica estándar para la evaluación de captación de hidrógeno y transportación en metales por una técnica electroquímica.	61
4.5 Mediciones efectuadas en campo.	69
5 Conclusiones.	77
Bibliografía.	79

Índice de figuras.

Figura 1. Representación de los ánodos y cátodos existentes en una aleación.	3
Figura 2. Etapas de la reducción de iones hidrógeno.	6
Figura 3. Ilustración esquemática mostrando el mecanismo de ampollamiento por hidrógeno.	8
Figura 4. Efecto de la forma de las inclusiones de sulfuro de manganeso en la permeación de hidrógeno.	11
Figura 5. Vista seccional y circuito equivalente del sensor amperométrico Hay.	16
Figura 6. Vista seccional y circuito equivalente del sensor amperométrico de Christensen-Arup.	16
Figura 7. Curva de permeación de hidrógeno.	18
Figura 8. Vista seccional del sensor potenciométrico Fray – Morris.	19
Figura 9. (a) Esquema del sensor construido como el descrito por Fray – Morris (b) Esquema sensor Fray – Morris modificado.	21
Figura 10. Esquema que muestra las dos fases existentes en la membrana: hidrofóbica, que da consistencia, y la hidrofílica que contiene los grupos iónicos y que es la responsable de la conductividad protónica ¹⁹ .	22
Figura 11. Estructura del Nafion [®] .	23
Figura 12. Esquema del modelo de tres fases de Yeager para explicar la conductividad protónica del Nafion.	24
Figura 13. Esquema de funcionamiento del sensor potenciométrico.	29
Figura 14. Esquema del dispositivo para medición del flujo de hidrógeno.	32
Figura 15. Esquema que muestra el ensamble de los aparatos de medición.	34
Figura 16. Diagrama Experimental.	35
Figura 17. Esquema que ilustra las partes del sensor.	36
Figura 18. Forma y dimensiones de la membrana.	37
Figura 19. a) sensor sin ensamblar y b) sensor ensamblado.	38
Figura 20. Dispositivo para la detección de hidrógeno en función del tiempo.	39
Figura 21. Grafica de corroboración de funcionamiento de sensor.	40
Figura 22. a) Celda de trabajo para prueba de funcionamiento b) sensor sujeto a la placa de acero de la celda.	41
Figura 23. Esquema del dispositivo para la calibración del sensor.	42
Figura 24. Esquema representativo de la grafica de calibración.	43
Figura 25. Dispositivo para pruebas a nivel laboratorio.	44
Figura 26. Medición del potencial a circuito abierto empleando un acero grado AISI – SAE 1018 y solución Na ₂ Cr ₂ O ₇ 0.05M.	47
Figura 27. Diferencia potencial desarrollado en de la celda de pasivación (celda I) durante la prueba de corroboración de funcionamiento del sensor empleando un acero AISI – SAE 1018.	48
Figura 28. Diferencia potencial desarrollado en de la celda de cargado (celda II) durante la prueba de corroboración de funcionamiento del sensor empleando un acero AISI – SAE 1018.	49
Figura 29. Diferencia de potencial desarrollada en celda I y celda II de prueba de corroboración empleando un acero AISI – SAE 1018.	49
Figura 30. Respuesta del sensor para diferentes pruebas de funcionamiento empleando un acero AISI – SAE 1018.	50

Figura 31. Pruebas de pasivación efectuadas a un acero AISI – SAE 1018.	51
Figura 32. Corroboración del funcionamiento del sensor para la prueba 10	53
Figura 33. Corroboración del funcionamiento del sensor para la prueba 11.	53
Figura 34. Corroboración del funcionamiento del sensor para la prueba 12.	54
Figura 35. Dispositivo desarrollado para la calibración del Sensor.	55
Figura 36. Parte posterior del dispositivo para calibrar la celda sensor.	56
Figura 37. Montaje experimental para la calibración de la celda sensor.	57
Figura 38. Comparación entre el resultado experimental de la calibración y el resultado teórico según la ecuación de Nernts.	59
Figura 39. Celda empleada para las pruebas variando el pH del medio.	59
Figura 40. Montaje experimental usado en la pruebas con el sensor variando el pH del medio.	60
Figura 41. Respuesta del sensor al variar el pH del medio.	61
Figura 42. Celda de acuerdo a norma ASTM G148-97.	62
Figura 43. Potencial a circuito abierto a) celda de oxidación solución 0.1 M de NaOH y b) celda de cargado solución Na ₂ SO ₄ 0.1 M en 2 M de H ₂ SO ₄ .	62
Figura 44. Polarización potenciodinámica a) celda de oxidación solución 0.1 M de NaOH y b) celda de cargado solución Na ₂ SO ₄ 0.1 M en 2 M de H ₂ SO ₄ .	63
Figura 45. Resultado de la aplicación de la norma ASTM G148-97.	64
Figura 46. Graficas de permeación de hidrógeno empleando medio de oxidación 0.1 M de NaOH y medio de carga Na ₂ SO ₄ 0.1 M en 2 M de H ₂ SO ₄ .	65
Figura 47. Representación esquemática donde se muestra: el tiempo al que se adiciona la solución, t_b e i_{max} .	66
Figura 48. Resultado de la aplicación de la norma ASTM G148-97 variando el pH de la solución de prueba y empleando un acero grado AISI-SAE 1018.	67
Figura 49. Mediciones realizadas en campo en locación: Sector operativo ATASTA- CD PEMEX tramo 1, tubos de acero API 5L A-106 grado B, posición del sensor $\frac{1}{2}$, composición del medio 3.68% CO ₂ , 3.01% H ₂ SO ₄ y 0.13% H ₂ O.	70
Figura 50. Mediciones realizadas en campo en locación: Sector operativo ATASTA- CD PEMEX tramo 1, tubos de acero API 5L A-106 grado B, posición del sensor $\frac{3}{4}$, composición del medio 3.68% CO ₂ , 3.01% H ₂ SO ₄ y 0.13% H ₂ O.	70
Figura 51. Mediciones realizadas en campo en locación: Sector operativo ATASTA- CD PEMEX tramo 2, tubos de acero API 5L A-106 grado B, posición del sensor $\frac{1}{2}$, composición del medio 3.68% CO ₂ , 3.01% H ₂ SO ₄ y 0.13% H ₂ O.	71
Figura 52. Mediciones realizadas en campo en locación: Sector operativo ATASTA- CD PEMEX tramo 2, tubos de acero API 5L A-106 grado B, posición del sensor $\frac{3}{4}$, composición del medio 3.68% CO ₂ , 3.01% H ₂ SO ₄ y 0.13% H ₂ O.	71
Figura 53. Tramo 1, sector operativo ATASTA-CD PEMEX en Ciudad del Carmen Campeche.	72
Figura 54. Tramo 2, sector operativo ATASTA-CD PEMEX en Ciudad del Carmen Campeche.	73
Figura 55. Mediciones realizadas en campo en locación Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX tramo 1, tubos de acero API	74

5L X52, posición del sensor 1/2, composición del medio 1.67% CO₂, 0.48% H₂S.

Figura 56. Mediciones realizadas en campo en locación Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX tramo 2, tubos de acero API 5L X52, posición del sensor 1/2, composición del medio 0.66% CO₂, 0.20% H₂S. 74

Figura 57. Tramo 1, Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX. 75

Figura 58. Tramo 2, Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX. 75

Índice de Tablas.

Tabla 1. Composición y pH de las soluciones empleadas.	43
Tabla 2. Condiciones del tratamiento de la membrana para diferentes pruebas.	50
Tabla 3. Diferentes condiciones de tratamiento de las muestras para evaluar la pasivación del acero AISI – SAE 1018.	51
Tabla 4. Relación de presiones de y potencial de celda sensor según la ecuación de Nernts.	57
Tabla 5. Resultados de potencial desarrollado en función de presión de gas hidrógeno.	58
Tabla 6. Resultados de potencial desarrollado en función de presión de gas hidrógeno.	58
Tabla 7. Resultados de la medición de pH de las soluciones a emplear en las pruebas variando pH.	60
Tabla 8. Tiempo de difusión, i_{max} y resultado de los cálculos de estimación de D_{eef} .	66
Tabla 9. pH del medio empleado, espesor de las muestras y tiempo de difusión medido.	68
Tabla10. Coeficiente de difusión efectiva (D_{eef}), potencial máximo (E_{max}) y corriente maxima(i_{max}).	68
Tabla 11. Composición química de aceros API A106 grado B y API X52.	75

1 Introducción.

Las principales formas de deterioro encontradas, alrededor del mundo, en líneas de conducción de gas amargo e hidrocarburos (gas natural con agua [H₂O], dióxido de carbono [CO₂], ácido sulfhídrico [H₂S]) son: corrosión uniforme, corrosión localizada, agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (en sulfhídrico) y agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH). Estos deterioros generan reducción del espesor y agrietamiento de los tubos, lo que constituye las causas de reparación y fin de la vida útil de una línea de conducción. La susceptibilidad de un acero AIH depende de factores metalúrgicos importantes, está la presencia de elementos de aleación, microestructura, segregación, propiedades mecánicas y forma de la aleación. Los factores ambientales más importantes son la presencia de H₂S y CO₂, temperatura, pH del medio, y la presencia de iones agresivos, tales como (Cl⁻).

El hidrógeno atómico, producido como resultado de la corrosión general en las paredes internas de tuberías y recipientes de acero, es adsorbido y se difunde a través de éstas y parte de éste sale por la pared exterior y el restante es atrapado en sitios heterogéneos en el acero, conduciendo así al AIH. La infiltración de hidrógeno a través de las tuberías, se puede detectar con un dispositivo electroquímico sujeto a la pared exterior del tubo o recipiente. La concentración de hidrógeno en la superficie interior del tubo (C_H^0) se puede calcular utilizando la densidad de corriente de infiltración, ecuaciones de difusión, espesor de la pared del tubo y coeficiente de difusión. Para que ocurra el AIH, C_H^0 debe ser igual o exceder un valor límite (C_H^{lim}); o sea, la susceptibilidad de un acero al AIH se puede definir en términos de C_H^{lim} y un pH límite (pH_{lim}) de la solución corrosiva bajo la cual ocurre el agrietamiento. Por otro lado se sabe que las propiedades mecánicas de un acero son alteradas en función de la magnitud de infiltración de hidrógeno. De estos antecedentes se concluye que el hidrógeno difundido a causa de la corrosión uniforme en tubos y recipientes de acero que constituyen las líneas de conducción de gas amargo, será un factor determinante en su resistencia mecánica y a la corrosión.

El monitoreo de la infiltración de hidrógeno en componentes en servicio, su relación con las condiciones operativas y las variables metalúrgicas de los aceros empleados para el manejo de hidrocarburos es de gran importancia para la generación de información que permita determinar las condiciones de reales servicio. La generación de información obtenida de laboratorio en conjunto con la obtenida de campo, la implementación y estandarización del uso de un sensor electroquímico, permite estimar la concentración interior de hidrógeno (C_H^0) en condiciones reales de operación y establecer si las condiciones de operación son críticas mediante el establecimiento de un valor de concentración de hidrógeno límite (C_H^{lim}).

Con el uso del sensor electroquímico de hidrógeno se tiene un valor de la presión de hidrógeno, que se puede relacionar con el resultado de otras técnicas de laboratorio. Lo que permite inferir otras variables como son: velocidad de corrosión, pH del medio y además determinar el coeficiente de difusión efectiva (D_{eef}) que se usa para estimar la concentración interior de hidrógeno (C_H^0). Es necesario sumar esfuerzos para el estudio particular de los aceros empleados en la industria y las condiciones de operación en servicio, que permitan relacionar las características metalúrgicas con el resultado de la medición de la presión de hidrógeno mediante el uso del sensor electroquímico. Con lo que se puede proveer información de las condiciones operación que a su vez permitirán advertir condiciones extremas de operación y emitir alarmas anticipadas para la prevención del daño por hidrógeno.

En este trabajo se puso a prueba un sensor electroquímico, para evaluar su funcionamiento en laboratorio. El resultado obtenido fue que este sensor responde de manera satisfactoria a la detección de hidrógeno difundido en función del tiempo, se calibro de manera exitosa, responde a cambios en severidad del medio al variar el pH de la solución de prueba y se llevo a campo para probar su respuesta en condiciones de servicio reales.

2 Antecedentes.

2.1 Corrosión.

La corrosión es un proceso electroquímico en el cual un metal reacciona con su medio ambiente para formar óxido o algún otro compuesto. La celda que causa este proceso está compuesta esencialmente por tres componentes: un ánodo, un cátodo y un electrolito. El ánodo es el lugar donde el metal es corroído: el electrolito es el medio corrosivo; y el cátodo, puede ser parte de la misma superficie metálica o de otra superficie metálica que esté en contacto, forma el otro electrodo en la celda y no es consumido por el proceso de corrosión (Figura 1). En el ánodo el metal corroído pasa a través del electrolito como iones cargados positivamente, liberando electrones que participan en la reacción catódica. Es por ello que la corriente de corrosión entre el ánodo y el cátodo consiste en electrones fluyendo dentro del metal y de iones fluyendo dentro del electrolito. La corrosión electroquímica involucra dos reacciones de media celda, una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo¹.

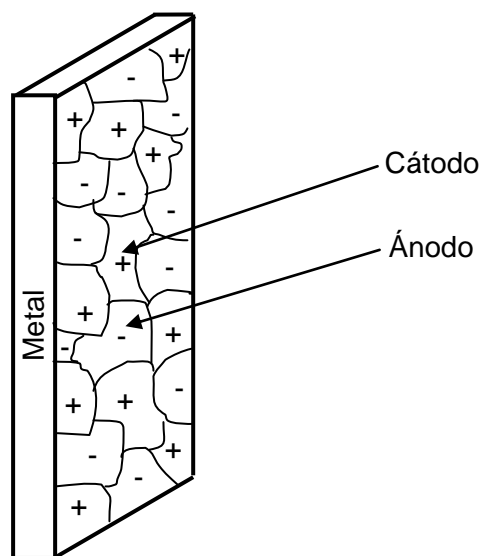


Figura 1. Representación de los ánodos y cátodos existentes en una aleación.

2.2 Monitoreo de la corrosión.

El monitoreo de la Corrosión puede ser definido como: La medición regular de la corrosión que afecta a un bien. Se utiliza frecuentemente para hacer

comparaciones entre valores de corrosiones previstas y las verdaderas, o para la evaluación de valores tomados en su prevención o mitigación².

La medición, control y prevención de la corrosión en campo abarca un amplio espectro de actividades técnicas. Dentro del control de la corrosión y su prevención, existen diferentes opciones técnicas como lo son la protección anódica y catódica, la selección de materiales, la inyección química y la aplicación de recubrimientos externos e internos. La medición de la corrosión, por su parte, emplea otra variedad de técnicas destinadas a determinar que tan corrosivo es el ambiente del sistema y a que tasa o rapidez se experimenta la pérdida de metal. La medición de la corrosión es un método cuantitativo por medio del cual la efectividad de las técnicas de control y prevención de la corrosión pueden ser evaluadas y proveer la retroalimentación necesaria para optimizarlas².

Existe una amplia variedad de técnicas para la medición de la corrosión, incluyendo: pruebas no destructivas, análisis químico, datos operacionales, soluciones electroquímicas y técnicas electroquímicas².

Algunas técnicas para la medición de la corrosión pueden ser utilizadas en línea, a través de un monitoreo constante del proceso, mientras que otras mediciones deben ser determinadas a través de una análisis de laboratorio. Algunas técnicas proveen una medición directa de la pérdida de metal o de la tasa de corrosión, mientras que otras son indirectas, pues son utilizadas para inferir el ambiente corrosivo que pueda existir².

Las técnicas de monitoreo de corrosión proveen de una medición directa y en línea de la pérdida de metal y/o tasa de corrosión en el sistema de un proceso industrial. Típicamente, un programa de medición de la corrosión, inspección y mantenimiento utilizada en cualquier industria, utilizaría una combinación de técnicas de medición en línea, directa e indirecta².

En un programa bien coordinado y controlado, los datos de cada fuente serán utilizados para llegar a una conclusión confiable sobre las tasas de corrosión del sistema del proceso y como pueden ser minimizadas de forma más efectiva².

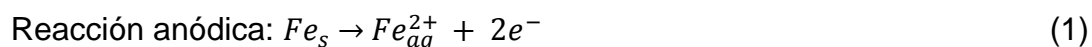
La necesidad del monitoreo de la corrosión, determina que tan duradera puede ser la vida útil de una planta y su seguridad operacional. La medición de la corrosión y las acciones para remediar las tasas de corrosión elevadas permiten incrementar la efectividad costo – operación de la planta para alcanzar la reducción de los costos asociados a la renovación de las instalaciones de un proceso².

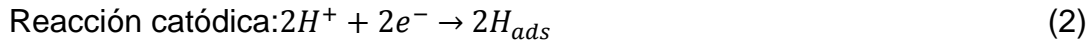
Con las técnicas para el monitoreo de la corrosión se podría:

- Proveer una alarma anticipada de los daños potenciales que ocurrirían en las estructuras de producción.
- Estudiar la correlación de los cambios en los parámetros en el proceso y sus efectos en la corrosión del sistema.
- Diagnosticar un problema de corrosión particular, identificar sus causas y los parámetros de control de la corrosión, como la presión, temperatura, pH, flujo, etc.
- Evaluar la efectividad de una técnica de prevención – control de la corrosión que se haya aplicado al sistema, tales como la inhibición química.
- Proveer información relacionada con los requerimientos de mantenimiento y condiciones de la planta.

2.3 Corrosión del hierro en un ambiente ácido

Electroquímicamente las reacciones de corrosión del hierro en un medio ácido pueden ser representadas por una reacción anódica, en donde el hierro es oxidado para presentar su estado iónico (ecuación 1) cediendo dos electrones al sistema y una reacción catódica (ecuación 2), donde el hidrógeno iónico es reducido para formar hidrógeno atómico y posteriormente hidrógeno gaseoso¹.





Las reacciones 1 y 2 se llevan a cabo a la misma velocidad y la suma de ellas da la ecuación 3 que es la ecuación de corrosión del hierro en un medio deaerado.



En la figura 2 se representan en forma esquemática algunas de las posibles etapas de reducción de iones de hidrógeno sobre la superficie metálica. En ésta se indica que el hidrógeno iónico debe ser adsorbido sobre la superficie del metal (etapa 1), posteriormente se lleva a cabo una transferencia de electrones del metal hacia el ion hidrógeno produciendo hidrógeno atómico (etapa 2), dos átomos se combinan para formar hidrógeno gaseoso (etapa 3) dando lugar a la formación de una burbuja de hidrógeno. La etapa 3 es la más lenta y por lo tanto la que controla la cinética de la reacción¹.

Cuando en la solución se encuentran presentes iones As, Se, S y P, éstos retardan aun más la etapa 3 en la reacción catódica, provocando que la superficie del metal se sature con átomos que son capaces de difundir hacia el seno o interior del material.

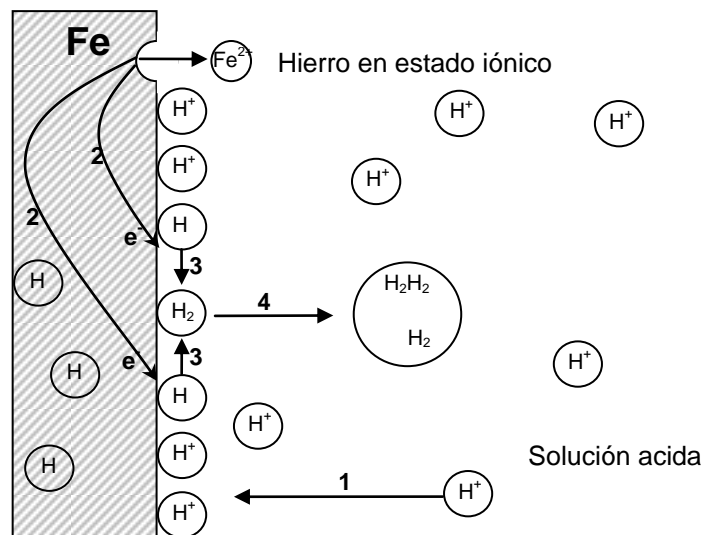
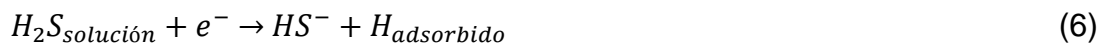


Figura 2. Etapas de la reducción de iones hidrógeno¹.

De las reacciones de corrosión del hierro en un medio deaereado es evidente que el hidrógeno puede ser adsorbido en la superficie del material para formar hidrógeno gaseoso (ecuación 4) o bien puede ser adsorbido en la superficie del material y difundir a través del mismo (ecuación 5).



En un estudio adicional en presencia de H_2S , una reacción catódica fue postulada (ecuación 6)^{3,4}.



La reducción de los iones de hidrógeno implica la producción de átomos de hidrógeno y la subsiguiente formación de moléculas de hidrógeno. Por lo tanto, las reacciones de corrosión mostradas anteriormente son fuentes de hidrógeno en metales. Ciertas sustancias tales como iones de H_2S , fósforo y compuestos de arsénico reducen la velocidad de formación de gas hidrógeno. Aparentemente la mayoría de éstos disminuyen la velocidad a la cual el hidrógeno se combina para formar moléculas. En la presencia de tales sustancias hay una gran concentración de hidrógeno en la superficie del metal⁵.

2.4 Daño por hidrógeno

La difusión de hidrógeno a través del material puede ser causa de varios tipos de daño, pudiendo ocasionar la falla de los componentes en servicio y en casos extremos ésta puede ser catastrófica, ocasionando grandes pérdidas económicas y en algunos casos la pérdida de vidas¹.

El daño por hidrógeno es un término general referido al daño de un metal causado por la presencia o interacción de con hidrógeno. El daño por hidrógeno puede caracterizarse dentro de los siguientes distintos tipos^{1,8,9}:

- Ampollamiento por hidrógeno.
- Fragilización por hidrógeno.
- Decarburización y ataque por hidrógeno.

Decarburización y ataque por hidrógeno son ataques a alta temperatura.

2.4.1 Ampollamiento por hidrógeno.

Resulta de la penetración de hidrógeno dentro del metal. El resultado es la deformación local y en casos más extremos la destrucción completa de la pared del recipiente¹.

La evolución de hidrógeno se presenta en la superficie interior como resultado de una reacción de corrosión. En la figura 3 se presenta un corte de la sección transversal de la pared de un tubo o de un recipiente, en donde se muestra esquemáticamente el mecanismo de ampollamiento. En el interior del recipiente o tubo se encuentra un electrolito ácido y el exterior se encuentra en contacto con la atmósfera. La evolución de hidrógeno se presenta en la superficie interior como resultado de una reacción de corrosión. A cualquier tiempo existe una concentración fija de átomos de hidrógeno en la superficie interna del tubo y algunos de estos difunden en el metal, una parte de estos átomos seguirán su camino en el interior del metal hasta salir por la superficie exterior del tubo y otra parte permanecerá dentro del metal¹.

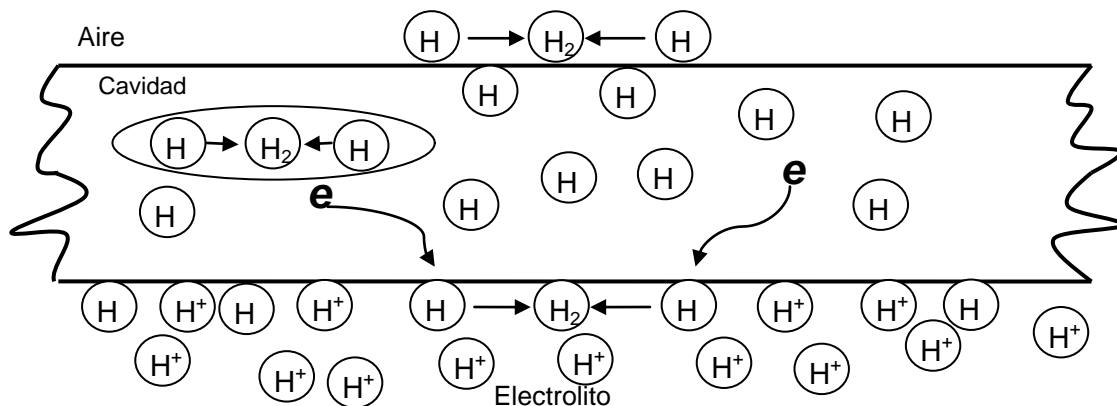


Figura 3. Ilustración esquemática mostrando el mecanismo de ampollamiento por hidrógeno.

El hidrógeno atómico que difunde a través del acero y logra llegar a la superficie exterior se recombina formando hidrógeno molecular. El hidrógeno atómico que difunde en el acero, puede permanecer dentro del mismo, esto al encontrarse con una cavidad, inclusión alargada, fase dura, defectos de laminación o cualquier discontinuidad, de esta manera el hidrógeno puede quedar atrapado y recombinar dentro del metal dando lugar a la formación de hidrógeno molecular. El hidrógeno molecular no puede difundir, con lo que la concentración y la presión de gas hidrógeno incrementan en las zonas donde quedo atrapado. La presión de equilibrio del hidrógeno molecular en contacto con el hidrógeno atómico puede ser del orden de cientos de miles de atmósferas, lo que es suficiente para rebasar la resistencia a la cedencia de los aceros empleados en tuberías y contenedores¹.

El ampollamiento es uno de los daños más comunes que se presentan en los aceros que están en contacto con H₂S y humedad, a este medio se le conoce como medio amargo¹.

2.4.2 Agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH).

El agrietamiento inducido por hidrógeno también es causado por la penetración de este en el metal, lo que resulta en una disminución en la ductilidad y la resistencia a la tensión^{1,8}.

El agrietamiento y la fragilización por hidrógeno pueden ocurrir en el acero durante la exposición con petróleo, en diferentes procesos, durante la operación de la aplicación por soldadura o como resultado de la corrosión^{1,9}.

Condiciones para que se lleve a cabo el AIH.

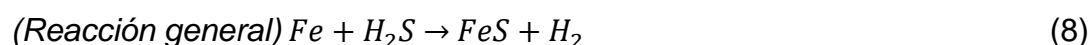
- Generalmente se asocia a las inclusiones no metálicas de sulfuro de manganeso.
- Formación de bandas duras formadas por la segregación de aleantes o impurezas en aceros de baja resistencia.
- Se presenta en aceros de alta y baja resistencia.

- Ocurre en medios donde existe una alta fugacidad de hidrógeno y no se requiere tensión externa para provocar el agrietamiento.

El HIC como un mecanismo de corrosión, se lleva a cabo en el ánodo y se genera por una reacción de oxidación. El H₂S gas que se encuentra en algún fluido, como el crudo, se combina con la humedad de acuerdo a la reacción⁸:



El H₂S reacciona entonces con el hierro del acero de acuerdo a la reacción:



El FeS es una capa que se forma en la superficie como un producto de corrosión. Una gran cantidad de H₂ formado se disocia en el agua formando iones H⁺. Así mismo el H₂S en medio acuoso se disocia en iones H⁺. Si el hidrógeno no se disociaría en iones de hidrógeno, no se llevaría a cabo el mecanismo de daño⁷.

Como se mencionó anteriormente el hidrógeno atómico (H) es la única especie capaz de difundir a través del acero y otros metales. De esta manera, el daño por hidrógeno se produce solamente por la forma atómica del hidrógeno. Existen varias fuentes en que el hidrógeno atómico se genera como son: humedad en atmósferas a alta temperatura, procesos de corrosión y electrolisis. La reducción de los iones de hidrógeno involucra la producción de átomos de hidrógeno y la subsecuente formación de moléculas^{7,8}.

El hidrógeno atómico se presenta en la mayoría de los procesos de la industria petrolera debido a las siguientes reacciones sulfhídricas:





Dado que el hidrógeno atómico que causa el AIH se genera principalmente por procesos de corrosión, a este mecanismo de daño se le cataloga y se considera dentro de los mecanismos de corrosión⁷.

Anteriormente se mencionó, que el hidrógeno que difunde a través de la red cristalina del hierro, se atrapa en zonas preferenciales como son las discontinuidades generadas por defectos durante la fabricación de los aceros. Algunas de estas discontinuidades son las inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso. El sulfuro de manganeso (MnS) es un compuesto no metálico que se genera durante la fabricación del acero, durante la etapa de fusión. El hidrógeno se atrapa en las inclusiones que están alargadas. Si las inclusiones se encuentran en forma de esferas (globulizadas), entonces el hidrógeno no se atrapa debido a la morfología de la esfera, este sitio es inestable (figura 4)⁷.

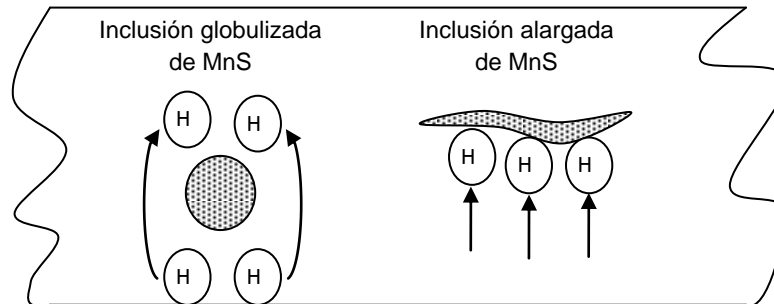


Figura 4. Efecto de la forma de las inclusiones de sulfuro de manganeso en la permeación de hidrógeno.

Los aceros se componen de diferentes fases las cuales tienen propiedades particulares. En los aceros denominados de alta resistencia, es común encontrar fases frágiles que presentan alta dureza, éstas son también sitios preferenciales para que el hidrógeno se atrape. Las cavidades y poros, cualquiera que sea su tamaño en los aceros son sitios de atrapamiento para hidrógeno⁷.

2.4.3 Decarburación y ataque por hidrógeno.

Resulta de la eliminación de carbono del acero, es a menudo producido por hidrógeno húmedo a altas temperaturas. La decarburización reduce el esfuerzo a la tensión de aceros^{1,9}.

Hidrógeno a altas temperaturas puede tener influencia sobre las propiedades mecánicas de metales en una variedad de formas. El principal efecto de hidrógeno a alta temperatura, es la decarburación, o remoción de carbón de la aleación. Si la aleación es reforzada por carbón intersticial o por precipitados de carburos, la decarburación resulta en una reducción del esfuerzo a la tensión y un incremento en la ductilidad. Por lo que después de una exposición prolongada a hidrógeno a alta temperatura los aceros tienden a perder su resistencia. El efecto inverso, carburización, puede ocurrir en mezclas de gas de hidrógeno – hidrocarburo el cual es frecuentemente encontrado en operaciones de refinación de petróleo. La carburización es usualmente menos perjudicial que la decarburación, la carburización puede causar la disminución de la ductilidad y remover ciertos elementos de solución sólida a través de la formación de precipitados de carburos^{1,9}.

Gas hidrógeno y gas hidrocarburo. Si acero es expuesto a hidrógeno a alta temperatura, la siguiente reacción puede ocurrir¹:



Carburos o carbón disuelto es indicado como $C_{(Fe)}$, reacciona con hidrógeno para formar metano. La velocidad y la dirección de la reacción dependen de las cantidades de hidrógeno y metano presentes en la fase gaseosa y además del carbón presente en la aleación¹.

Como el hidrógeno atómico difunde fácilmente en acero, la fractura resulta de la formación de CH_4 en huecos internos en el metal. Adiciones de cromo y molibdeno al acero pueden mejorar la resistencia a la fractura y decarburización en atmósferas de hidrógeno¹.

Hidrógeno y vapor de agua. En muchos casos flujos de gas contienen vapor de agua. Por ejemplo hidrógeno húmedo es capaz de decarburizar acero por la siguiente reacción¹:



Carburos y carbono reaccionan con vapor de agua para formar hidrógeno y monóxido de carbono. La velocidad y dirección de la reacción depende de la actividad del carbono en la aleación y de la cantidad relativa de vapor de agua, monóxido de carbono y flujo de gas hidrógeno. Incluso, si acero es expuesto a vapor de agua a alta temperatura, puede reaccionar de la siguiente manera:



Por lo que, en ambientes hidrógeno – vapor de agua la decarburación y la oxidación son posibles. En la práctica, flujos de gas contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, no mantienen composición constante, así que una aleación puede ser alternativamente sujeta a condiciones para oxidación y reducción; un rápido deterioro de materiales es una consecuencia común^{1,9}.

2.5 Tipos de sensores.

Actualmente existen dos principales tipos de sensores para el monitoreo de hidrógeno infiltrado, como son: el amperométrico y potenciométrico². Los sensores amperométricos miden el flujo equivalente de hidrógeno a través del acero, para el cual la concentración al interior (C_H^0) puede ser estimada. Mientras que el sensor potenciométrico mide la presión equivalente de hidrógeno (P_{H_2eq}) en el acero, que puede ser de gran utilidad para estimar la corrosión al interior, además de que provee información con la que la concentración de hidrógeno al interior de ductos y recipientes empleados para el transporte y manejo de hidrocarburos puede ser estimada^{3,5,10}.

Se han desarrollado experimentos con los tres sensores⁵ para evaluar su funcionamiento y comparar los resultados obtenidos. Se pusieron a prueba dos sensores amperométricos y un potenciométrico para el monitoreo de hidrógeno en

acero en contacto con soluciones corrosivas saturadas con H_2S a temperatura ambiente, los resultados se compararon. Los resultados mostraron que el coeficiente aparente de difusión para el hidrógeno en aceros determinado por experimentos⁵ usando los sensores amperométricos es independiente de la concentración de hidrógeno en el acero. Experimentos^{5,10} con el sensor potenciométrico indicaron que el coeficiente aparente de difusión incrementa cuando la concentración de hidrógeno incrementa. La concentración de hidrógeno en la superficie del acero obtenida con los sensores amperométricos mostró una pobre relación con los cambios de pH. La presión parcial de hidrógeno calculada del voltaje desarrollado en el sensor potenciométrico, fue fuertemente dependiente del pH de la solución corrosiva³. El sensor potenciométrico para el monitoreo de hidrógeno también ha sido empleado para relacionar la presión de hidrógeno medida con la concentración de hidrógeno y la aparición de grietas en aceros, con el fin de establecer presiones de hidrógeno a las cuales aceros pudieran agrietarse¹¹. En este trabajo se emplearon cinco aceros comerciales en los que introdujeron hidrógeno por reacciones de corrosión. Con lo que encontraron que el sensor potenciométrico responde a los cambios del medio, que la presión parcial de hidrógeno medida es fuertemente dependiente del pH y la presencia de H_2S , el coeficiente aparente de difusión incrementa al incrementar la concentración de hidrógeno, la severidad del agrietamiento en los aceros es fuertemente influenciada por el pH del medio corrosivo y la determinación de una presión parcial de hidrógeno crítica a la cual el agrietamiento se da no se determinó¹¹. Otro trabajo¹² en el que se empleó el sensor potenciométrico fue desarrollado para determinar cuáles condiciones de laboratorio reflejaban las condiciones más cercanas a las presentadas en componentes en servicio¹². La concentración de hidrógeno en la superficie interior fue determinada para diferentes medios y comparada con valores obtenidos en campo. Los resultados de estos experimentos reflejan que las condiciones que pudieran ser más cercanas a las de servicio son las de los medios a pH de 4.1 – 4.7, que los resultados de las mediciones realizadas en laboratorio pueden ser empleadas para el cálculo de la concentración de hidrógeno, pero con sacrificio de exactitud,

además de que el sensor responde a los cambios en severidad del medio¹². En otro estudio¹¹ se emplearon un sensor amperométrico con el fin de relacionar las mediciones de éste con los resultados de ultrasonido empleado para la detección de grietas¹¹. En este estudio emplearon aceros del mismo grado que el empleado en tuberías en servicio, mostrando que el acero es resistente al agrietamiento incluso a pH de 1.1 que fue evidente por ultrasonido antes y después de la exposición a soluciones ácidas. El pH del medio tiene una fuerte influencia sobre la concentración de hidrógeno ya que al disminuir el pH del medio la concentración de hidrógeno aumenta.

2.5.1 Sensores amperométricos.

Dentro de los sensores amperométricos desarrollados podemos encontrar el sensor de Hay^{5,10-13} y el Sensor de Christensen – Arup^{5,10-13}. Ambos sensores tienen el mismo principio de funcionamiento, pero en el sensor desarrollado por Hay, el electrolito se encuentra en contacto directo con el material (acero); mientras que, el sensor de Christensen – Arup incorpora un recipiente para contener el electrolito empleando una membrana de paladio (Pd), con lo que se evitan los problemas de instalación y sellado del dispositivo a la hora de ser empleado. Estos sensores se muestran en la figuras 5 y 6. Como cátodo utilizan un electrodo (Ni- NiO), un electrolito acuso (Na+OH) y el acero por donde se infiltra el hidrógeno como ánodo y la caída de potencial es medida a través de una resistencia estandar^{3,10-12}.

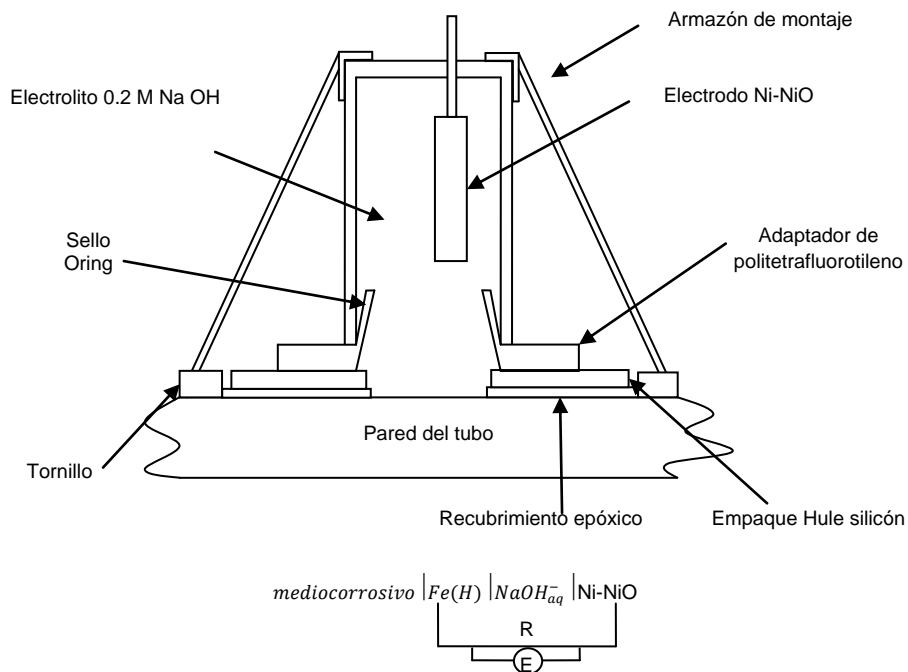


Figura 5. Vista seccional y circuito equivalente del sensor amperométrico Hay³.

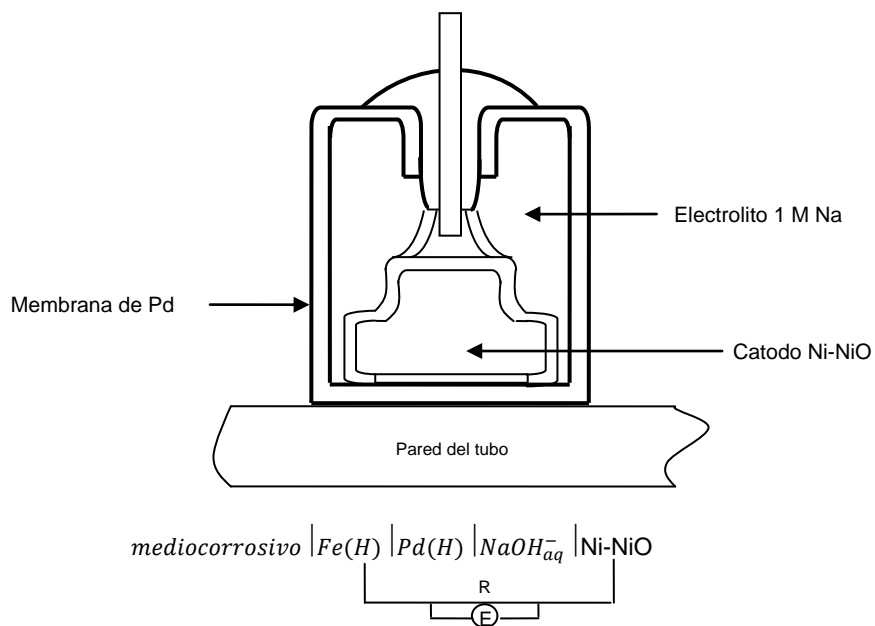
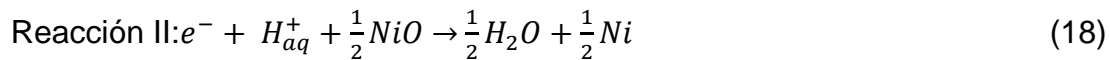


Figura 6. Vista seccional y circuito equivalente del sensor amperométrico de Christensen-Arup¹¹.

Las reacciones que representan el funcionamiento de estos dos sensores amperométricos se enuncian a continuación:



En donde el diafragma de metal, Fe(H) en el circuito equivalente, es el tubo de acero dentro del cual el hidrógeno es introducido por el medio corrosivo^{3,10}.

Como se mencionó anteriormente la concentración de hidrógeno al interior de recipientes (C_H^0) puede ser estimada mediante los resultados de las mediciones hechas mediante este tipo de sensores.

En donde conociendo el área de contacto, el flujo de hidrógeno puede ser determinado por la ecuación (19) como:

$$J = \frac{i}{F} \quad (19)$$

Donde J es el flujo equivalente de hidrógeno, i es la medición de densidad de corriente y F es la constante de Faraday. A partir de la estimación del flujo de hidrógeno, se puede determinar la concentración de hidrógeno al interior (C_H^0) mediante el empleo de la ecuación (20) como^{3,10-12}:

$$C_H^0 = \frac{JL}{D} \quad (20)$$

En donde L es el espesor del acero y D es el coeficiente aparente de difusión.

Además, el coeficiente de difusión efectiva (D) puede ser calculando a partir de la relación^{3,10-14}:

$$\frac{i(t_1)}{i(t_2)} = \left[\frac{t_2}{t_1} \right]^{0.5} e^{\left[\frac{-L}{4D} \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right) \right]} \quad (21)$$

Donde $i(t_1)$ y $i(t_2)$ son la densidad de corriente a tiempos t_1 y t_2 respectivamente y la intensidad (i) es el máximo observado en las curvas de permeación (figura 7) obtenidas de la operación del sensor¹².

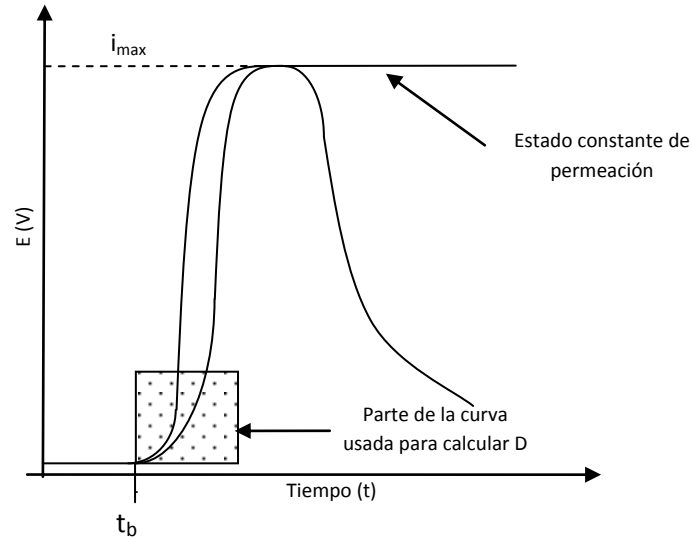


Figura 7. Curva de permeación de hidrógeno¹².

La figura 7 es un esquema representativo de las curvas de permeación obtenidas mediante el uso de sensores amperométricos y potenciométricos. En ésta se muestra de manera representativa el área donde se estiman los tiempos t_1 y t_2 que se emplean para el cálculo de D y la i_{max} empleada para el cálculo de J ¹²⁻¹⁵.

2.5.2 Sensor potenciométrico.

El sensor potenciométrico (figura 8) desarrollado por Fray – Morris³⁻¹⁰ emplea un electrólito sólido (Nafion) y una mezcla de referencia (redox) que puede ser una mezcla de sulfatos hidratados de hierro (Fe [II] y Fe [III]), lo que facilita su uso e instalación^{3,10}.

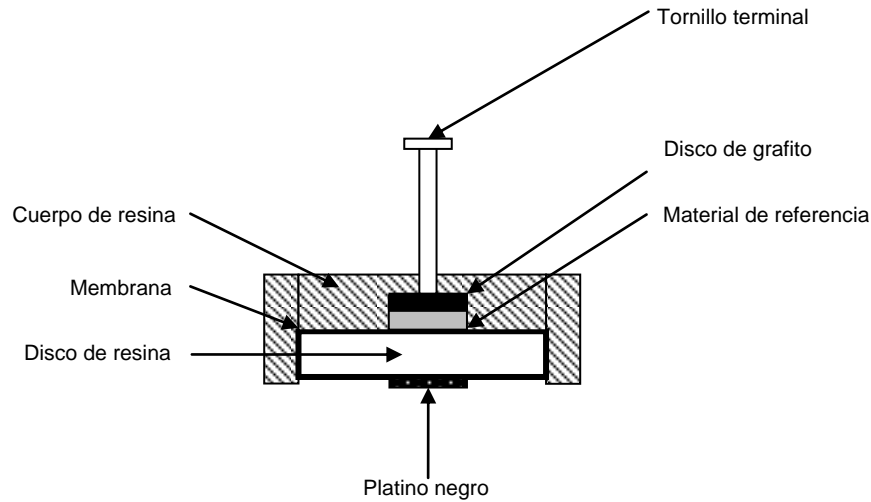
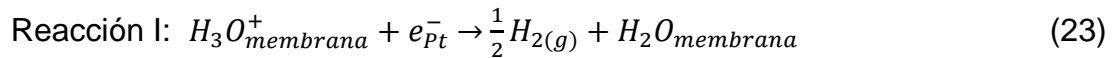


Figura 8. Vista seccional del sensor potenciométrico Fray – Morris³

El sensor potenciométrico puede ser representado por la siguiente secuencia de fases³:



El equilibrio entre las interfaces I y II del sensor puede ser postulado de la siguiente manera³:



El voltaje (E) desarrollado por el sensor puede ser estimado mediante la ecuación de Nernst³:

$$E = E_{II} - E_I = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (25)$$

Donde E_{II} y E_I son constantes a condiciones estándar, R es la constante de los gases ideales, T la temperatura y p_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno³.

El coeficiente de difusión efectiva de hidrógeno se puede obtener a partir de la ecuación 21 o bien con la siguiente ecuación (ecuación 26).

$$D = \frac{L^2}{15.3t_b} \quad (26)$$

Donde t_b es el tiempo hasta donde el flujo de hidrógeno es igual a cero.

La concentración de hidrógeno (C_H^0) puede ser estimada usando la siguiente relación^{3,5,10}:

$$C_H^0 = \frac{iL}{DF} \quad (27)$$

Donde i es el máximo de la densidad de corriente medida, L es el espesor del material a través del cual difunde el hidrógeno, D el coeficiente de difusión y F la constante de Faraday.

2.5.3 Ventajas y desventajas de los sensores para el monitoreo de hidrógeno.

Los sensores amperométricos tienen la desventaja de que emplean un electrolito acuoso que tiene un tiempo de vida corto y que por consiguiente requiere reemplazo periódico, además tienen temperaturas de operación limitadas. Comparando los sensores amperométricos con el sensor potenciométrico, este presenta ventajas como son: que es robusto, de fácil operación y requiere un costo de mantenimiento bajo³.

Por otra parte ambos tipos de sensores han sido caso de estudio en investigaciones anteriores^{3,5,10-12} para evaluar su funcionamiento y comparar su desempeño, con lo que se ha visto que tanto los sensores amperométricos de Hay y el de Christensen – Arup y el potenciométrico desarrollado por Fray – Morris son útiles en la detección de hidrógeno difundido a través del acero. Sin embargo la reproducibilidad de resultados y sensibilidad a los cambios en la severidad del medio no es buena en los sensores amperométricos, ya que no mostraron repetitividad de resultados y no muestran un buen desempeño al variar el pH del medio en contacto con el acero. Por el contrario el sensor potenciométrico ha mostrado una mayor repetitividad de resultados y este si responde a los cambios en la severidad del medio^{3,10-12}.

Sin embargo aún es necesario calibrar este tipo de dispositivos, ya que hasta la fecha, esto no se ha concretado y que por lo tanto es necesario que se efectúe, con lo que se lograrán tener mediciones precisas y confiables de la cantidad de hidrógeno en recipientes en servicio.

Se han dirigido esfuerzos, para el perfeccionamiento del uso y aplicación del sensor desarrollado por Fray - Morris, con el objetivo de obtener resultados más confiables y con mayor repetitividad, para lo que realizaron¹⁶⁻¹⁷ la construcción y evaluación de un sensor como el descrito por Fray – Morris, encontrando como resultado que en efecto el sensor es capaz de detectar la difusión de hidrógeno a través del acero, pero no se obtuvieron resultados favorables en cuanto a repetitividad, por lo que sugirieron la modificación de una de las partes del sensor original, cambiando la tapa cilíndrica por una en forma de paralelepípedo y lo pusieron a prueba, con lo que se obtuvieron mejores resultados¹⁶⁻¹⁷.

En la figura 9 (a) se muestran de manera esquemática el sensores de Morris – Fray en la figura 6 (b) el sensor Morris – Fray modificado.

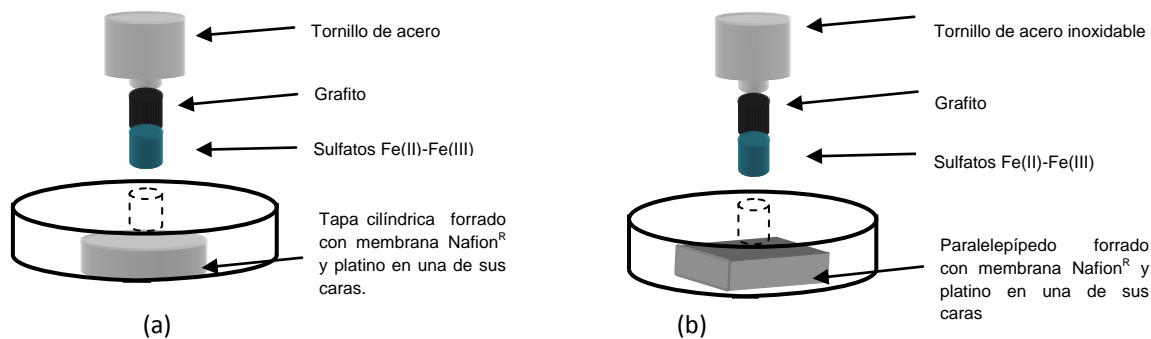


Figura 9. (a) Esquema del sensor construido como el descrito por Fray – Morris (b) Esquema sensor Fray – Morris modificado¹⁶⁻¹⁸.

2.6 Membranas de conducción protónica.

Las membranas para conducción protónica son elementos que han de cumplir básicamente las siguientes funciones¹⁹:

- Ser buenos conductores protónicos.
- No ser conductores de electrones.
- Ser estables (química, térmica y mecánicamente) en sus condiciones de uso.

- Ser impermeables a las sustancias reactivas presentes en el sistema en uso.

En general las membranas conductoras de protones constituyen un sistema de dos fases. Hay una fase principal polimérica hidrofóbica, que hace las funciones de esqueleto de la membrana, con una segunda fase hidrofílica dispersa en la primera (figura 10). La conductividad de los iones H^+ en la membrana se lleva a cabo en esta segunda fase. Los mecanismos de esta conducción se cree que son dos: el mecanismo Grotthuss, que representa a los H^+ saltando entre moléculas de agua (en forma de iones formados junto a moléculas de agua, como los cationes Eigen, $H_9O_4^+$, y/o Zundel, $H_5O_2^+$) y el mecanismo vehicular que se basa en el propio desplazamiento de las moléculas a las que se unen los iones. En ambos casos la presencia de agua es crítica¹⁹.

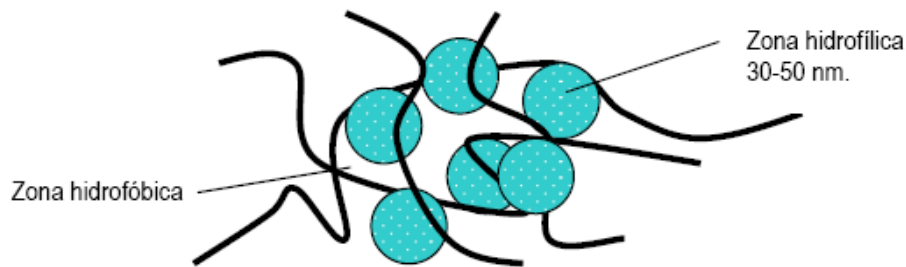


Figura 10. Esquema que muestra las dos fases existentes en la membrana hidrofóbica e hidrofílica¹⁹.

En condiciones de humedad elevada las zonas hidrofílicas aumentan de tamaño y disminuyen en número, presentando canales favorables a la conducción protónica.

Las membranas híbridas conformadas por un material matriz y uno de refuerzos, se definen como sigue¹⁹:

- Matriz. Se trata del material mayoritario en la membrana y es el que, en principio, confiere las propiedades de estabilidad a la membrana. En algunos casos también esta misma es responsable de parte o de la totalidad de la conductividad. Normalmente se trata de un polímero.

- Refuerzo. Es el material que se añade a la matriz con la idea de aprovechar, en la mayoría de los casos, su conductividad protónica y/o su capacidad de absorber agua.

2.6.1 Membranas perfluoradas Nafion®.

Las membranas más utilizadas hasta ahora, en aplicaciones a baja temperatura, son las membranas de polímeros perfluorados. De entre las diferentes membranas comerciales las de Nafion® de Dupont son las más utilizadas¹⁹.

El Nafion® es un copolímerosulfonado de tetrafluoroetileno desarrollado por Dupont en 1960. Se trata de un polímero sintético de la misma familia que el Teflón al que se le han añadido grupos perfluorovinil éter con grupos sulfonados (es decir, que contienen el grupo funcional HSO_3^-)²⁰⁻²².

La estructura del Nafion® consiste en una fase formada por cadenas de fluorocarbono (C-F) en cada una de las cuales hay un grupo sulfónico (HSO_3^-). En estas cadenas el grupo sulfónico es fijo y permanece ligado a la cadena. Al no perder este grupo este tipo de membranas no se degrada con facilidad y tiene un largo período de funcionamiento (figura 11)¹⁹⁻²².

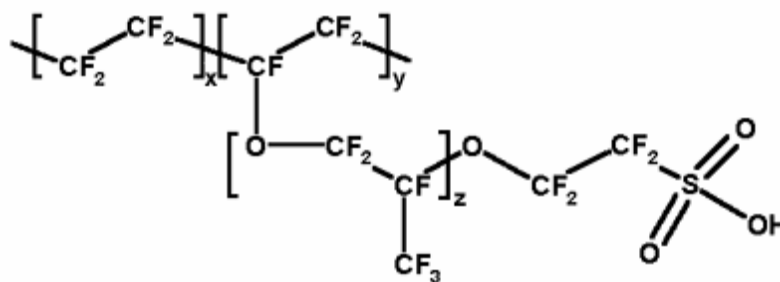


Figura 11. Estructura del Nafion®¹⁹.

Para explicar el mecanismo de conductividad protónica del Nafion® se han propuesto varios modelos, si bien ninguno de ellos puede explicar de forma total el comportamiento del Nafion®, el modelo de tres fases propuesto por Yeager¹⁹

(figura 12), que define unas zonas o clusters hidrofílicos, parece no estar muy alejado de la realidad ya que dichas zonas se han detectado en pruebas experimentales. En la figura 12 se muestra un boceto conceptual de este modelo¹⁹.

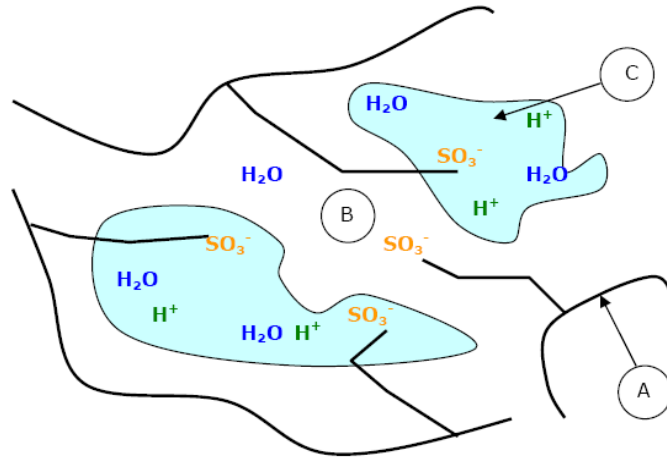


Figura 12. Esquema del modelo de tres fases de Yeager para explicar la conductividad protónica del Nafion^{®19}.

El modelo de Yeager diferencia 3 regiones: A) La relativa a la red generada por los fluorocarbonos, que da consistencia estructural a la membrana y es responsable de sus propiedades mecánicas; B) Zona intermedia en la que quedan algunos iones y moléculas sueltas; C) Aglomeraciones (clusters) de iones y moléculas formadas por interacciones electrostáticas y que son las responsables de la conductividad protónica de la membrana. Dentro de estos clusters tienden a adherirse también los iones HSO_3^- que siguen ligados a las extensiones de la red de fluorocarbonos (Zona A). Los iones H^+ forman iones mayores, más estables, con moléculas de agua ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$) y van saltando de grupo HSO_3^- en grupo HSO_3^- ¹⁹.

Con el aumento de humedad las aglomeraciones (zona C) se van haciendo más grandes y menos numerosas, ya que se van uniendo entre sí, ofreciendo canales de conducción para los protones. Esta es la razón de la importancia de la correcta humidificación de la membrana¹⁹.

El Nafion[®] no es el único representante de la familia de las membranas perfluoradas. En general este tipo de membranas muestra una serie de propiedades interesantes como son¹⁹⁻²³:

- Alta conductividad protónica.
- Alta estabilidad química.
- Alta resistencia mecánica.

Se han realizado estudios^{19,22} de durabilidad de membranas de Nafion[®] en y se han demostrado vidas superiores a las 50,000 horas lo que las hace fiables para aplicaciones duraderas^{19,22}.

Además del Nafion[®] existen en el mercado membranas perfluoradas de otros fabricantes: Flemion[®] (AsahiGlass, JP), (Dow chemical, USA), Aciplex[®] (AsahiChemical, JP), Membrane C (Chlorine _Engineers, JP), Neosepta-F[®] (Tokuyama) y Gore-Select[®] (W.L. Gore and Associates)¹⁹.

En general este tipo de membranas, incluido el Nafion[®], tienen el problema de que no funcionan adecuadamente a altas temperaturas¹⁹.

En comparación con el Nafion[®] hay muy pocos documentos que hablen de los mecanismos de conducción protónica en membranas realizadas con otros materiales.

2.7 Platino como catalizador.

El catalizador juega un papel importante. Su función principal es favorecer, la reacción del H₂ entrante para que se disocie en dos protones y dos electrones. Los protones, generados, atravesarán la membrana y los electrones serán desviados al circuito externo aportando un trabajo. Actualmente el catalizador más utilizado es el platino (Pt), ya sea puro o en forma de aleaciones¹⁹.

2.8 Procesos redox²³.

Siempre que una sustancia pierde electrones hay otra sustancia que los gana, por lo que todo proceso de oxidación va siempre acompañado de uno de reducción. El proceso global de transferencia de electrones se llama proceso o reacción redox.

Oxidación: proceso en el que hay una pérdida de electrones.

Reducción: proceso de ganancia de electrones.

La especie que pierde electrones es el reductor y la que los gana, el oxidante.

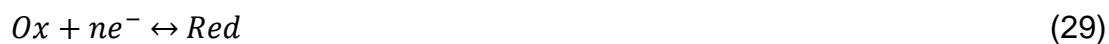
Se puede considerar que las reacciones redox ocurren entre parejas de especies denominadas paresconjugados de oxidación – reducción o pares redox, análogos a los pares ácido – base. Por ello, las reacciones redox pueden representarse de la forma siguiente:



Donde Ox se refiere a la forma oxidada del par y Red a la forma reducida. Los que tienen el mismo subíndice corresponden al mismo par redox. El carácter oxidante o reductor de una sustancia es relativo, puesto que depende de la especie con la que se enfrente. Se puede establecer una escala de la fuerza relativa de los pares redox (potenciales redox). Por otro lado, se comprende que si una sustancia es un reductor fuerte porque su tendencia a ceder electrones es grande, la especie conjugada se comporta como un oxidante suave que no acepta con facilidad electrones.

2.9 Ecuación de Nernts²⁴.

La ecuación de Nernts proporciona la relación entre el potencial de una reacción redox y las concentraciones de especies que aparecen en ella, en caso de existir sustancias gaseosas se empleara presión parcial en vez de concentración.



Una reacción de oxidación – reducción se caracteriza por su potencial redox. Sea una reacción de reducción general, en la que una especie oxidante (Ox) acepta n electrones para transformarse en una especie reductora (Red), su potencial redox en el equilibrio se relaciona con las actividades de las especies que intervienen en la reacción, según la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (30)$$

Donde:

R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta
F	Constante de Faraday
E^0	Potencial a condiciones estándar
a_{ox}	Actividad de la especie oxidante
a_{red}	Actividad de la especie reductora

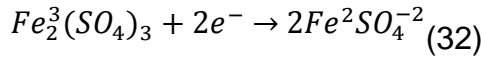
2.10 Funcionamiento del Sensor¹⁶⁻¹⁸.

Para la aplicación del monitoreo de gas hidrógeno en el acero el sensor debe estar en contacto con el material mediante el platino (Fe(H), Pt), el electrolito sólido a emplear será una membrana de Nafion[®] y la mezcla de referencia serán sulfatos de hierro II y hierro III, quedando como se muestra en la figura 13.

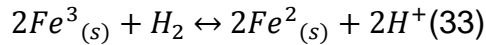
El hidrógeno atómico (H) producto de la corrosión interior debida al crudo, atraviesa la pared del tubo de acero formando gas hidrógeno (H₂). Este queda adsorbido sobre la mezcla platino-Nafion[®], donde el hidrógeno molecular se descompone para formar hidrogeno atómico.



Los $2H^+$ se disuelven en la membrana y difunden a través de esta hasta la mezcla de referencia, los $2e^-$ van por el circuito exterior hasta los sulfatos de referencia.



La reacción total estará dada por:



Donde el potencial de la reacción está dado por la siguiente ecuación:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a^{2+}Fe^{+2}][a^{2+}H^+]}{[a^{2+}Fe^{+3}][aH_2]} \quad (34)$$

El voltaje total desarrollado por la celda sensor será:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a^{2+}Fe^{+2}][a^{2+}H^+]}{[a^{2+}Fe^{+3}][pH_2]} \quad (35)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[pH_2]} \quad (36)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln pH_2 \quad (37)$$

Donde:

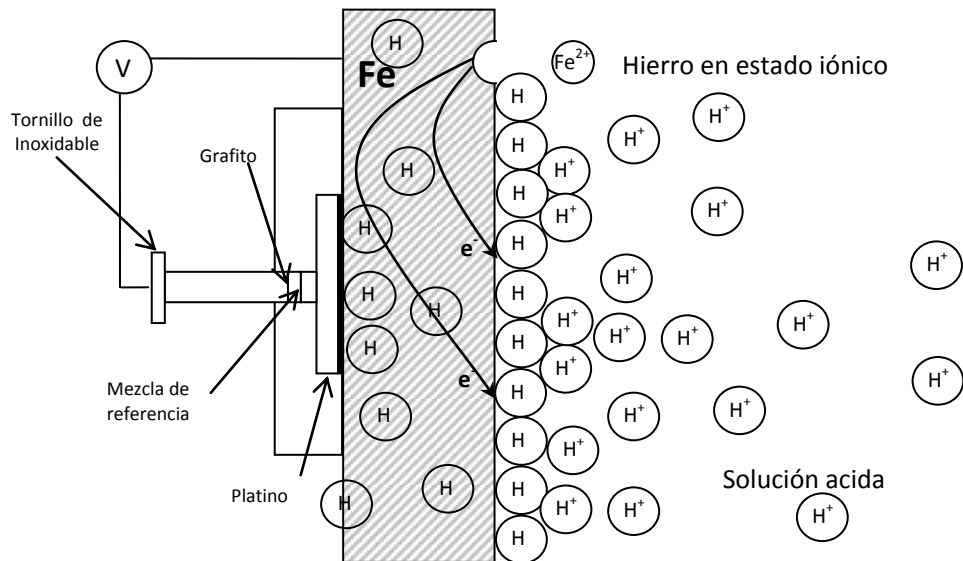
pH_2	Presión de hidrógeno
R	Constante de los gases = 8.314 J/(mol.K)
T	Temperatura absoluta (K)
F	Constante de Faraday (96,500 C/mol)
E^0	Constante a condiciones estándar = $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{2H^+/H_2}$

Sustituyendo valores y considerando que las concentraciones de $[Fe^{3+}]$, $[Fe^{2+}] \equiv 1$ (debido a que los reactivos que se emplean son de alta pureza se considera que la concentración es igual a uno), y que la actividad H^+ de la especie en la membrana

es unitaria, tenemos finalmente que la ecuación que describe el comportamiento del sensor es:

$$E_T = 0.771 + \frac{[8.314][T]}{[2][96500]} \ln pH_2 \quad (38)$$

La diferencia de potencial generada entonces será función de la temperatura de operación de los componentes que se estén evaluando y de la cantidad de gas hidrógeno que difunde a través del metal.



Medio|Fe(H),Pt|Nafion|MezcladereferenciaSulfatosdeF(II)yFe(III)|C,Tornillo de acero inoxidable

Figura 13. Esquema de funcionamiento del sensor potenciométrico.

2.11 Designación ASTM G148-97. Practica estándar para la evaluación de captación de hidrógeno y transportación en metales por una técnica electroquímica²⁵.

Esta práctica da un procedimiento para la evaluación de captación de hidrógeno, permeación y transportación en metales usando una técnica electroquímica la cual fue desarrollada por Devanathan y Stachurski²⁵. Esta práctica es para su uso principal en laboratorio, algunas mediciones se han conducido en campo o en aplicaciones en planta. Por lo tanto, con adaptaciones propias, esta práctica puede ser aplicada incluso en tales situaciones.

Esta práctica puede ser aplicada en principio a todos los metales y aleaciones que tienen una alta solubilidad de hidrógeno y para los que la permeación de hidrógeno es medible. Este método puede ser usado para medir la agresividad relativa de varios medios en términos de la captación de hidrógeno o del metal expuesto.

Resumen de la Práctica.

La técnica implica colocar la membrana de metal (espécimen) de interés entre la celda de cargado y la celda de oxidación. En el laboratorio, la celda de cargado contiene el medio de interés. Átomos de hidrógeno son generados sobre la superficie expuesta a este medio. En mediciones en campo o planta, la pared del tubo o recipiente puede ser empleada como membrana a través de la cual las mediciones de flujo de hidrógeno son hechas. El proceso actual en el medio es el cargado en el lado interior de la membrana, lo que elimina la necesidad del cargado.

En medios gaseosos, los átomos de hidrógeno son generados por adsorción y disociación de especies gaseosas. En medios acuosos, átomos de hidrógeno son producidos por reacciones electroquímicas. En ambos casos algunos de los átomos de hidrógeno difunden a través de la membrana y luego son oxidados saliendo desde el otro lado del metal en la celda de oxidación.

Las condiciones (por ejemplo: medio y electrodo de potencial) en el lado de oxidación son controladas así que la superficie del metal es pasivada o inmune a la corrosión. La corriente establecida bajo estas condiciones previamente para el transporte de hidrógeno debe ser relativamente constante y pequeña comparada con la corriente de oxidación de átomos de hidrógeno.

El potencial de electrodo del espécimen en la celda de oxidación es controlado a un valor suficientemente positivo para asegurar que la cinética de oxidación de átomos de hidrógeno sean limitados por el flujo de átomos de hidrógeno, la densidad de corriente de oxidación es el límite de difusión.

La corriente total de oxidación es monitoreada como función del tiempo. El total de la corriente de oxidación comprende desde que el medio es puesto en contacto con el espécimen hasta la corriente resultante de oxidación de átomos de hidrógeno. La siguiente es la corriente de permeación de hidrógeno.

El flujo de átomos de hidrógeno transportados a través del metal durante la primera permeación debe ser afectado por atrapamiento de hidrógeno reversible e irreversible, como también por la reducción de cualquier especie presente en la superficie de cargado. En el estado constante todas las trampas reversibles son ocupadas. Si el hidrógeno móvil es removido y una subsecuente permeación es realizada al espécimen la diferencia entre la primera y la segunda permeación transiente puede ser usada para evaluar la influencia del hidrógeno atrapado sobre la transportación, asumiendo un insignificante papel de la oxido reducción.

Esta práctica es apropiada para sistemas dentro de los cuales átomos de hidrógeno son generados uniformemente sobre la superficie de cargado de la membrana. Éste es usualmente no aplicado en sistemas corroyéndose en los que ocurre picadura a menos que la celda de cargado sea designada para simular la localización de ambientes y la superficie de cargado sea activa.

Significado y Uso.

Los procedimientos descritos pueden ser usados para la evaluación de la severidad de cargado de hidrógeno de un material, producida por una exposición a ambientes corrosivos o por polarización catódica. Este puede ser usado para determinar propiedades fundamentales de materiales en términos de difusión de hidrógeno (por ejemplo difusividad de hidrógeno) y el efecto del procedimiento metalúrgico y variables del medio sobre difusión de hidrógeno en metales.

Los datos obtenidos de la prueba de permeación de hidrógeno pueden ser combinados con otras pruebas relacionadas con ampollamiento por hidrógeno o agrietamiento inducido por hidrógeno o contenido de hidrógeno dentro de materiales para que el agrietamiento ocurra.

Aparatos.

El montaje experimental consistirá en dos celdas por separado la celda de carga y la celda de oxidación de una forma similar a la figura 14.

En celda de oxidación, compartimiento en el que átomos de hidrógeno salen de la pieza de metal y son oxidados. Registro de la oxidación (y, cuando proceda, de carga) se realizarán en la celda de oxidación asociada con la oxidación de los átomos de hidrógeno. Utilizando una resistencia estándar y un voltímetro digital interno de alta impedancia o mediante medición directa utilizando un dispositivo de control.

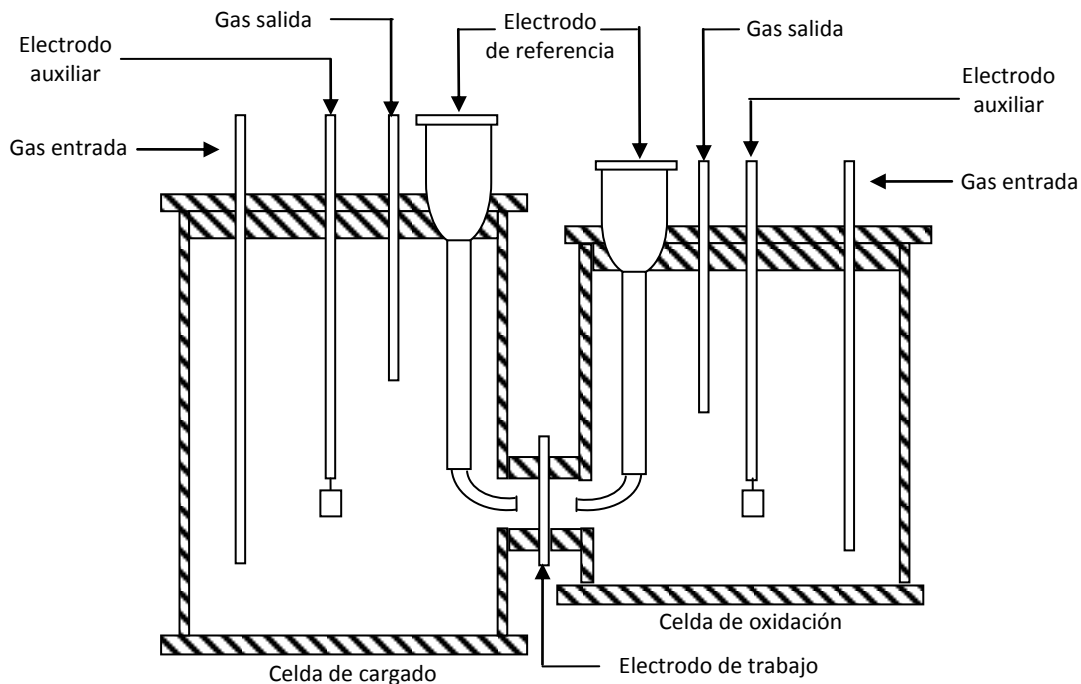


Figura 14. Esquema del dispositivo para medición del flujo de hidrógeno²⁵.

Espécimen.

Las dimensiones deben permitir el análisis de permeación de hidrógeno en una dimensión de difusión. Por ejemplo para laminas con una área circular expuesta y radio expuesto a la solución debe ser suficientemente grande en relación al espesor 10:1 o mayor. Esta área puede ser menor si el lado expuesto al lado de oxidación es más pequeño que el del lado del cargado. Una relación de radio espesor de 5:1 es aceptable si el radio del área expuesta en la celda de oxidación es reducido un 90% del radio del área de cargado. Para la relación de radio

exterior radio interior debe ser menor de 1:1 si los resultados experimentales son basados para el análisis de difusión plana. Otras configuraciones de especímenes se pueden aplicar si hay limitaciones de equipo. Por lo tanto si se realiza en condiciones limitadas los datos deben ser rigurosamente empleados de manera cualitativa. Por lo que en algunos casos estos solo pueden ser empleados para evaluar la influencia de varios medios, materiales y variables en la severidad del cargado de hidrógeno.

El espesor en la región de interés debe ser uniforme con una variación máxima del $\pm 5\%$.

El lado de oxidación lleva un pulido mecánico repetitivo hasta finalizar en un grado 600 en la superficie. El lado del cargado puede ser expuesto en condiciones similares a las de servicio. Electropulido puede ser empleado en casos apropiados donde el maquinado superficial sea difícil y se pueda producir excesivo daño superficial. El electropulido puede inducir hidrógeno dentro del material y puede requerirse el uso de tratamiento a baja temperatura para reducir la cantidad de hidrógeno en el metal de prueba.

Procedimiento de Prueba.

El espécimen debe ser deseablemente preparado en las superficies y finalmente el espesor medido.

La solución deberá ser preparada y la preelectrólisis deberá ser aplicada cuando sea deseable.

El pH debe ser medido para ver si es el apropiado.

Los electrodos de referencia deben ser verificados al menos una vez, deseablemente dos veces contra otros electrodos de referencia y con una exactitud de ± 5 mV. La elección del electrodo de referencia es opcional.

Los dos compartimientos de la celda deben ser colocados juntos, con sellos apropiados. El ensamble debe ser conectado a aparatos de medición como se muestra en la figura 15.

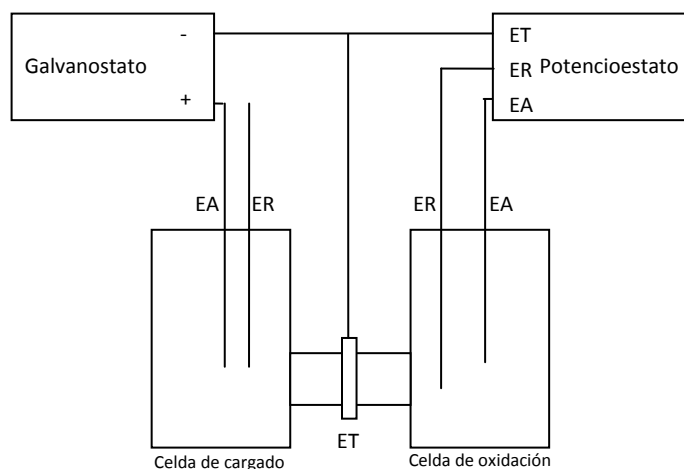


Figura 15. Esquema que muestra el ensamble de los aparatos de medición²⁵.

La solución en la celda de cargado debe ser adicionada y purgada con un gas inerte rápidamente. Esto se debe hacer incluso si se deaereo antes para minimizar la aireación durante la transferencia de la solución. El potencial debe ser puesto en el control a un valor de (+300 mV).

El tiempo al cual el medio es adicionado a la celda de cargado depende de las características del sistema pero idealmente, la adición debe hacerse después de que la corriente de oxidación es estable.

Para mediciones de permeación de hidrógeno el total de la corriente de oxidación (comprende corriente pasiva y oxidación de hidrógeno atómico o corriente de permeación) debe monitorearse contra el tiempo hasta que el estado constante se alcance.

Resultados.

Esta norma brinda un procedimiento para la interpretación y análisis de resultados.

3. Desarrollo Experimental.

En esta parte del trabajo se describirán los pasos necesarios a seguir para poner en funcionamiento el sensor que fue desarrollado en el laboratorio de corrosión y corroborar que éste se encuentra en condiciones de funcionamiento óptimas para la detección de hidrógeno, así como el desarrollo necesario para calibrar el sensor. Las pruebas en laboratorio consistieron en variar el pH de las soluciones o medios y con esto verificar que el sensor responde a los cambios en la concentración de iones hidrógeno presentes en el medio.

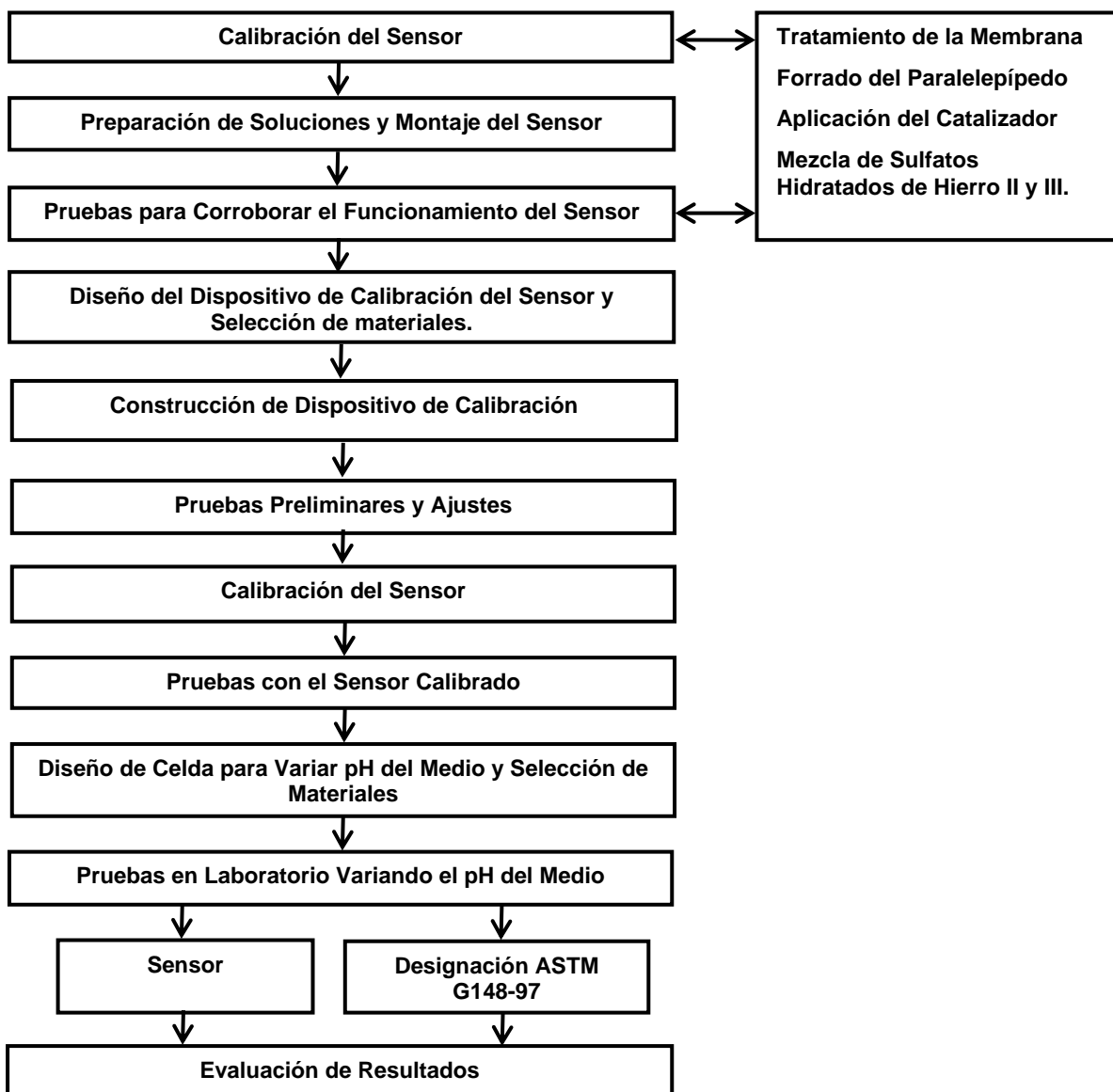


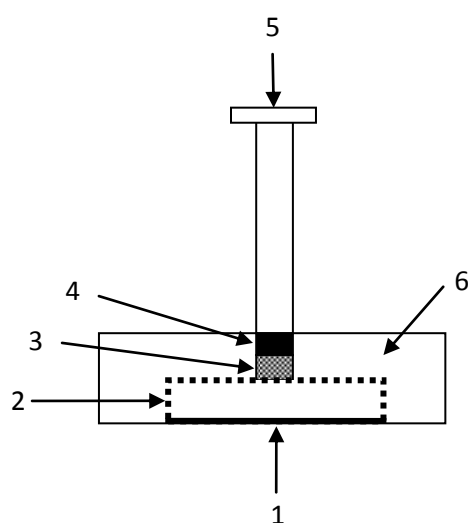
Figura 16. Diagrama Experimental

3.1 Ensamble del Sensor.

Para el montaje del sensor son necesarios varios pasos antes de ponerlo en funcionamiento como son:

- Tratamiento de la membrana.
- Ensamble del sensor.
- Montaje de la celda para evaluar el funcionamiento del sensor.
- Pruebas para evaluar su funcionamiento en laboratorio.

En la figura 17 se muestra una representación esquemática del sensor que se utilizó.



1. Platino negro en polvo.
2. Electrolito polimérico, membrana de Nafion®, sobre un paralelepípedo de Teflón.
3. Mezcla de referencia, sulfatos hidratados de Fe(II) y Fe(III).
4. Disco de grafito.
5. Tornillo de acero inoxidable para compresión.
6. Cuerpo del sensor de Teflón.

Figura 17. Esquema que ilustra las partes del sensor.

El material y equipo para el armado del sensor se enuncia a continuación. Platino negro, membrana Nafion® 117 espesor de 0.007 pulgadas, sulfatos hidratados $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, grafito, adhesivo de impacto PVA (poli vinil acetato), ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, agua destilada, alcohol, guantes de cirujano, aerógrafo, gafas y baño ultrasonico¹⁸.

3.1.1 Tratamiento de la Membrana.

El tratamiento de la membrana debe de realizarse con especial cuidado, ya que el desempeño de esta se puede ver afectado significativamente por la presencia de impurezas no deseadas, por lo que los siguientes pasos deben ser seguidos cuidadosamente¹⁸.

- De una hoja de membrana Nafion[®] se corta el componente.
- La membrana deberá ser inmersa en una solución al 3% de peróxido de hidrógeno a 80 °C durante una hora, con el fin de disolver las impurezas orgánicas.
- Se enjuaga con agua destilada a 80 °C durante una hora para eliminar el peróxido de hidrógeno remanente.
- Se sumerge en una solución 2M de ácido sulfúrico a 80 °C durante una hora, para deshacer las impurezas metálicas.
- Finalmente se tratará con agua destilada a 80 °C para remover las trazas de ácido sulfúrico.
- Se deja secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

En resumen, de una hoja de membrana Nafion[®] se corta el componente, se aplica el tratamiento y se seca a temperatura ambiente para posteriormente forrar la tapa del sensor. El componente de membrana de Nafion[®] se cortará con la forma y dimensiones mostradas en la figura 18.

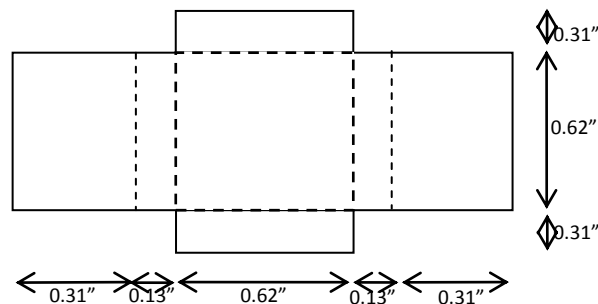


Figura 18. Forma y dimensiones de la membrana.

3.1.2 Montaje del Sensor.

El montaje del sensor se realiza de la siguiente manera (figura 19 (b)).

- La membrana cortada y tratada se pega con adhesivo de impacto PVA (polivinilacetato) para sujetarla al paralelepípedo.
- Se prepara una solución consistente de platino negro (catalizador) y solución comercial de Nafion[®] (N-05-125), mezclándolos en un baño ultrasónico en un ambiente de gas inerte (Nitrógeno 99.99%).
- Se dispersa la solución de platino en la parte central sobre una de las caras de la tapa forrada con Nafion[®], la solución de platino - Nafion[®] se aplica mediante el empleo de un aerógrafo, se deja secar a temperatura ambiente y posteriormente se calienta a 40°C durante una hora, obteniendo un recubrimiento inseparable.
- Se prepara una mezcla de sulfatos $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (50 y 50% en peso).
- La tapa de teflón forrada y tratada, se monta finalmente en el cuerpo del sensor, agregando 0.20 g. de la mezcla de sulfatos y colocando el grafito, de manera que la mezcla de sulfatos tenga contacto con la película de Nafion[®], y el grafito este en contacto con un tornillo de acero inoxidable; la cara del paralelepípedo que lleva la pasta de platino negro se pondrá en contacto con la placa de acero para detectar hidrógeno.

En la figura 19 a) se muestra una fotografía del sensor sin ensamblar y en la figura 19 b) se muestra el sensor ya ensamblado con el paralelepípedo forrado e insertado en el cuerpo del sensor.

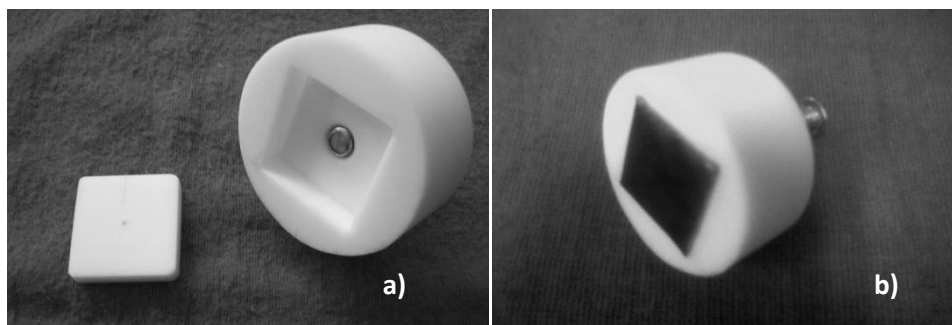
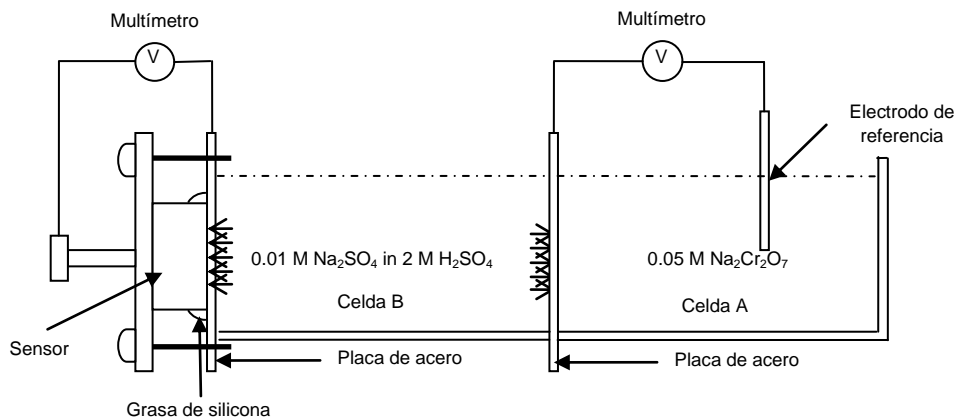


Figura 19. a) sensor sin ensamblar y b) sensor ensamblado.

3.1.3 Montaje de la celda.

Para detectar el hidrógeno difundido se emplea un dispositivo como el que se muestra en la figura 20, en donde el acero se carga electroquímicamente con hidrógeno¹⁶⁻¹⁸.



Figura

20. Dispositivo para la detección de hidrógeno en función del tiempo.

Dos celdas de acrílico A y B de forma paralelepípeda de dimensiones iguales, son unidas a dos placas de acero al carbono 1018 de 1/8" de espesor mediante un adhesivo epóxico; el sensor de hidrógeno es colocado sobre la superficie exterior de la placa de acero B. Una pequeña capa de grasa de silicona es aplicada alrededor del sensor para evitar el ingreso de aire del medio. La celda A, se llena con una solución de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.05M, un multímetro es conectado a la superficie de la placa de acero A y al electrodo de referencia y se registran las medidas de potencial con respecto al tiempo. Cuando el potencial indicado es aproximadamente constante se coloca una solución de Na_2SO_4 0.1 M en 2 M de H_2SO_4 , en la celda B, se conecta otro multímetro a la placa de acero B y a el tornillo de acero inoxidable del sensor y se inicia el segundo registro de potencial con respecto al tiempo del segundo circuito¹⁶⁻¹⁸.

En la figura 21 se muestra como sería el resultado de la prueba de corroboración del sensor.

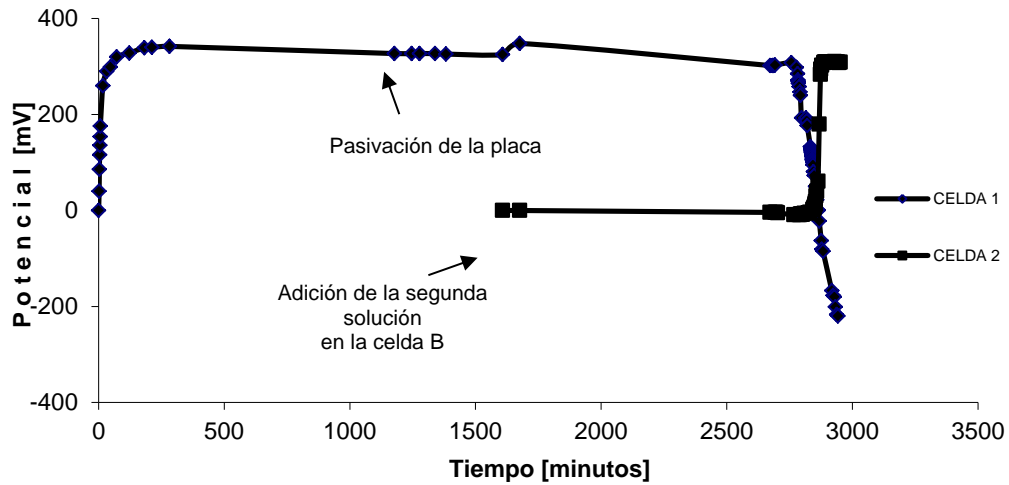


Figura 21. Grafica de corroboración de funcionamiento de sensor.

La corroboración del funcionamiento del sensor se realiza con el objetivo de ver que éste se encuentre funcionando en condiciones apropiadas para la detección de hidrógeno difundido en metales, esto mediante el tiempo de difusión en que el hidrógeno es detectado por el sensor en la celda B, este tiempo de difusión propiciará el desarrollo de una diferencia de potencial en el sensor, mientras que en la celda A el potencial alcanzado al formarse una capa pasiva sobre la placa de metal caerá, esto por la difusión de hidrógeno que provocará una depasivación de la placa en la celda A. Si el tiempo en que el sensor (celda B) genera una diferencia de potencial y el tiempo de depasivación de la celda A son iguales, entonces, significará que el sensor tiene un buen funcionamiento. En la figura 22 se muestra la celda de trabajo a emplear con el sensor montado para la prueba de funcionamiento.

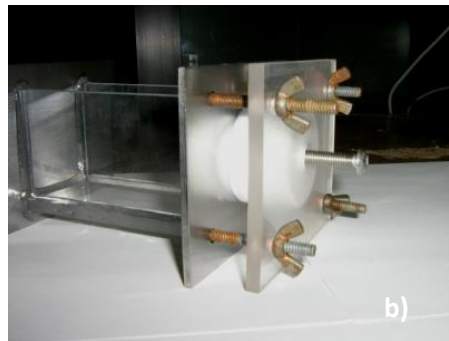


Figura 22.a) Celda de trabajo para prueba de funcionamiento b) sensor sujeto a la placa de acero de la celda.

3.2 Calibración del Sensor.

La calibración de este dispositivo para el monitoreo de hidrógeno es de gran importancia, ya que una calibración exitosa permitirá la obtención de mediciones más precisas, lo que a largo plazo se podrá ver reflejado en el mejor aprovechamiento de los recursos empleados para el manejo y transporte de hidrocarburos.

3.2.1 Diseño y montaje del dispositivo para calibrar el sensor.

Se propone la utilización de un recipiente libre de fugas, que será sellado en ambos extremos por un par de tapas, una para la alimentación de gases, ésta se acondicionó para poder implementar el suministro de gases al interior del dispositivo, mediante el uso de conectores y válvulas de bola, la otra tapa se empleará para la sujeción del sensor y así poder tener el sensor en contacto con

el gas hidrógeno. Se utilizarán barómetros para tener control y conocimiento de la presión de gas suministrada al interior del dispositivo de calibración (Figura 23).

Los materiales para la construcción del dispositivo de calibración se enuncian a continuación: recipiente de vidrio (pyrex), placas de acrílico, placa de acero 1018, orings y tornillería.

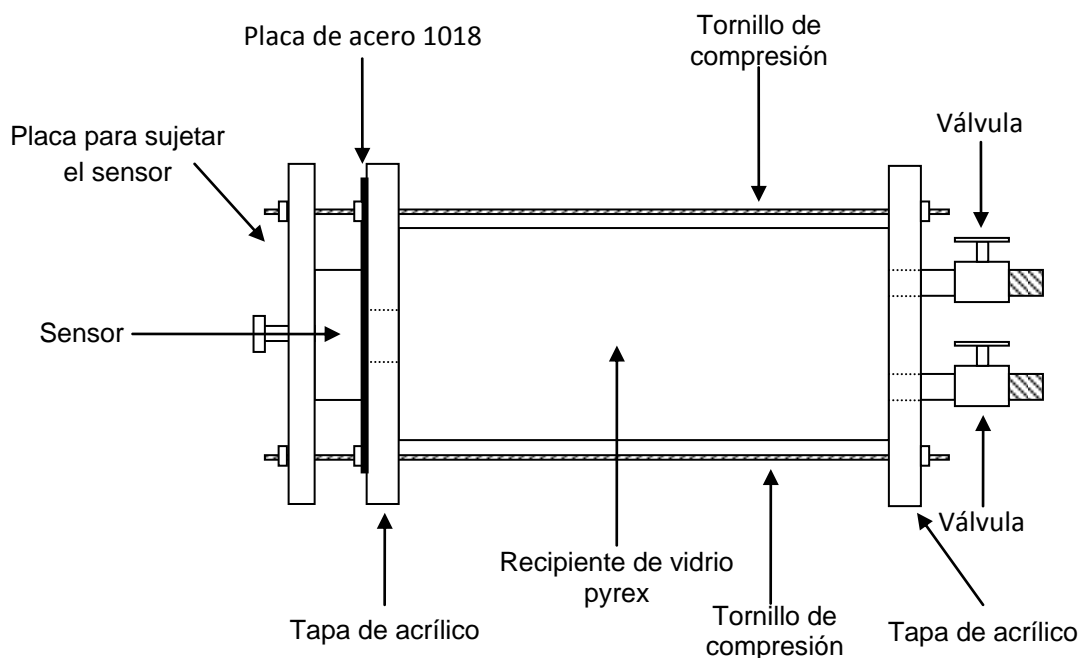


Figura 23. Esquema del dispositivo para la calibración del sensor.

Se emplearon gases H_2 y N_2 para obtener un medio deaereado y una presión parcial de H_2 conocida y mediante el uso del barómetro tener conocimiento de la presión al interior del recipiente, ya que a cada medición de potencial corresponderá una presión parcial de hidrógeno.

Los resultados obtenidos de presión parcial de hidrógeno (P_{H_2}) y potencial ($E-E^\circ$) se grafican y se calcula la pendiente (Figura 24), la cual debe ser igual a las constantes de la ecuación de Nernst (ecuación 39).

$$(E - E^\circ) = 0.771 + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (39)$$

Con lo que se podrá establecer si el sensor fue calibrado exitosamente, ya que si el valor de las constantes en la ecuación de Nerntses igual o semejante al de la pendiente calculada significara que la calibración fue exitosa.

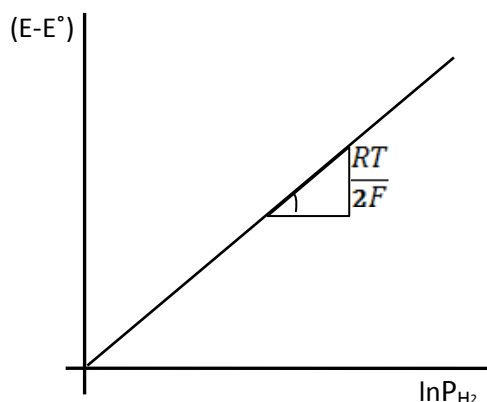


Figura 24. Esquema representativo de la grafica de calibración.

Para la calibración se emplearon presiones de hidrógeno de 0.025, 0.060, 0.200 y 1 atm.

3.3 Pruebas del Sensor Calibrado a nivel laboratorio.

Una vez calibrado él sensor se procede a la realización de pruebas de laboratorio, para lo que es necesario la preparar soluciones con diferente pH según la norma NACE TM 0177, con lo que se comprueba que el sensor no solo detecta la difusión de hidrógeno, sino que también es sensible a los cambios de pH del medio, con el fin de garantizar el buen funcionamiento del mismo. En la tabla 1 se muestran las soluciones, su composición y pH.

Tabla 1. Composición y pH de las soluciones empleadas.

Identificación	pH del medio	Composición
Solución 1	≅0	2M H ₂ SO ₄
Solución 2	1.1	5% NaCl y 0.1 N HCl
Solución 3	3.7	5% NaCl, 18.72 g/L Ftalato acido de potasio y 1.125 g/L HCl

El dispositivo (figura 25) será llenado con una solución según la norma mencionada, el sensor se montará en contacto con el espécimen de acero y se registrarán las mediciones de diferencia de potencial generadas.

Para evitar las contribuciones del ambiente se implementara el uso de grasa de silicona con el fin de evitar una posible interacción con el hidrógeno del ambiente (aire).

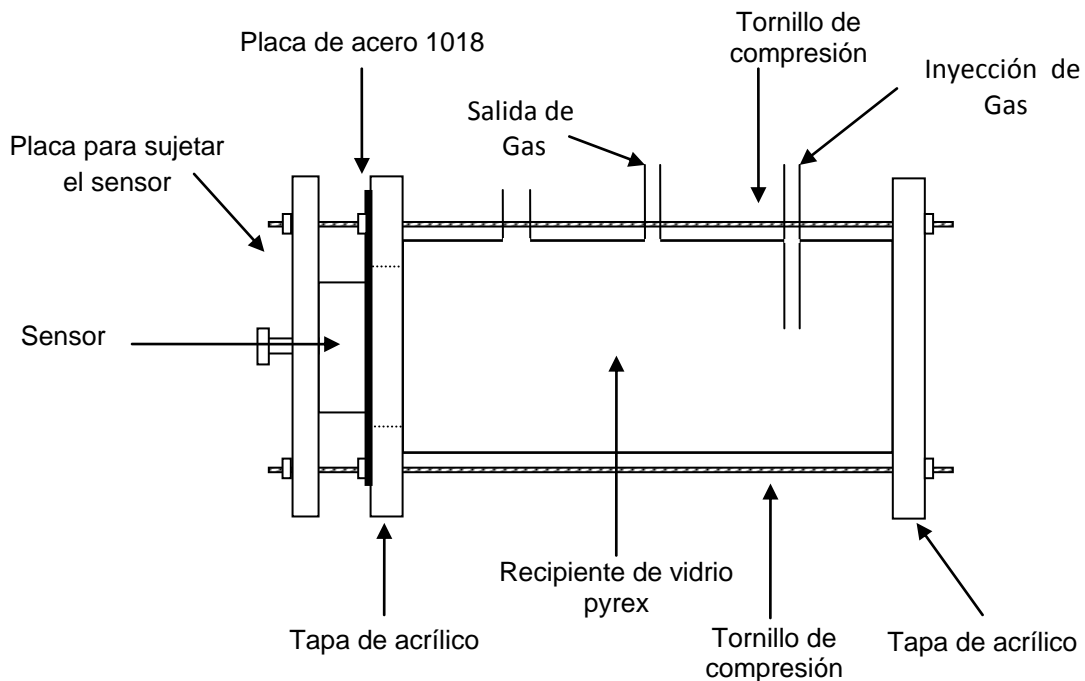


Figura 25. Dispositivo para pruebas a nivel laboratorio.

Las mediciones obtenidas en laboratorio se registrarán para obtener curvas de permeación de hidrógeno, de diferencia de potencial (ΔV) Vs Tiempo (t).

El tiempo del experimento descrito tendrá una duración aproximada de 24 horas, este tiempo puede variar en función del pH del medio empleado y del acero que se esté usando.

Mediante la aplicación de la norma G148-97 se obtendrá el coeficiente de difusión (D_{eef}). Esta norma propone la utilización de una celda de permeación de hidrógeno para la determinación del coeficiente de difusión de hidrógeno y el flujo de

hidrógeno en estado estable, en un material de misma composición e historial de proceso.

3.4 Aplicación de la norma ASTM G148-97. Practica estándar para la evaluación de captación de hidrógeno y transportación en metales por una técnica electroquímica.

Para la aplicación de esta norma, fue necesaria el diseño y construcción de dos celdas que se acoplan, una para realizar el cargado de hidrógeno y propiciar la difusión de hidrógeno y otra para la oxidación de hidrógeno que logra pasar a través de la muestra metálica en estudio.

Pasos para poner las celdas en funcionamiento:

- Preparación de las muestras metálicas.
- Selección del medio a emplearse en la celda de oxidación de átomos de hidrógeno.
- Selección del medio a emplearse en la celda de cargado de hidrógeno.
- Medición del potencial a circuito abierto para ambos sistemas oxidación y cargado.
- Polarización potenciodinámica anódica en el sistema de oxidación para determinar el potencial a suministrar en ese lado de la celda.
- Polarización potenciodinámica catódica en el sistema de cargado para determinar el potencial a suministrar en ese lado de la celda.

Preparación de las muestras metálicas. De una barra de acero AISI-SAE 1018 se obtuvieron muestras de forma circular con un diámetro aproximado de 28 mm y espesor aproximado de 2 mm. Las muestras se desbastaron por abrasión con lijas grado 80, 100, 220, 320, 400 y 600, se limpiaron con agua destilada, alcohol y acetona.

Medio de la celda de oxidación. Este fue seleccionado en base a las recomendaciones emitidas por esta norma para su empleo con aceros al bajo carbono, siendo este una solución 0.1 M de NaOH.

Medio de la celda de cargado. Se emplearon las soluciones que se muestran en la tabla 1, que son las que se usaron en la prueba de corroboración de funcionamiento del sensor y las pruebas variando el pH.

Medición de potencial a circuito abierto de la celda de oxidación y celda de cargado. Esta medición fue realizada mediante el uso de un potencióstato – galvanostato modelo 263 – A serie 48102 marca Princeton Applied Research, en la modalidad de adquisición de datos a circuito abierto, empleando un electrodo de referencia de Calomel saturado y un electrodo auxiliar de platino.

3.5 Resultados de laboratorio.

Los resultados de laboratorio son empleados para el cálculo del coeficiente aparente de difusión (D_{eef}). Estos valores de D_{eef} son estimados a partir de las curvas de permeación obtenidas de los resultados de laboratorio mediante el uso del sensor y la aplicación de la norma ASTM G148-97.

El cálculo del coeficiente de difusión (D_{eef}) se puede obtener a partir de la ecuación 26, para aplicar la ecuación mencionada es necesario obtener la curva de permeación de hidrógeno de potencial (ΔV) Vs. tiempo (t) esto mediante el empleo del sensor y se calcula D_{eef} a partir del tiempo de ruptura (t_b), también se calculará D_{eef} a partir de la curva de permeación de hidrógeno de densidad de corriente (i) Vs. tiempo (t), que se obtiene de la implementación de la norma ASTM G148-97.

3.6 Mediciones en campo.

Las pruebas en campo se realizaron con el fin de verificar que el sensor electroquímico funciona en condiciones de servicio. Se afronto la problemática que se presenta al evaluar la difusión de hidrógeno en campo. Este paso es de gran importancia para poder determinar si este dispositivo se puede usar de manera confiable en situaciones reales.

4. Resultados y discusión.

4.1 Corroboración del Funcionamiento del Sensor.

Una vez que la membrana de nafion[®] 117 se trató conforme a lo descrito en la sección 3.1.1, se procedió al montaje del sensor (ensamble) según la sección 3.1.2. Posteriormente se realizó el montaje de la celda y se procedió a la realización de la prueba de corroboración del funcionamiento del sensor.

La corroboración del funcionamiento del sensor es una parte muy importante en la realización de este trabajo de investigación, ya que una vez que se obtenga un resultado favorable, entonces se procede a la calibración del dispositivo y posteriormente realizar las pruebas a nivel laboratorio y finalmente en campo.

Para la realización de estas pruebas fue necesario hacer la medición de potencial a circuito abierto de la celda de pasivación, en la que un acero AISI-SAE 1018 fue expuesto a una solución $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.05M. El potencial a circuito abierto se midió mediante el uso de un multímetro y un electrodo de referencia de Calomel saturado, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 26.

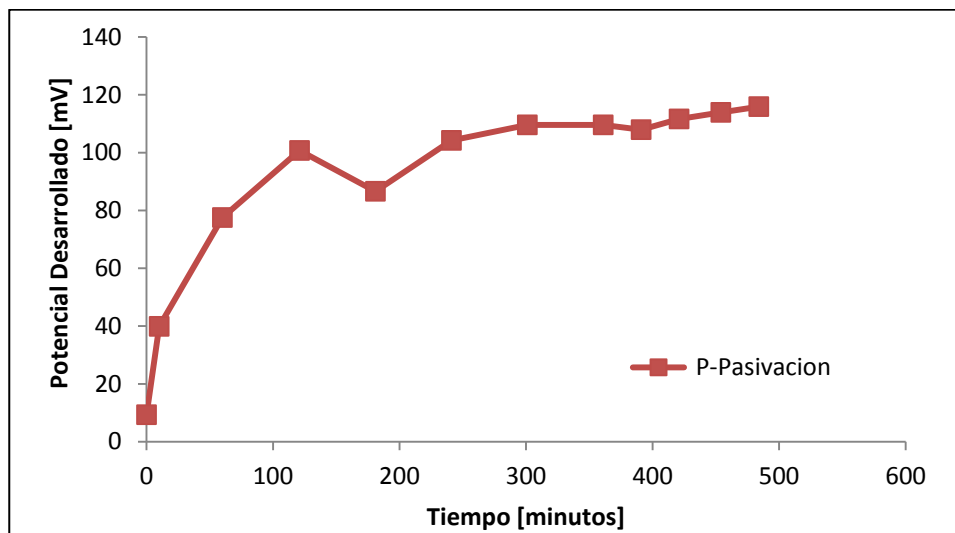


Figura 26. Medición del potencial a circuito abierto empleando un acero grado AISI – SAE 1018 y solución $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.05M.

En la figura 26 se observa que el potencial de celda se incrementa con el tiempo hasta alcanzar un potencial de celda aproximado a un valor constante, el cual corresponde al valor de potencial de pasivación del acero.

La figura 27 muestra la corroboración de funcionamiento del sensor. Se observa que al poner en contacto el acero con la solución de dicromato de sodio el potencial de celda se incrementa hasta obtener un valor casi constante, que corresponde a la pasivación y formación de la capa de dicromato de sodio sobre la superficie del metal. Una vez lograda la pasivación de la placa de acero, se adiciono una solución Na_2SO_4 0.1 M en 2 M de H_2SO_4 , en la celda II, con lo que se propicia la difusión de hidrógeno en el acero. Una vez que logra atravesar el espesor del mismo ataca la capa pasiva formada previamente provocando que el potencial de celda desarrollado disminuya hasta valores negativos.

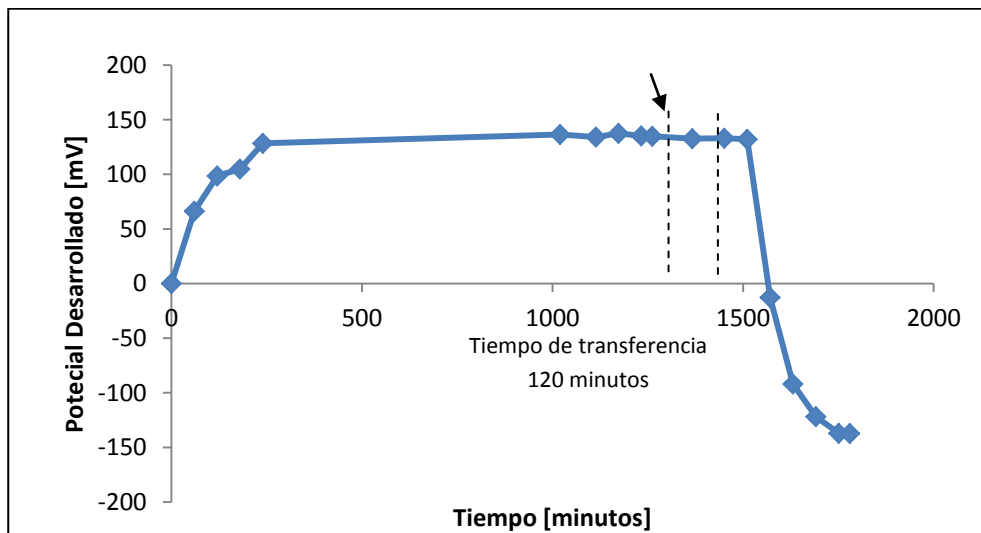


Figura 27. Diferencia potencial desarrollado en de la celda de pasivación (celda I) durante la prueba de corroboración de funcionamiento del sensor empleando un acero AISI – SAE 1018.

En la celda II una vez que se adicionó la solución, se dio inicio a la medición y registro del potencial desarrollado entre el sensor y el acero (figura 28), con lo que se logro constatar que el sensor detecta el hidrógeno que atraviesa el metal, ya que el potencial se incremento.

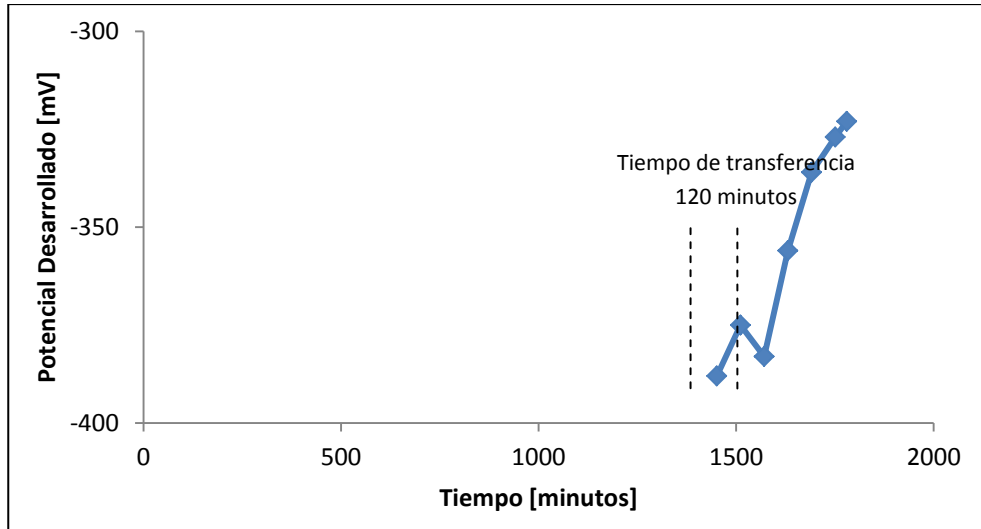


Figura 28. Diferencia potencial desarrollado en de la celda de cargado (celda II) durante la prueba de corroboración de funcionamiento del sensor empleando un acero AISI – SAE 1018.

En la figura 29 se muestran los resultados de la celda I y celda II en un mismo gráfico, con lo que se corrobora que el sensor responde a la detección de hidrógeno en tiempo, ya que el potencial de la celda I disminuye al mismo tiempo que el potencial en la celda II incrementa.

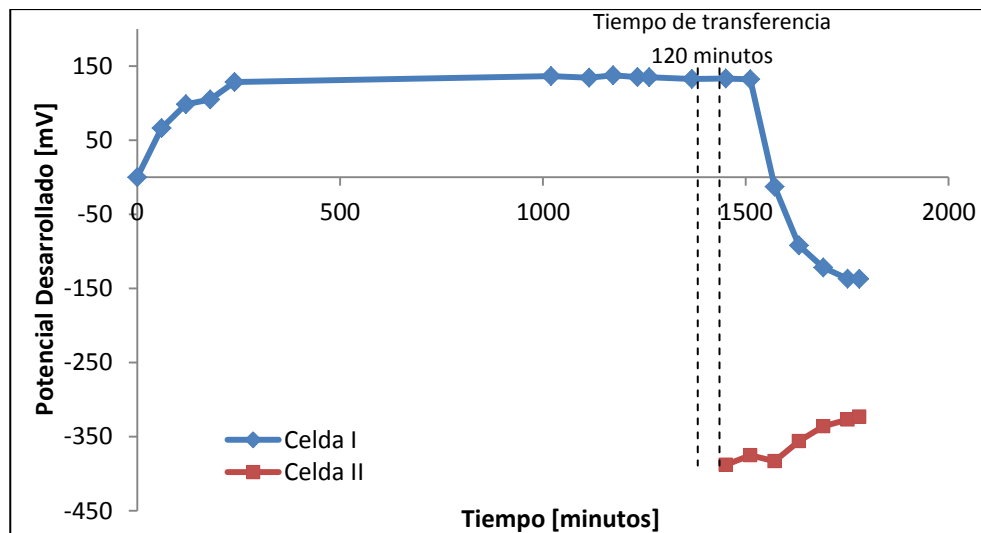


Figura 29. Diferencia de potencial desarrollada en celda I y celda II de prueba de corroboración empleando un acero AISI – SAE 1018.

Se realizaron un gran número de pruebas de funcionamiento del sensor con el fin de obtener una mejor respuesta del mismo. Se obtuvieron resultados muy variados en lo que respecta a la respuesta de la celda sensor. En la figura 30 se

observan algunos de estos resultados, los cuales confirman la detección de hidrógeno por medio del sensor; sin embargo no se alcanza una diferencia de potencial satisfactorio.

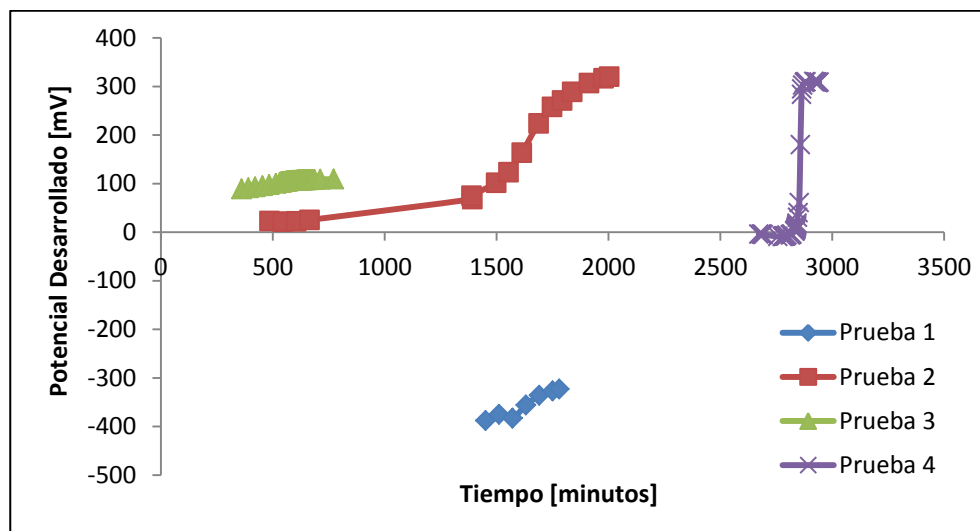


Figura 30. Respuesta del sensor para diferentes pruebas de funcionamiento empleando un acero AISI – SAE 1018.

Estos resultados se deben a varias causas como son un tratamiento deficiente de la membrana, mal ensamble de la celda sensor, fugas en la intercara metal cuerpo del sensor y también a la combinación de algunas de estas causas.

En todas las pruebas se empleó el acero grado AISI - SAE 1018 con un espesor de 1.7 mm y el tiempo transcurrido en las pruebas para la detección del hidrógeno fue de aproximadamente una hora. En la tabla 2 se presentan las condiciones en que fueron desarrolladas estas pruebas.

Tabla 2. Condiciones del tratamiento de la membrana para diferentes pruebas.

Pasos del tratamiento de la membrana	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
Baño H ₂ O ₂ 5% 1 hora 80 °C	Si	Si	Si	Si
Baño en H ₂ O Deionizada 1 hora 80 °C	Si	Si	Si	Si
Baño en H ₂ SO ₄ 2M 1 hora 80 °C	Si	Si	Si	Si
Baño en H ₂ O Deionizada 1 hora 80 °C	Si	Si	Si	Si
Secado	Temperatura ambiente	Parrilla 40 °C	Parrilla 40 °C	----
Platino	Toda la superficie	Toda la superficie	Solo una parte en el centro	----

Los resultados de la figura 30 no fueron reproducibles en esta primera etapa de la experimentación, desafortunadamente la parte correspondiente a la pasivación

tampoco mostro resultados reproducibles como se observa en la figura 31. Por lo tanto se llevaron acabo pruebas de pasivación para obtener condiciones adecuadas de reproducibilidad en la parte correspondiente a la pasivación de la placa de acero.

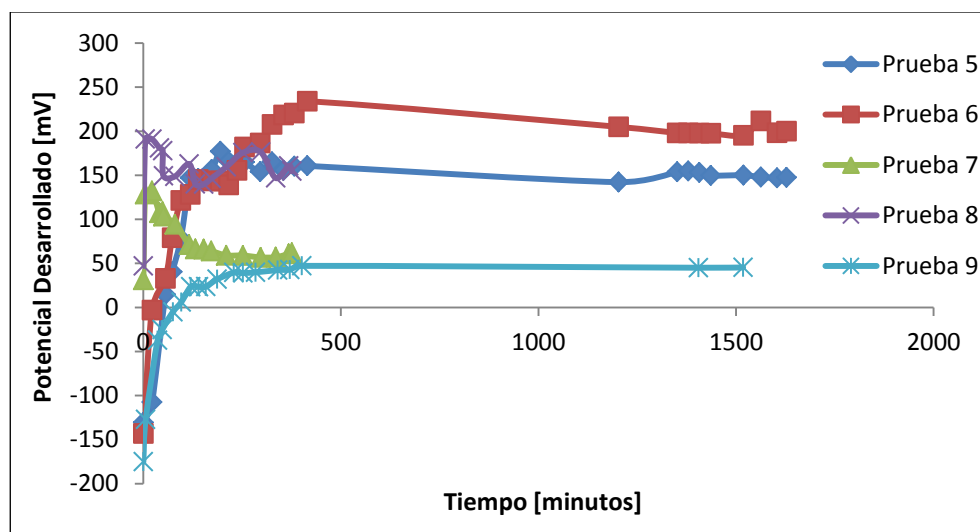


Figura 31. Pruebas de pasivación efectuadas a un acero AISI – SAE 1018.

Las pruebas de pasivación fueron realizadas a un acero AISI – SAE 1018 empleando la solución de dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.05M), donde se vario la forma de preparación de la muestra metálica (tabla 3), con el fin de encontrar las condiciones más favorables para la realización de las pruebas de corroboración del funcionamiento del sensor.

Tabla 3. Diferentes condiciones de tratamiento de las muestras para evaluar la pasivación del acero AISI – SAE 1018.

Identificación	Condiciones de la muestra
Prueba 5	Rectificado, desbaste por abrasión (Lijas grado: 80, 100, 220, 320, 400 y 600) Limpieza final en baño ultrasónico con agua destilada y alcohol.
Prueba 6	Desbastado por abrasión (Lijas grado: 80, 100, 220, 320, 400 y 600) y limpieza final en baño ultrasónico con agua destilada y alcohol.
Prueba 7	Rectificado, desbastado por abrasión (Lijas grado: 80 y 100, 220, 320, 400 y 600) Limpieza detergente y agua corriente.
Prueba 8	Rectificado, desbastado por abrasión (Lijas grado: 80, 100, 220, 320, 400 y 600) Limpieza detergente y agua corriente.
Prueba 9	Cortado, Desbastado (Lijas grado: 80, 100, 220, 320, 400 y 600) y limpieza con agua corriente y alcohol.

Una vez realizadas estas pruebas se seleccionaron las condiciones del material a emplear y que fueron las correspondientes a la prueba 5, con el fin de obtener una superficie del material con una diferencia de alturas mínima y despojar al mismo de contaminantes provenientes del papel lija.

De la relación de resultados de la figura 30 y la tabla 2 se seleccionó la prueba cuyos resultados fueron más viables en lo que respecta al potencial desarrollado por la celda sensor, lo cual corresponde a la prueba 2.

Con las condiciones de prueba seleccionadas se inició un nuevo ciclo de pruebas llegándose a los siguientes resultados, de la figura 32. En esta figura se muestra el resultado para la prueba 10 realizada bajo las condiciones seleccionadas. Se observa que el potencial de pasivación (celda I) fue aproximado a 400 mV y se mantuvo casi constante durante 24 horas, posteriormente se procedió a la etapa de cargado de hidrógeno (celda II) en donde la respuesta del sensor fue buena en lo referente a la detección de hidrógeno, sin embargo el potencial desarrollado no fue el esperado, a pesar de que fue mayor que el desarrollado en la primer etapa de pruebas realizadas. La caída de potencial desarrollado en la celda de pasivación corresponde a los incrementos en potencial de la celda sensor, esto fue en un tiempo aproximado de 7 minutos. Del resultado de esta prueba se concluyó la probable existencia de una fuga del hidrógeno que difundió a través del metal, esto en la intercara metal – cuerpo del sensor.

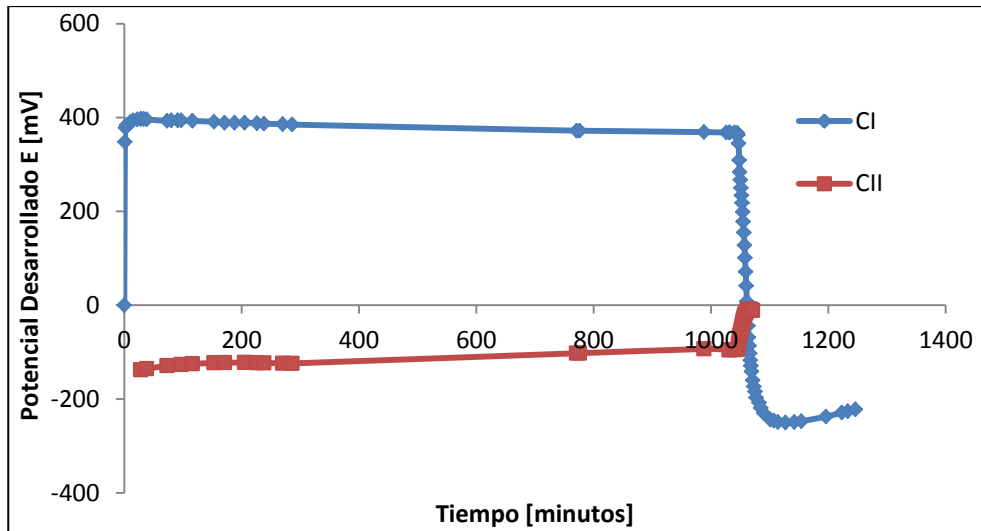


Figura 32. Corroboración del funcionamiento del sensor para la prueba 10.

Se realizó la prueba 11 bajo las condiciones de la prueba 10, con la única diferencia de que en esta ocasión se dio mayor atención a la aplicación de la grasa de silicona empleada en la intercara metal – cuerpo del sensor obteniendo el siguiente resultado (Figura 33).

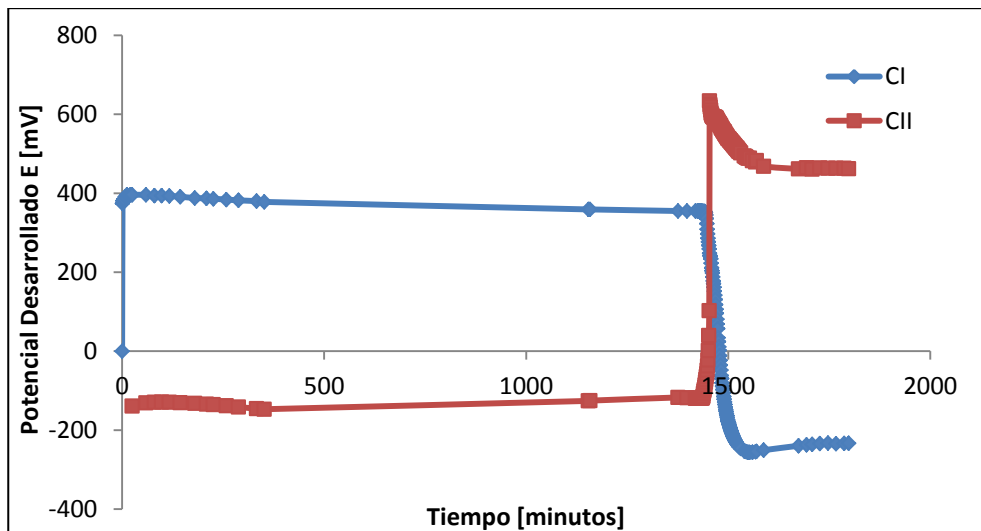


Figura 33. Corroboración del funcionamiento del sensor para la prueba 11.

La figura 33 muestra que la celda depasivación (celda I) desarrolló un potencial casi constante aproximado a los 400 mV y que en la celda de cargado de hidrógeno la celda sensor detecto el hidrógeno, además de que la diferencia de potencial desarrollada en su punto máximo o pico fue de aproximadamente 635

mV. El tiempo en que el potencial desarrollado por la celda de pasivación comienza a caer y el tiempo en que el potencial desarrollado por la celda sensor comienza a mostrar incrementos fue de aproximadamente de 7 minutos para ambas celdas.

Se realizó la prueba 12 (figura 34) para ver la reproducibilidad del experimento, donde se obtuvo un resultado semejante al de la prueba 11, con la diferencia de que el tiempo de prueba se redujo, ya que en las pruebas 10 y 11 se observó que el potencial de pasivación no cambió hasta que el hidrógeno difundía a través de la placa de acero y no esperar 24 horas para la etapa del cargado de hidrógeno (figura 34).

En la prueba 12 el potencial desarrollado en la celda de pasivación (celda I) fue aproximado a los 400 mV, el potencial desarrollado por la celda sensor fue aproximado a 550 mV y la difusión de hidrógeno a través de las placas de acero también se detectó a un tiempo aproximado a los 7 minutos.

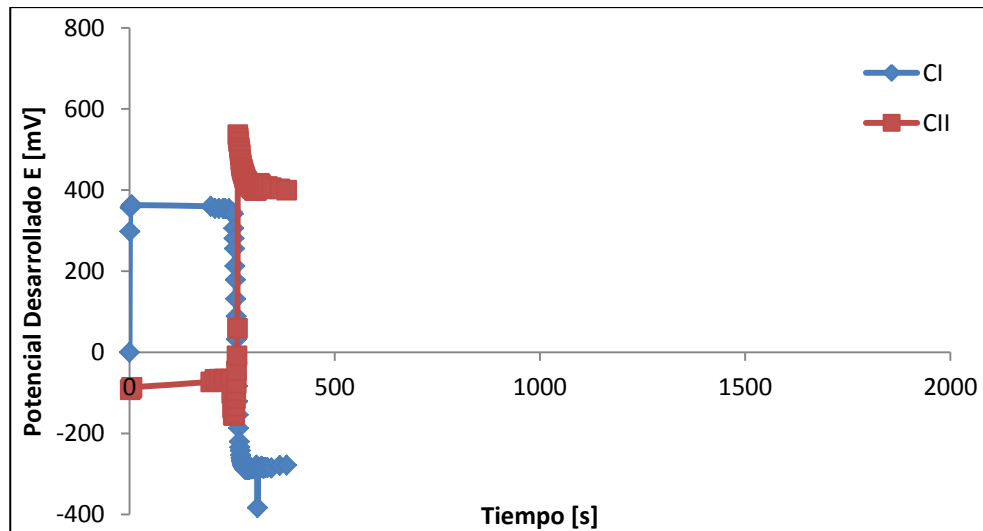


Figura 34. Corroboración del funcionamiento del sensor para la prueba 12.

A manera de resumen en las pruebas 10, 11 y 12 el potencial de pasivación (celda I) se mantuvo constante además de que el potencial desarrollado para estas pruebas fue de aproximadamente 400 mV para los tres casos. El potencial desarrollado en la prueba 10 por la celda sensor en su pico máximo fue de

aproximadamente 8 mV, el cual solo llego a ese valor debido a una fuga en la intercara metal cuerpo del sensor y esto se confirma gracias a las pruebas 11 y 12 donde el potencial desarrollado por la celda sensor fue mucho mayor donde estos valores en su pico máximo fueron de 635 mV y 550 mV respectivamente. La diferencia de valores de potencial desarrollado por la celda sensor en las pruebas 11 y 12 fue estimada en 85 mV, esta diferencia se puede deber a que el la membrana de la celda sensor sufre contaminación cada vez que una nueva prueba se realiza ya que se ha observado que el potencial desarrollado disminuye cada vez que una nueva prueba se realiza. Por otra parte el tiempo de detección de hidrógeno difundido solo fue de aproximadamente 7 minutos para los caso de las pruebas 10 – 12, este tiempo es mucho menor al estimado en la primeras pruebas realizadas de la 1 – 4 y se puede atribuir a un mal ensamble del sensor y a la fuga de hidrógeno en la intercara metal cuerpo del sensor.

4.2 Calibración del Sensor.

La calibración del sensor implicó el desarrollo de un dispositivo. Este dispositivo, se fabricó en material de vidrio pyrex, con tapas de acrílico en ambos extremos, una de ellas para la sujeción del sensor y otra para la alimentación de los gases empleados para la calibración. En la figura 35 se muestra el dispositivo que se desarrollo para la realización de este trabajo.

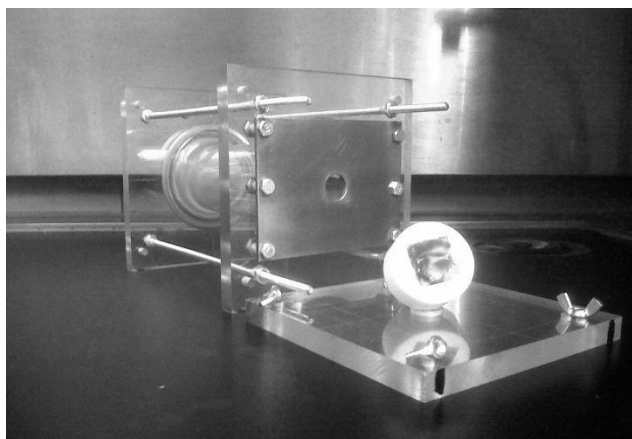


Figura 35. Dispositivo desarrollado para la calibración del Sensor.

En la figura 35, se puede observar el dispositivo que se empleó para la calibración del sensor, en donde además se pueden ver otras características de la celda, como por ejemplo la placa de acero grado AISI – SAE 1018 que cuenta con un orificio en el centro por donde el gas hidrógeno que se alimenta al dispositivo incide directamente sobre la membrana del sensor, desarrollando un potencial de celda sensor en función de la presión suministrada al dispositivo.

En la figura 36 se presenta la parte posterior del dispositivo de calibración, en donde se pueden ver las válvulas empleadas para el suministro de gases al interior del dispositivo.

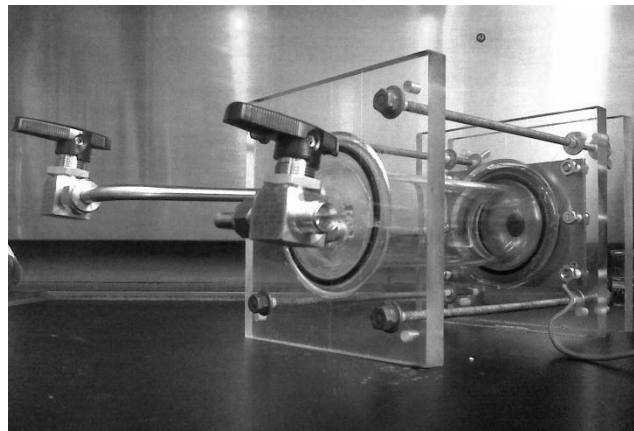


Figura 36. Parte posterior del dispositivo para calibrar la celda sensor.

Además de la fabricación del dispositivo fue necesaria la adquisición de una instalación para el manejo de gas hidrógeno, para poder tener un buen control de la presión de gas suministrada al dispositivo.

En la figura 37 se muestra el montaje experimental, en donde se empleó un multímetro para el registro de potencial generado en la celda sensor cuando el hidrógeno es detectado, al incidir en la membrana del mismo.

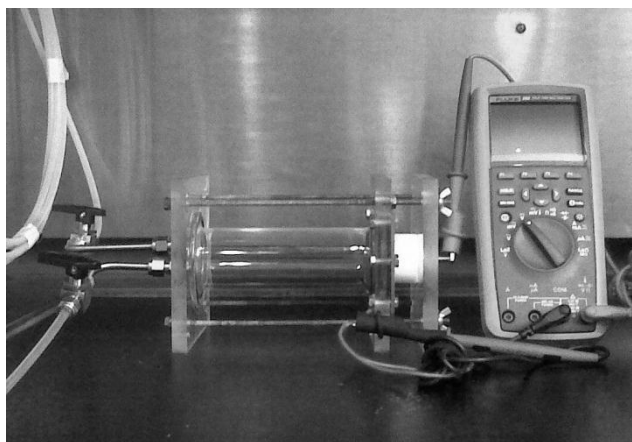


Figura 37. Montaje experimental para la calibración de la celda sensor.

Para la calibración de la celda – sensor se emplearon presiones de hidrógeno de: 0.025 atm, 0.060 atm, 0.200 atm y 1 atm. La primero que se realizó fue establecer un flujo de gas nitrógeno, para desplazar la atmosfera contenida dentro del dispositivo de calibración y posteriormente se fijo un flujo de gas hidrógeno correspondiente a la presión de trabajo con el fin de desplazar la atmosfera de nitrógeno dentro del dispositivo de calibración.

En la tabla 4 se muestran las condiciones experimentales, la identificación del experimento, la presión de trabajo de gas hidrógeno y el potencial de la celda – sensor según la ecuación Nernts.

Tabla 4. Relación de presiones y potencial de celda sensor según la ecuación de Nernts.

Identificación	p (H ₂) [atm]	E Teórico [V]	E Sensor [V]
Prueba 13	0.025	0.7237	0.6469
Prueba 14	0.060	0.7349	0.6107
Prueba 15	0.200	0.7503	0.6086
Prueba 16	1	0.7710	0.6052

Las mediciones fueron hechas con un multímetro 289 FlukeView®Forms con capacidad de adquisición de datos y almacenamiento de los mismos. Se programó cada experimento con una duración de 1 horas, con una captura del potencial desarrollado por la celda sensor cada 5 minutos.

En las pruebas 13 a 16 se estableció la presión de trabajo de una manera exitosa. Se corrobora que se logró desplazar en gran parte la atmósfera existente dentro

de la celda ya que el potencial medido de la celda sensor fue muy aproximado a constante durante la duración de las pruebas, el resultado se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de potencial desarrollado en función de presión de gas hidrógeno.

Identificación	Prueba 13	Prueba 14	Prueba 15	Prueba 16
Presión [atm]	0.025	0.06	0.2	1
Potencial [V]	0.6469	0.6107	0.6086	0.6052

La tabla 6 muestra otra serie de pruebas preliminares para la calibración del sensor. En la que podemos apreciar un comportamiento similar al de la serie de pruebas de la tabla 5. En general para las diferentes pruebas realizadas a las diferentes presiones establecidas se observó que la respuesta del sensor brinda un valor de potencial inicial que permanece casi constante durante el tiempo de prueba.

Tabla 6. Resultados de potencial desarrollado en función de presión de gas hidrógeno.

Identificación	Prueba 17	Prueba 18	Prueba 19	Prueba 20
Presión [atm]	0.025	0.06	0.2	1
Potencial [V]	0.4403	0.4383	0.4738	0.5121

Con los resultados obtenidos de las pruebas para la calibración del sensor, se realizó un ajuste lineal y se calculó la pendiente, la cual se comparó con la pendiente teórica de la ecuación de Nerntz. Los valores obtenidos con el sensor son muy cercanos al de las constantes obtenidas teóricamente.

En la figura 38 se muestra la comparación entre el resultado teórico y el experimental, además de que se muestra la ecuación que gobierna el comportamiento del sensor y el de graficar la ecuación de Nerntz. Lo primero es que las pendientes son muy cercanas entre sí siendo el valor de la pendiente de la ecuación de Nerntz de 0.0128 y el valor de la calibración experimental de 0.0107. Hay una diferencia notable entre resultados experimentales de los potenciales de celda desarrollados y los valores teóricos, esto puede deberse a la existencia de fugas en la celda de calibración.

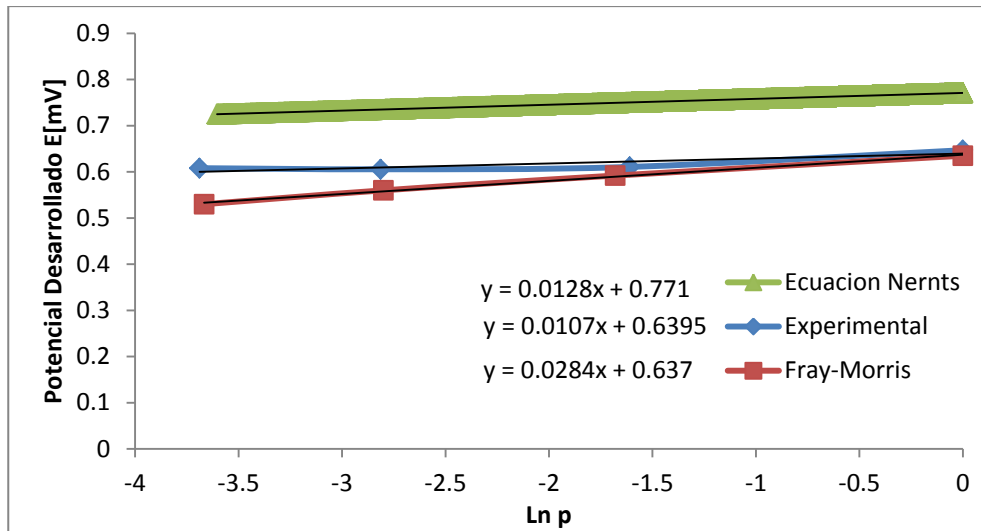


Figura 38. Comparación entre el resultado experimental de la calibración y el resultado teórico según la ecuación de Nernst.

4.3 Pruebas con el sensor calibrado.

Se fabricó una celda conforme a la figura 25, con la que se consiguió un ahorro significativo de tiempo para la realización de las pruebas variando el pH, ya que solo se tenía que cambiar la placa de acero y colocar el sensor en su posición de trabajo, para proceder al llenado y monitoreo del potencial de celda desarrollado (figura 39).

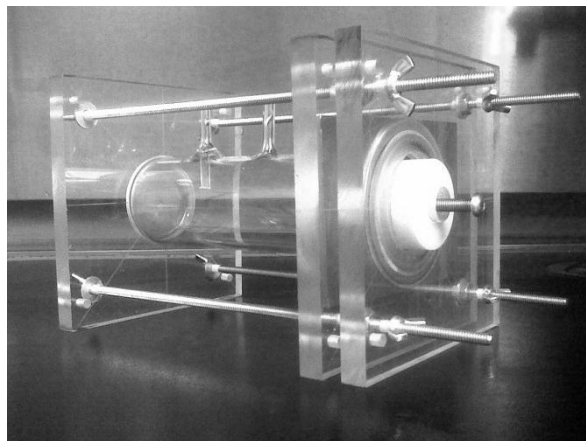


Figura 39. Celda empleada para las pruebas variando el pH del medio.

Las soluciones empleadas bajo las condiciones reportadas en la tabla 1, se prepararon y determinó el pH (tabla 7).

Tabla 7. Resultados de la medición de pH de las soluciones a emplear en las pruebas variando pH.

Identificación	pH del medio				
	<i>Solución 1</i>	0	0	0	0
<i>Solución 2</i>	0.30	0.31	0.28	0.30	0.29
<i>Solución 3</i>	3.17	3.18	3.18	3.19	3.18

Una vez que se determinó que el pH de las soluciones fuera el adecuado se, prepararon las muestras de acero grado AISI – SAE 1018 conforme a las condiciones seleccionadas en la sección 4.1, con el fin de mantener las mismas condiciones de trabajo.

En la figura 40 se muestra el montaje experimental empleado en la realización de estos experimentos.

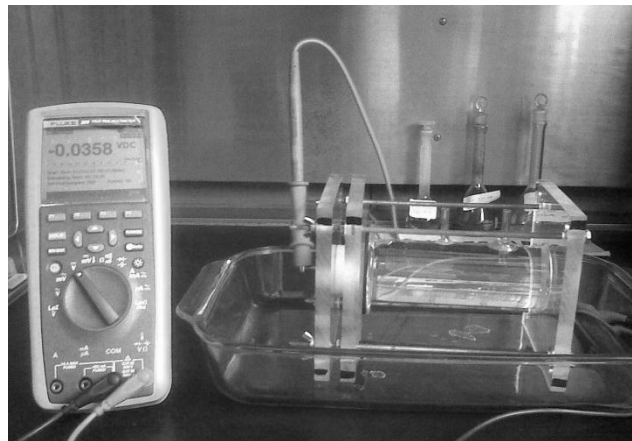


Figura 40. Montaje experimental usado en la pruebas con el sensor variando el pH del medio.

Las pruebas realizadas para determinar si el sensor responde a los cambios de pH en el medio corrosivo fueron exitosas. En una primera instancia se observó que el potencial desarrollado por la celda sensor disminuyó al incrementar el pH del medio, además de que el tiempo en el que se detectó el hidrógeno también incremento al incrementar el pH de medio de prueba (figura 41).

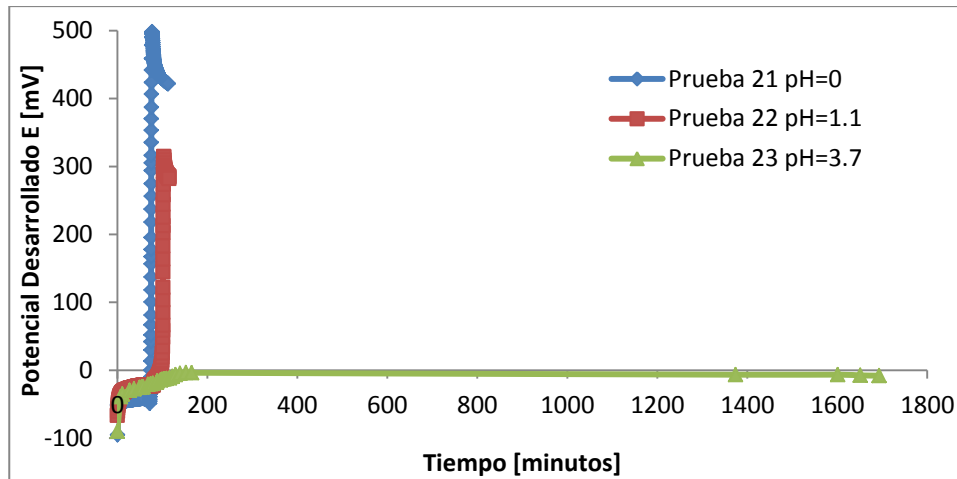


Figura 41. Respuesta del sensor al variar el pH del medio.

En la figura 41 muestra el resultado obtenido para los diferentes valores de pH empleados. Es evidente como el potencial desarrollado disminuyó al aumentar el pH del medio de prueba, siendo el valor máximo de potencial desarrollado en la Prueba 21 pH=0 de aproximadamente 490 mV, en la Prueba 22 pH=1.1 aproximado a 305 mV y en la Prueba 23 pH=3.7 aproximado a -4.5 mV. El tiempo de difusión también incrementó al aumentar el pH del medio de prueba. A continuación se mencionan los tiempos de difusión en función del pH del medio; Prueba 21 pH=0 con un tiempo de difusión de 7 minutos, Prueba 22 pH=1.1 con un tiempo de difusión de 18 minutos, para la Prueba 23 pH=3.7 el tiempo de difusión no se pudo determinar ya que la pendiente de la gráfica de permeación de hidrógeno para esta prueba no tiene un cambio en la de pendiente que permita determinar en qué momento se inicio la difusión de hidrógeno.

4.4 Aplicación de la norma ASTM G148-97. Practica estándar para la evaluación de captación de hidrógeno y transportación en metales por una técnica electroquímica.

Una vez fabricadas las celdas (figura 42), se inició con las pruebas preliminares para obtener las condiciones idóneas de trabajo y así poder reproducir esta norma.



Figura 42. Celda de acuerdo a norma ASTM G148-97.

En la figura 43 se muestran los resultados de la medición de potencial a circuito abierto del sistema de oxidación y de cargado, con lo que se determinó el potencial de oxidación de ambos sistemas.

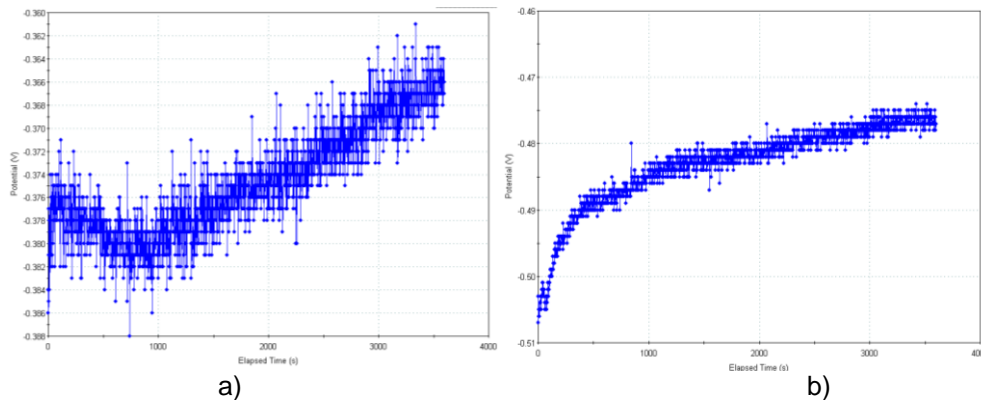


Figura 43. Potencial a circuito abierto a) celda de oxidación solución 0.1 M de NaOH y b) celda de cargado solución Na_2SO_4 0.1 M en 2 M de H_2SO_4 .

El potencial determinado para la celda de oxidación fue de aproximadamente -366 mV, mientras que para la celda de cargado fue de -501 mV. Estos potenciales fueron determinados para saber el valor de potencial donde se iniciaría la polarización potenciodinámica en el sistema de oxidación y la polarización potenciodinámica en la celda de cargado.

Esto fue realizado para determinar los potenciales que se deben suministrar para asegurar la oxidación de átomos de hidrógeno en la celda de oxidación y la reducción de iones de hidrógeno, estableciendo un flujo de hidrógeno constante.

En la figura 44 se muestra el resultado de la polarización potenciodinámica de ambos sistemas.

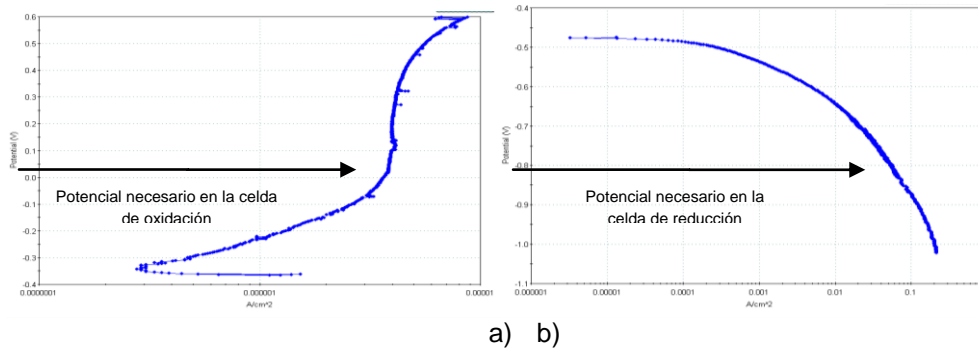


Figura 44. Polarización potenciodinámica a) celda de oxidación solución 0.1 M de NaOH y b) celda de cargado solución Na_2SO_4 0.1 M en 2 M de H_2SO_4 .

Se determinó que para la celda de oxidación se aplican 300 mV, a partir del potencial de oxidación de este sistema, para propiciar la oxidación de átomos de hidrógeno provenientes del material. De igual manera se determinó que aplicando un potencial de -300 mV se asegura la reducción de los iones de hidrógeno sobre la superficie del metal generando un flujo constante a través del metal.

Una vez establecidas las condiciones de trabajo se inició con las pruebas preliminares de la aplicación de la norma para lo que fue necesaria la aplicación de un potencial constante de 300 mV sobre el lado de oxidación. Se estableció una corriente aproximada a constante pudiéndose alcanzar corrientes cercanas a 1μ , que corresponde a la corriente recomendada por la norma.

En la figura 45 se presenta una descripción de la aplicación de la norma ASTM G148-97 desde el establecimiento de la corriente de oxidación de átomos de hidrogeno en la celda de oxidación, seguida de la adición de la solución en la celda de cargado y posteriormente el incremento de la corriente de oxidación debida a los átomos de hidrógeno.

El procedimiento descrito anteriormente fue para ejemplificar el trabajo que involucra el desarrollo y aplicación de la norma, este procedimiento se llevo a cabo para las diferentes soluciones empleadas en esta parte de trabajo.

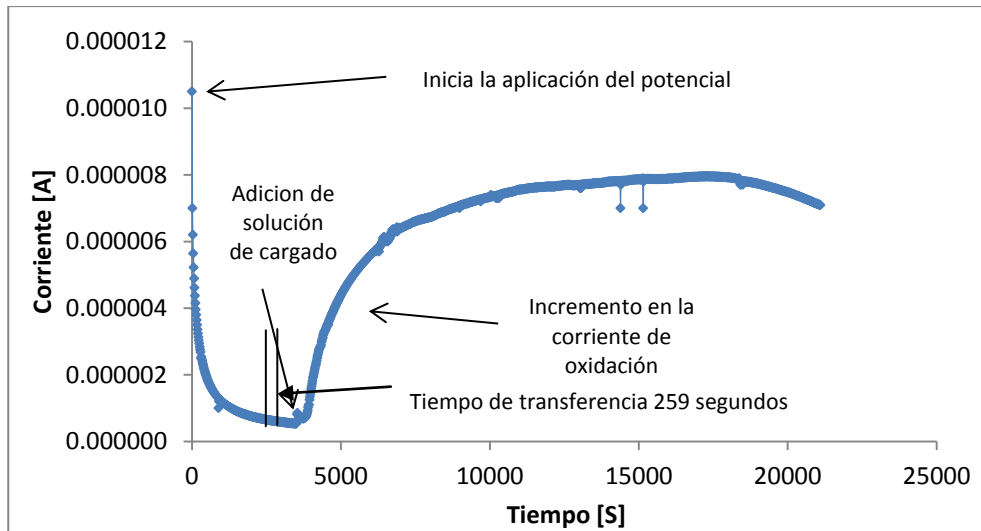


Figura 45. Resultado de la aplicación de la norma ASTM G148-97.

En la figura 45 se puede apreciar como la corriente constante de oxidación sufre una perturbación en el momento en que se agrega la solución a la celda de cargado, posteriormente esta corriente comienza a incrementar debido a que los átomos de hidrógeno provenientes del metal son oxidados una vez que alcanzan la superficie del metal, hasta que, se llega a una corriente máxima que es casi constante, esto a causa de que se establece un flujo constante de átomos de hidrógeno a través del material.

Este arreglo experimental es muy susceptible a perturbaciones. Lo que se aprecia en la figura 46, al momento de la adición de la solución en la celda de cargado la corriente establecida previamente en la celda de oxidación sufre cambios a causa del movimiento originado al verter la solución en la celda de carga. Además de que simples vibraciones en la mesa de trabajo en el laboratorio también muestran ciertos incrementos o decrementos en la corriente de oxidación.

En la figura 46 se muestran los resultados de 4 pruebas para las que se emplearon las mismas condiciones de medios de oxidación y carga. Se constató que los resultados son reproducibles, además de que el diseño experimental es susceptible a perturbaciones causadas al adicionar la solución en la celda de carga.

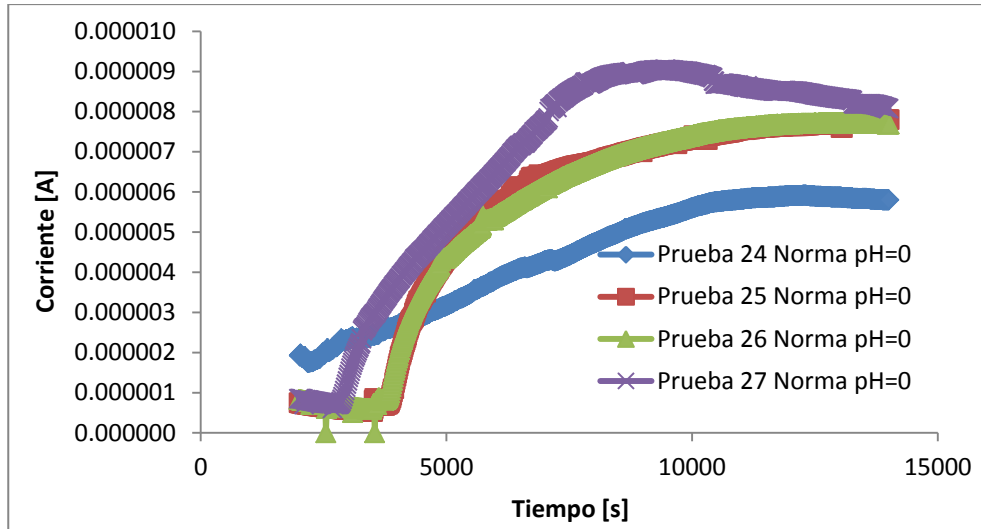


Figura 46. Graficas de permeación de hidrógeno empleando medio de oxidación 0.1 M de NaOH y medio de carga Na_2SO_4 0.1 M en 2 M de H_2SO_4 .

Las pruebas 25 Norma pH=0 y 26 Norma pH=0 tienen buena repetibilidad, éstas solo sufrieron perturbación del sistema en el momento en que se adiciona el medio a la celda de cargado. Las pruebas 24 Norma pH=0 y 27 Norma pH=0 muestran resultados que divergen con respecto a las pruebas 25 Norma pH=0 y 26 Norma pH=0. La prueba 24 Norma pH=0 inicia con una corriente de oxidación mayor que el resto de las pruebas debido a que la celda se inclinó para retirar una burbuja que se encontraba entre la muestra y el puente salino empleado para hacer las mediciones. La prueba 27 Norma pH=0 en un principio diverge en el tiempo de adición de la solución de cargado, por lo que, los incrementos en corriente de oxidación inician antes que en las pruebas 25 Norma pH=0 y 26 Norma pH=0, además de que la corriente máxima de oxidación obtenida es mayor que la obtenida para todos los casos que aquí se presentan, pero posteriormente disminuye adquiriendo un valor semejante al de las pruebas 25 Norma pH=0 y 26 Norma pH=0.

A continuación se describe el análisis que se efectúa en base a estos resultados.

Lo primero que hay que hacer es estimar el coeficiente de difusión efectiva (D_{eef}), que se realiza empleando la ecuación 26. En donde es necesario conocer el espesor de la muestra (L) y el tiempo de ruptura (t_b), este tiempo es el transcurrido desde la adición de la solución en la celda de carga hasta que la corriente deja de

ser la establecida previamente. Una vez obtenido el coeficiente de difusión efectiva se puede estimar la concentración de hidrógeno que existe sobre la superficie del lado de carga (C_H^0), mediante la ecuación 27. Se requiere la corriente máxima obtenida (i_{max}), el espesor del material (L), el coeficiente de difusión efectiva (D_{eef}) y la constante de Faraday (F).

En la figura 47 se muestra esquemáticamente como se realizó la adquisición de los datos necesarios a partir de una de las gráficas de resultados.

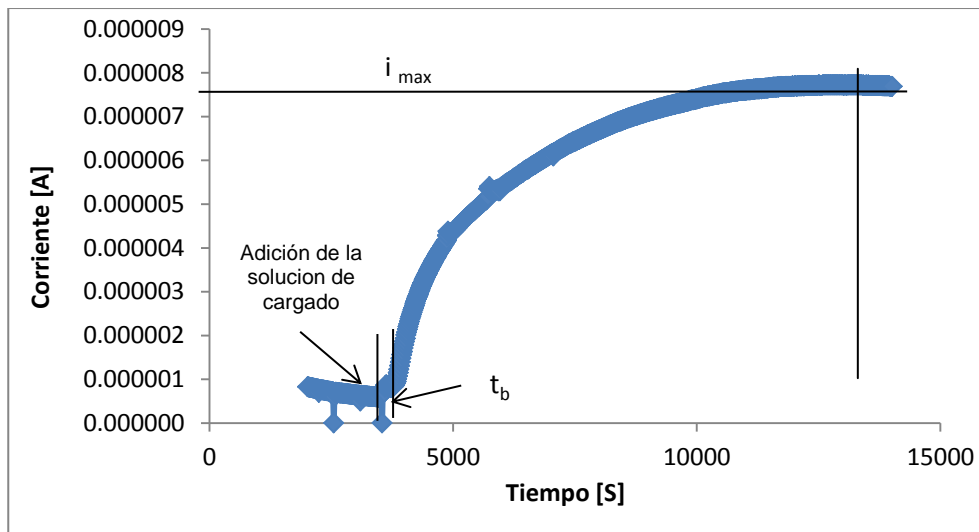


Figura 47. Representación esquemática donde se muestra: el tiempo al que se adiciona la solución, t_b e i_{max} .

En la tabla 8 se muestran los resultado de la estimación de D_{eef} , para las pruebas mostradas en la figura46.

Tabla 8. Tiempo de difusión, i_{max} y resultado de los cálculos de estimación de D_{eef} .

Identificación	Tiempo [s]	i_{max} [A]	D_{eef} [cm^2/s]
Prueba 24 Norma pH=0	259	5.92×10^{-6}	8.358×10^{-6}
Prueba 25 Norma pH=0	259.2	7.95×10^{-6}	8.352×10^{-6}
Prueba 26 Norma pH=0	259.2	7.92×10^{-6}	8.352×10^{-6}
Prueba 27 Norma pH=0	270	9×10^{-6}	9×10^{-6}

El tiempo de difusión obtenido muestra alta repetibilidad a excepción de la prueba 27 Norma pH=0 en la que identificar el t_b se dificulta ya que los incrementos en corriente no fueron tan significativos como en el resto de los experimentos. Por otra parte la i_{max} en los experimentos Prueba 25 Norma pH=0 y Prueba 26 Norma pH=0 es relativamente igual a diferencia de la estimada en los experimentos Prueba 24 Norma pH=0 y Prueba 27 Norma pH=0, pero esto puede ser debido a las perturbaciones en el sistema que se mencionaron anteriormente.

En la figura 48 se muestra el resultado de las pruebas realizadas con los diferentes medios de prueba. Se emplearon las mismas soluciones de prueba que se emplearon para variar el pH del medio en las pruebas efectuadas con el sensor. Los diferentes medios empleados producen una respuesta en la corriente máxima alcanzada en función del pH del medio empleado, es decir que al aumentar el valor de pH del medio la corriente máxima de las pruebas disminuyó, además de que el tiempo de difusión mostró incrementos al aumentar el valor de pH del medio empleado.

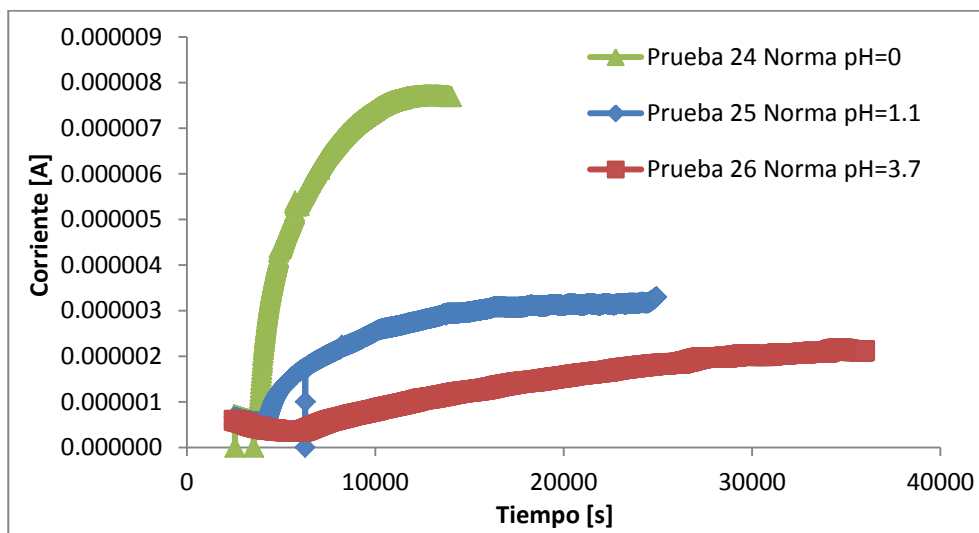


Figura48. Resultado de la aplicación de la norma ASTM G148-97 variando el pH de la solución de prueba y empleando un acero grado AISI-SAE 1018.

En la tabla 9 se muestran los tiempos de difusión obtenidos de las pruebas realizadas con el sensor y con la norma ASTM G148-97 en función del pH empleado.

Tabla 9. pH del medio empleado, espesor de las muestras y tiempo de difusión medido.

pH del Medio	Espesor de la muestra [mm]		Tiempo de difusión [minutos]	
	Sensor	Norma	Sensor	Norma
0	1.6	1.87	7	4.3
0.3	1.5	1.87	18	10
3.1	1.5	1.87	-----	48

En la tabla 10 se muestra el resultado de la estimación del coeficiente efectivo de difusión (D_{eff}) para las pruebas realizadas con el sensor y con la norma ASTM G148-97, además del valor del potencial máximo (E_{max}) desarrollado en las pruebas del sensor y la corriente máxima (i_{max}) desarrollada en la pruebas de la norma ASTM G148-97.

Tabla 10. Coeficiente de difusión efectiva (D_{eef}), potencial máximo (E_{max}) y corriente máxima (i_{max}).

pH del Medio	D_{eef}		E_{max} [mV]	i_{max} [A]
	Sensor	Norma	Sensor	Norma
0	0.02390289	0.05314029	498.2	7.92×10^{-6}
0.0	0.00816993	0.02285556	302.1	3.30×10^{-6}
3.1	----	0.00476157	----	2.12×10^{-6}

En la tabla 9 se pueden comparar los tiempos de difusión para las pruebas variando el pH del medio, del sensor y de la norma ASTM G148-97. Se puede ver una diferencia de tiempo en la detección del hidrógeno difundido para los diferentes pH usados en la experimentación. En general los tiempos de difusión para el caso del sensor son mayores que los tiempos de difusión de la aplicación de la norma ASTM G148-97. Esto se puede deber a que el hidrógeno que difunde a través del acero y que logra llegar a salir del mismo, se recombina formando hidrógeno gaseoso (H_2) y posteriormente este gas debe de ser disuelto en el catalizador de platino que se encuentra en la membrana para posteriormente interactuar con la membrana y ser contabilizado mediante el desarrollo de una diferencia de potencial (E). Además de que existe una diferencia entre la gráfica de calibración experimental y la teórica y que también puede contribuir a que los resultados sean diferentes al momento de comparar ambas pruebas. El coeficiente

de difusión efectiva D_{eef} para el caso de las pruebas variando el pH con el sensor y la norma ASTM G148-97 se encontró que al aumentar el tiempo de difusión el valor de D_{eef} disminuye. Los resultados de D_{eef} en el caso del sensor son menores que los obtenidos de la aplicación de la norma ASTM G148-97, esto se puede deber a las causas mencionadas anteriormente.

4.5 Mediciones efectuadas en campo.

Se realizaron pruebas en campo en dos locaciones diferentes, una de ella perteneciente a líneas del sector operativo ATASTA-CD PEMEX en Ciudad del Carmen Campeche y otra en el sector operativo Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX.

El empleo del sensor en campo trajo consigo el afrontar diferentes problemas, como son: el lograr un buen acople entre la interface sensor y dispositivo en estudio, evitar fugas e interacciones con la atmosfera y tener continuidad en el circuito establecido para la toma de mediciones.

En primer lugar lo que se observó es que el sensor se puede usar en campo sin ningún inconveniente. Sin embargo se debe tener especial énfasis en la preparación de la superficie en que se efectuará la medición, para no contaminar la membrana y tener un buen contacto, de otra manera las mediciones pueden ser erróneas o bien no desarrollarse ningún potencial por falta de continuidad.

En las figuras 49 a 52 se pueden ver los resultados de las mediciones efectuadas en la locación correspondiente a líneas del sector operativo ATASTA-CD PEMEX en Ciudad del Carmen Campeche tramo 1.

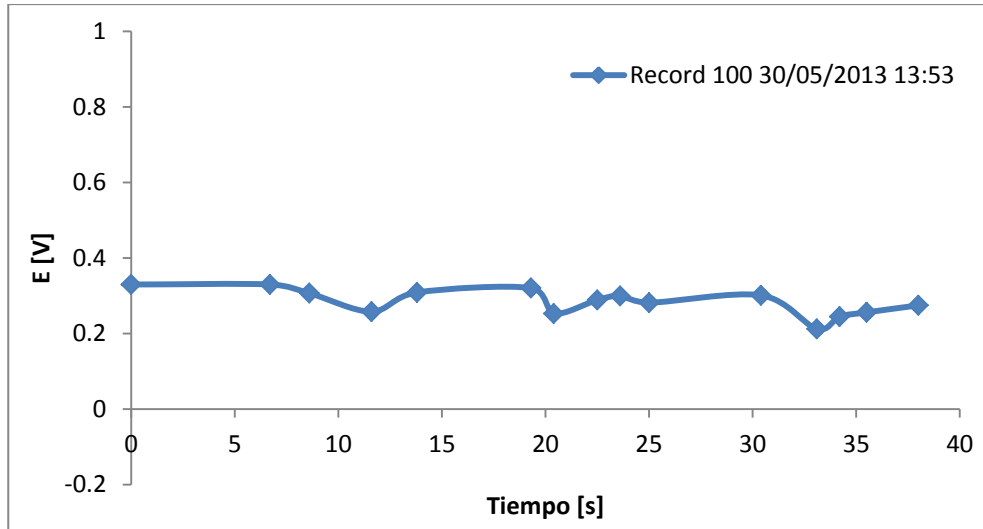


Figura 49. Mediciones realizadas en campo en locación: Sector operativo ATASTA- CD PEMEX tramo 1, tubos de acero API 5L A-106 grado B, posición del sensor ½, composición del medio 3.68% CO₂, 3.01% H₂SO₄ y 0.13% H₂O.

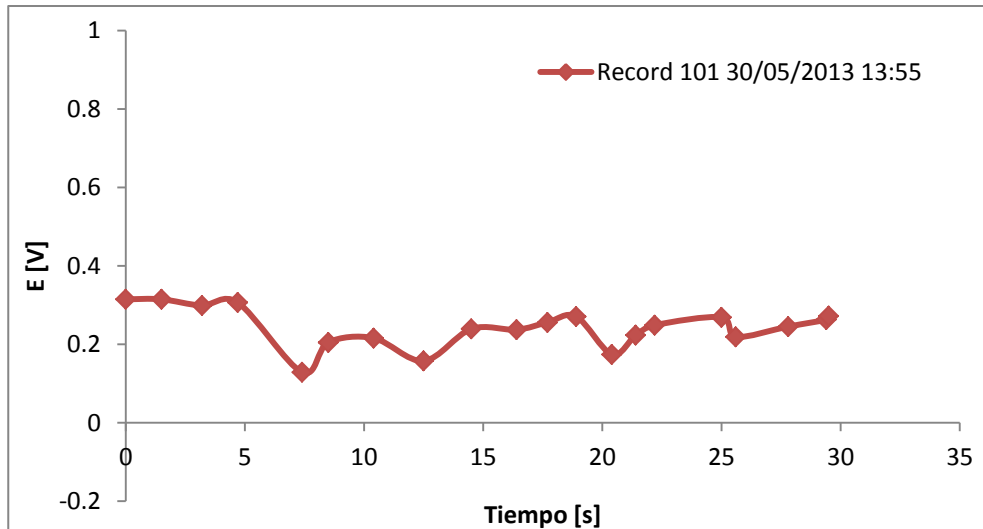


Figura 50. Mediciones realizadas en campo en locación: Sector operativo ATASTA- CD PEMEX tramo 1, tubos de acero API 5L A-106 grado B, posición del sensor ¾, composición del medio 3.68% CO₂, 3.01% H₂SO₄ y 0.13% H₂O.

Los resultados de las figuras 49 y 50 muestran un resultado cuyo valor de potencial desarrollado es de aproximadamente .3 Volts (300 mV), lo que nos indica que existe hidrógeno difundiendo a través de el espesor del material. Este tramo donde se realizaron las pruebas ya presenta daño por hidrógeno. Por otra parte observando detenidamente las figuras 49 y 50 se puede notar que el potencial desarrollado que se muestra en la figura 50, es ligeramente menor en los diferentes puntos en que se registró la lectura de potencial desarrollado a los de la

figura 49. El resultado de la figura 50 puede ser a causa de la posición del sensor, para este resultado fue en la posición $\frac{3}{4}$ del tramo en estudio. Se puede suponer que existe una menor concentración de hidrógeno es esta posición debido al gradiente de composición del medio que existe en el interior, por la diferencia de densidades de los componentes presentes en la mezcla del medio.

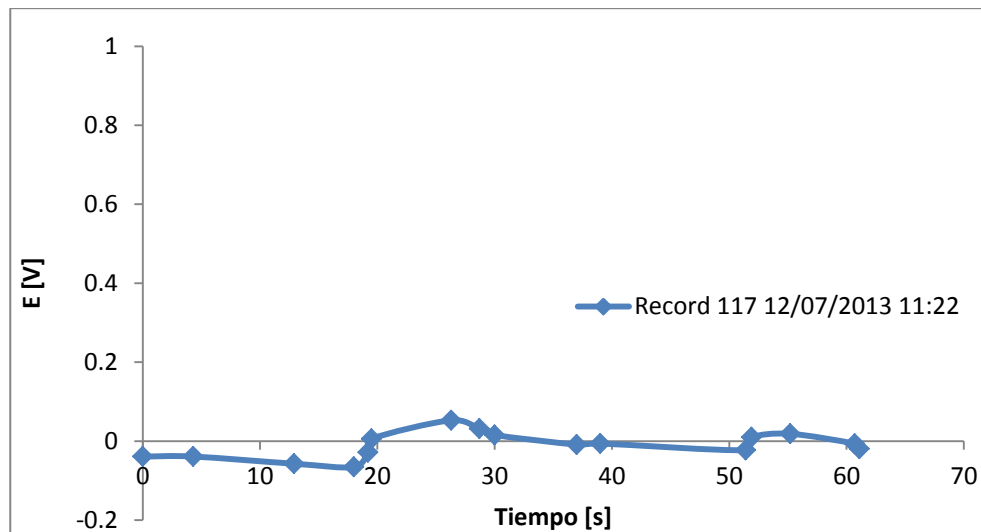


Figura 51. Mediciones realizadas en campo en locación: Sector operativo ATASTA- CD PEMEX tramo 2, tubos de acero API 5L A-106 grado B, posición del sensor $\frac{1}{2}$, composición del medio 3.68% CO₂, 3.01% H₂SO₄ y 0.13% H₂O.

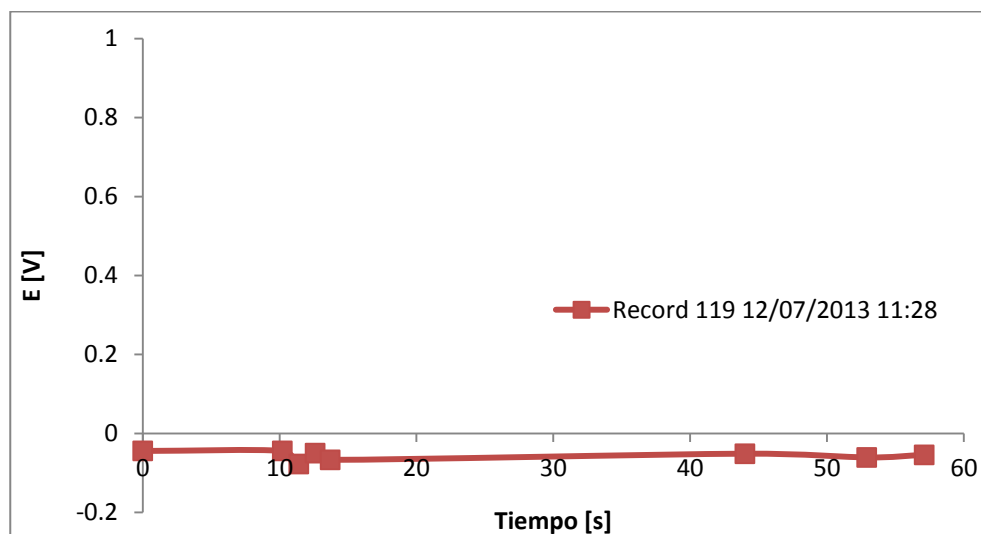


Figura 52. Mediciones realizadas en campo en locación: Sector operativo ATASTA- CD PEMEX tramo 2, tubos de acero API 5L A-106 grado B, posición del sensor $\frac{3}{4}$, composición del medio 3.68% CO₂, 3.01% H₂SO₄ y 0.13% H₂O.

Las figuras 50 y 52 tienen resultados diferentes a pesar de que se efectuaron en la misma locación. Esto puede deberse a que se realizaron en diferentes tramos. Los

resultados de las figuras 49 y 50 fueron obtenidos de un tramo en estudio el cual tiene menor flujo del medio y que muy probablemente el medio tiene un mayor tiempo de residencia en el componente en estudio, permitiendo así la difusión de hidrógeno. Este tramo presenta daño por hidrógeno.

Por otra parte el resultado de las figura 52 muestra un desarrollo de potencial que inicia en negativo, que durante la prueba cambia a positivo, debido a que la medición fue hecha en la posición $\frac{1}{2}$ del tubo. La figura 52 muestra que el desarrollo del potencial permaneció negativo, también a causa de la posición de la medición que en este caso fue $\frac{3}{4}$, como resultado del gradiente de composición del medio debido a la diferente densidad de los componentes de la mezcla del medio.

También es necesario destacar que las mediciones de las figuras 49 y 50 son totalmente diferentes a las de las figuras 51 y 52, ya que en el caso de las figuras 49 y 50 se presenta estancamiento del medio, y por lo tanto una mayor difusión de hidrógeno. Los resultados de las figuras 51 y 52 presentan esos valores ya que el medio a pesar de tener la misma composición tiene un flujo constante, que no permite la misma interacción del medio con el tramo en estudio.

En las figuras 53 y 54 se muestran los tramos donde fueron realizadas las mediciones de la locación correspondiente al sector operativo ATASTA-CD PEMEX en Ciudad del Carmen Campeche.



Figura 53. Tramo 1, sector operativo ATASTA-CD PEMEX en Ciudad del Carmen Campeche.



Figura 54. Tramo 2, sector operativo ATASTA-CD PEMEX en Ciudad del Carmen Campeche.

En las figuras 55 y 56 se pueden ver los resultados de las mediciones efectuadas en la locación correspondiente a líneas del sector operativo Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX.

Los resultados de las figuras 55 y 56 difieren en demasía a causa de la composición del medio. En la figura 55 podemos observar un desarrollo de potencial de 0.590 Volts (590 mV), mientras que en la figura 56 el potencial desarrollado tiende a 0 V (0 mV). La composición del medio para el resultado de la figura 55 reporta una mayor concentración de H_2S que es de 0.48%, mientras que la concentración de H_2S del resultado de la figura 56 es del 0.20% con lo que se puede ver que la composición del medio juega un factor muy importante para la difusión de hidrógeno en componentes en servicio.

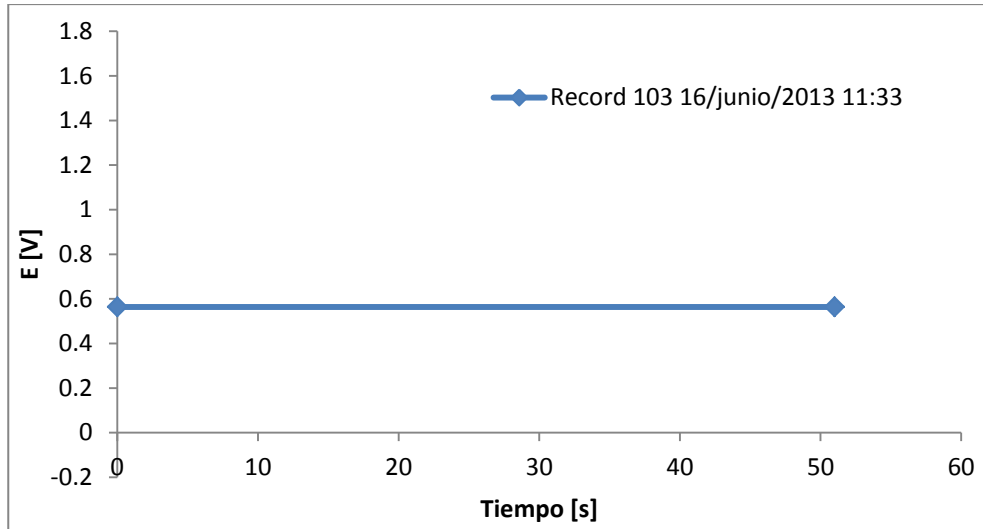


Figura 55. Mediciones realizadas en campo en locación Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX tramo 1, tubos de acero API 5L X52, posición del sensor 1/2, composición del medio 1.67% CO₂, 0.48% H₂S.

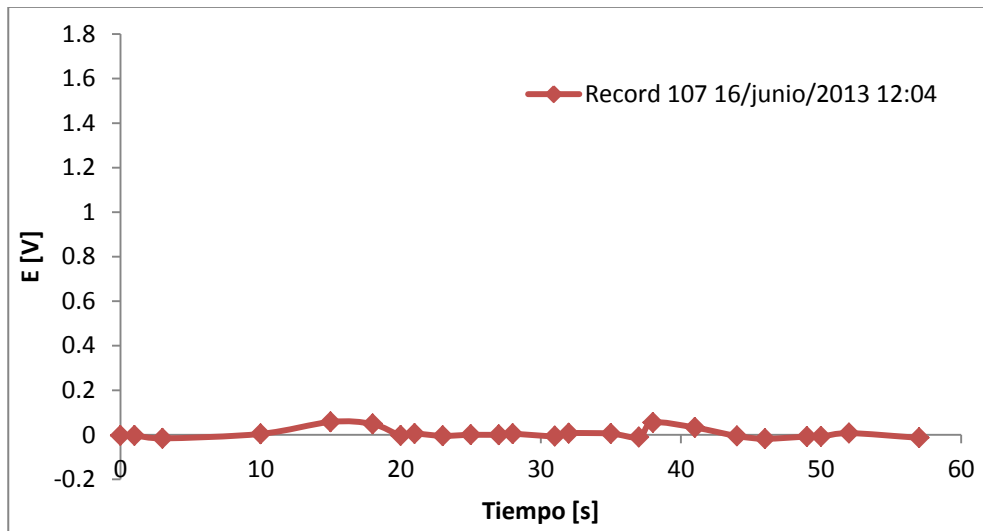


Figura 56. Mediciones realizadas en campo en locación Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX tramo 2, tubos de acero API 5L X52, posición del sensor 1/2, composición del medio 0.66% CO₂, 0.20% H₂S.

En las figuras 57 y 58 se muestran los tramos donde fueron realizadas las mediciones de la locación correspondiente a líneas del sector operativo Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX.



Figura 57. Tramo 1, Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX.



Figura 58. Tramo 2, Copite – Batería Matapionche del Activo Integral Veracruz PEMEX.

En la tabla 11 se muestra la composición química de los aceros empleados en la locación 1 y locación 2.

Tabla 11. Composición química de aceros API A106 grado B y API X52

Identificación	Acero	C	Mn	P	S	Cr	Cu	Mo	Ni
Locación 1	API A 106 Grado B	0.28	1.40	0.03	0.03				
Locación 2	API X52	0.30	1.06	0.035	0.035	0.40	0.40	0.15	0.40

Es necesario mencionar que la difusión de hidrógeno no solo dependerá de la composición del medio que se maneja en los dispositivos en servicio, también es de gran importancia la composición química e historial termo - mecánico de los

aceros empleados para la fabricación de componentes. Por lo que es muy importante realizar estudios con los diferentes aceros y establecer correlaciones con otras técnicas de caracterización.

5. Conclusiones.

- Se estandarizó el ensamble del sensor, con lo que se logró obtener una mejor respuesta del mismo. Además que se mejoró la reproducibilidad de los resultados obtenidos.
- La prueba de corroboración de funcionamiento del sensor fue satisfactoria, ya que la detección de hidrógeno en función del tiempo y el potencial desarrollado por la celda sensor cumplieron con las expectativas. Siendo el tiempo de difusión 7 minutos para las dos celdas y con las condiciones presentadas en este trabajo.
- Se diseñó y construyó una celda para la calibración del sensor, con lo que se pudieron realizar pruebas a diferentes presiones de gas hidrógeno. Siendo la pendiente de la ecuación de Nernts de 0.0128 y la pendiente de los resultados obtenidos experimentalmente de 0.0107.
- Se diseñó y construyó una celda para variar el pH de las pruebas del sensor, con lo que se logró ver que el sensor no solo responde a la detección de hidrógeno si no que también responde a cambios en el pH del medio. Lo que se confirma con el mayor tiempo de difusión y la disminución del potencial de celda desarrollado al aumentar el pH de la prueba.
- Se logró la aplicación de la norma ASTM G148-97, con lo que se pudo obtener coeficiente de difusión (D_{eef}) para las condiciones descritas. Además de que se compararon estos resultados con los del sensor, viendo así que existe una diferencia entre los resultados del sensor y los de la aplicación de la norma mencionada.
- Es necesario el rediseño total de la celda de calibración, para la obtención de mejores resultados y así poder acercarnos más a los valores teóricos derivados de la ecuación de Nernts.

- Se probó el funcionamiento del sensor en campo, con lo que se corroboró que este detecta el hidrógeno difundido a través de la pared de componentes en servicio.
- Los resultados de campo indican que el sensor es capaz de detectar cambios en composición del medio de los diferentes sitios de prueba, además de los pequeños cambios del gradiente de composición del medio presente en las líneas de conducción.

Bibliografía.

1. M.G. Fontana, Corrosion Engineering, New York: Ed. McGraw- Hill, Third Edition 1967.
2. Metal Samples Corrosion Monitoring Systems, A Division of Alabama Specialty Products, Inc. www.metalsamples.com.
3. D. R. Morris, L. P. Sampaleanu, and D. N. Veysey, The Corrosion of Steel By Aqueous Solutions of Hydrogen Sulfide, J. Electrochemical Soc. 127 (6) 1980, pp 1228 – 1235.
4. P. W. Bolmer, Polarization of Iron In H₂S-NaHS Buffers, Corrosion 21 (21) 1965, pp 69 – 75.
5. D. R. Morris, V. S. Sastri, M. Elboujdani, and R. W. Revie, Electrochemical Sensors for Monitorin Hydrogen in Steel, Corrosion 50 (8) 1994, pp 641 – 647.
6. Caracterización del agrietamiento inducido por hidrógeno de uniones soldadas de acero API 5L–X80 en ambiente de H₂S, V Conferencia Internacional de Ingeniería Mecánica, J. Hilton, H. Carvajal and R. Extalcao. 2008.
7. Efecto de la Microestructura en las Condiciones de Flujo de Hidrógeno a través Aceros al Carbono. Tesis en Opcion al Grado de Ingenieria de Materiales, Felipe Arturo Valdez, Ciudad Universitaria 2004.
8. Análisis de Estabilidad Mecánica de Laminaciones Escalonadas en Recipientes Cilíndricos con Presión Interna Aplicando el Método de Elemento Finito. Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias con Especialidad en Metalurgia y Materiales. Alfredo Morales Reyes. IPN-ESIQUIE. 2004.

9. Los Ensayos No Destructivos en la detección de ataque por hidrógeno a alta temperatura, S. Infanzón, J. Romero. PANNDT Rio 2003.
10. D. R. Morris and L. Wan, A solid – State Potentiometric Sensor for Monitoring Hydrogen in Commercial Pipeline Steel, *Corrosion* 51 (4) 1995, pp 301 – 311.
11. R. W. Revie, V. S. Sastri, M. Elboudjaini, R. R. Ramsingh, and Y. Lafreniere, Hydrogen – Induced Cracking of Line Pipe Steels Used in Sour Service, *Corrosion* 49 (7) 1993, pp 531 – 535.
12. M. Elboudjaini, V. S. Sastri, and R. W. Revie, Field Measurement of Hydrogen in Sour Gas Pipelines, *Corrosion* 50 (8) pp 1994, 636 – 640.
13. S. B. Lyon and F. A. EL-Gbar, Electrochemical Detection of Hydrogen Using a Solid – State Probe, *Corrosion Science*, 29 (7) pp 1989, 833 – 837.
14. C. D. Kim and B. E. Wilde, The Kinetics of Hydrogen Absorption into Iron during Cathodic Hydrogen Evolution, *J. Electrochemical. Soc.* 118 (2) 1971, pp 202 – 206.
15. J. McBreen, L. Nanis, and W. Beck, A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen through Metal Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 (11) 1966, pp 1218 – 1222.
16. J. G. Godínez, J. González, O. Madrigal, Desarrollo de un Sensor con Electrolito Polimérico para Monitorear la Infiltración de Hidrógeno en Líneas de Conducción de Gas Amargo, *IBEROMET IX* 2006, pp 169 – 185.
17. Jesús G. Godínez Salcedo, Jorge L. González Velázquez. Construction and evaluation of a hydrogen sensor in the form of an electrochemical cell whit a

- solid electrolyte made of a membrane. 2007, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP.
18. Esther Torres Santillán, Tesis de Maestría, Desarrollo de un sensor con electrolito polimérico para monitorear la infiltración de hidrógeno en tuberías de gas amargo (2006).
 19. J. Ganzer, Informe de Vigilancia Tecnológica Pilas de Combustible PEM de Alta Temperatura. CIMTAM-MIOD. 2008.
 20. S. Slade, S. A. Campbell,^a T. R. Ralph,^b and F. C. Walsh^c, Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, pp. 149 (12) 2002.
 21. S.M. Rozo, J.E. Tibaquirá, Celdas de Combustible Tipo Membrana de Intercambio Protónico. *Scientia Et Technica*, (XIII) 037, 2007.
 22. Nafion[®] es una marca de fábrica registrada de E.I. DuPont de Nemours y Co. <http://www.automotive.dupont.com/en/productservices/fuelcell/nafion>.
 23. A. Garritz J.A. Chamizo. Química, Addison Wesley Iberoamericana S. A. Wilminton, Delaware, E.U,A, 1994.
 24. Núñez C. y Peláez A. Electroquímica Electrónica; “Estudio de los Electrodos en Equilibrio”. Tomo III. IPN-MESC. 1997.
 25. ASTM G148-97. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique 1997.
 26. API SPEC 5L 00. Specification for Pipe Line. 2000