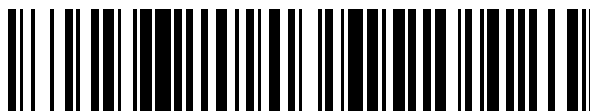


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 670**

51 Int. Cl.:

G01N 33/20 (2006.01)

G01N 1/22 (2006.01)

G01N 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2013 PCT/IB2013/059675**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO2014064658**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2013 E 13824351 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2912452**

54 Título: **Método para mediciones de hidrógeno de permeación**

30 Prioridad:

25.10.2012 IT PI20120109

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.06.2017

73 Titular/es:

**LETOMECC S.R.L. (100.0%)
Via Fiorentina 47
56121 Pisa, IT**

72 Inventor/es:

VALENTINI, RENZO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 617 670 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para mediciones de hidrógeno de permeación

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a determinar la concentración de hidrógeno en una mezcla con otro gas. El método puede usarse para determinar o seguir la absorción de producción de hidrógeno en piezas de trabajo de metal durante un tratamiento de superficie en un baño químico o electroquímico. El método también puede usarse para supervisar corrosión y permeación de hidrógeno en piezas de trabajo de metal, tales como tuberías usadas en ambientes corrosivos o en contacto con gases que contienen hidrógeno en la industria petroquímica, en centrales eléctricas o en instalaciones de producción/distribución de hidrógeno, en particular, en componentes usado a altas temperaturas. El método adicionalmente puede usarse para llevar a cabo ensayos no destructivos de uniones de soldadura. El método también puede usarse para evaluar la difusividad del hidrógeno en un material sólido, en particular en un metal.

Antecedentes de la invención

Como se conoce bien, el hidrógeno puede reducir la resistencia de las piezas de trabajo de metal con las que entra en contacto sistemáticamente. Esto es cierto, en particular, en el caso de aceros. De hecho, un contacto de larga duración con gas de hidrógeno, como puede ser el caso en algunos ambientes de procesamiento, puede provocar que el hidrógeno se absorba en el metal. Más allá de cierto punto, esto puede dar lugar a fragilización por hidrógeno. Por ejemplo, se conocen procesos de tratamiento de superficie químico o electroquímico para tratar piezas de trabajo de metal, tales como tratamientos galvanicos, decapado, fresado químico o pulido electrolítico. Estos procesos tienen lugar mediante una reacción de reducción del hidrógeno que está presente como ion H^+ en un baño de tratamiento. De esta forma, se genera hidrógeno atómico que puede permanecer dentro de la pieza de trabajo tratada y puede provocar fragilización.

Se conocen diversos procedimientos para evaluar el riesgo de fragilización por hidrógeno en un proceso de tratamiento galvanico industrial. Por ejemplo, ASTM F519-10 proporciona ensayos destructivos en un significativo número de especímenes que deben prepararse de acuerdo con procedimientos específicos. ASTM F 326-96 proporciona la medición de un parámetro de absorción de hidrógeno durante el tratamiento y la medición de su permeabilidad durante un posterior tratamiento de deshidrogenación. Estos procedimientos tienen el inconveniente de ser demasiado costosos. Además, estos son ensayos indirectos y no oportunos. En otras palabras, las muestras se usan que son distintas de las piezas de trabajo realmente tratadas y debe esperarse cierto tiempo para que los resultados de los ensayos estén disponibles. Por lo tanto, si un resultado no es aceptable, puede ser necesario hacer volver las piezas de trabajo que se hubieran enviado o que incluso estuvieran en uso, lo que provoca importantes pérdidas de dinero, junto con otras desventajas. Además, los procedimientos anteriormente mencionados no permiten ajustes en tiempo real de la variable de proceso, para limitar la absorción de hidrógeno en las piezas de trabajo durante el tratamiento, ni mejoran la eficiencia del proceso.

Lo mismo también se aplica para tratamientos en los que la superficie una pieza de trabajo de metal se trata con una solución de ácido para retirar una capa de superficie de óxido. Por ejemplo, el decapado normalmente sucede por producción de hidrógeno, que puede provocar fragilización por hidrógeno. Además, la solución de ácido puede ser agresiva para el metal.

Por lo tanto, se necesita un dispositivo mediante el cual la absorción de hidrógeno pueda ser continuamente seguida en un tratamiento galvanico o en tratamientos como el decapado, de tal forma que estén disponibles datos en tiempo real y, preferentemente, por el cual pueda efectuarse un control de proceso para evitar la fragilización por hidrógeno.

También se conoce que los procesos de esmaltado de las piezas de trabajo de metal pueden resultar en absorción de hidrógeno y fragilización de superficie de las piezas de trabajo tratadas. De hecho, cuando se prepara la frita de esmaltado, normalmente se alcanzan temperaturas de entre 800 °C y 850 °C. En estas condiciones, cualquier agua presente en la mezcla de esmaltado es disociada catalíticamente por el hierro del acero de la pieza de trabajo de metal, por lo tanto se forma hidrógeno que se absorbe en la pieza de trabajo y a continuación se difunde a través de la pieza de trabajo. En el enfriamiento posterior de la pieza de trabajo, el hidrógeno tiende a migrar de regreso a la superficie de la pieza de trabajo, donde se encuentra una capa de esmaltado impermeable. La presión de hidrógeno puede deteriorar y debilitar esta capa. Este es el denominado defecto de "escama de pescado".

Por lo tanto, se necesita un método para ensayos de permeación preliminares, para evaluar si una pieza de trabajo de metal puede esmaltarse sin provocar tal comportamiento.

El dispositivo tradicionalmente usado para ensayos de permeación preliminares es la celda Devanathan-Stachurski, que comprende una media celda de generación de hidrógeno y una media celda de medición. La celda permite la medición de la difusividad del hidrógeno en un metal. Este dispositivo es complicado ya que existen dos medias celdas que deben montarse juntas, ya que debe asegurarse una conexión estrecha y por razones menores

adicionales. Además, los ensayos tienen una duración considerable. Por lo tanto, se necesita un dispositivo para llevar a cabo ensayos de permeación de hidrógeno preliminares o para medir la difusividad del hidrógeno a través de un material de metal, que es más fácil de usar y más fiable que los dispositivos de la técnica anterior.

5 Para medir el contenido de hidrógeno dentro de piezas de trabajo de metal, se usan dispositivos conocidos como desorbedores, que comprenden un horno en el que una muestra se dispone tras encerrarse dentro de un tubo de cuarzo. La muestra se calienta a continuación para provocar que el hidrógeno absorbido salga de la misma y para
10 dejar el horno en una corriente de gas. La concentración de hidrógeno en la corriente se supervisa, integra y compara con el peso de la muestra, obteniendo por lo tanto una medida cuantitativa del hidrógeno contenido en la muestra. Los desorbedores son bastante voluminosos y caros y también implican considerables costes de operación y mantenimiento. Además, únicamente permiten ensayos destructivos. Por lo tanto, se necesita un dispositivo para
15 determinar el contenido de hidrógeno incorporado en una pieza de trabajo de metal que sea menos caro, que implique menores costes de operación y mantenimiento y que sea más fácil de usar que los desorbedores convencionales. También se necesita un dispositivo de este tipo para realizar ensayos no destructivos.

También se conoce que al menos una etapa de los procesos de corrosión en un material de metal suceden por la producción de hidrógeno. Esta producción de hidrógeno depende de la intensidad de la corrosión. También se conocen dispositivos para supervisar el flujo de hidrógeno como un indicador de sucesos de corrosión. Estos dispositivos comprenden detectores amperométricos, así que no proporcionan fiabilidad y resistencia satisfactorias.

20 Como se conoce bien, hidrógeno es más y más usado como un vector/combustible energético, por ejemplo, para alimentar vehículos de motor. En particular, se desarrollan instalaciones de distribución de gas de hidrógeno y redes comprendiendo bombas de auto servicio. Para la seguridad de tales instalaciones, se requiere que los dispositivos comprueben en tiempo real si puede suceder fragilización por hidrógeno en el metal de los conductos y de las
25 bombonas de gas usadas para transmitir y almacenar el gas de hidrógeno. Hoy en día, no se conoce ningún dispositivo que pueda detectar de forma fiable y notificar estos riesgos de fragilización por hidrógeno.

El documento US 2009/0277249A1 describe un método y un dispositivo para determinar la calidad de un elemento de sellado poniendo una mezcla que contiene hidrógeno en contacto con el elemento de sellado y midiendo la
30 cantidad de hidrógeno que pasa a través del elemento de sellado, en forma de hidrógeno molecular. El uso de la misma técnica también se menciona para llevar a cabo ensayos de permeación en un componente, en el que el hidrógeno pasa a través del componente, todavía en la forma molecular. La técnica no permite determinar el contenido de hidrógeno que está presente en el elemento de sellado y no permite determinar la difusividad del hidrógeno a través del elemento de sellado. Por lo tanto, el documento US2009/0277249A1 no puede evaluar el
35 riesgo de fragilización del elemento de sellado, pero sí el grado de opresión del elemento de sellado, es decir cuánto hidrógeno se pierde a través del elemento de sellado.

En el documento EP1114992A2 se usa un elemento de recogida con forma de copa que se proporciona con nervaduras con forma de espiral para recoger hidrógeno que viene de una superficie de una pieza de trabajo y
40 también se usa un detector amperométrico.

El documento WO2011/131897A1 describe un proceso para supervisar la tasa de corrosión en un conducto de metal que transmite un fluido corrosivo, en el que se proporciona un dispositivo que se dispone para formar, cuando el dispositivo se instala en una pared del conducto de metal, una cámara configurada para recibir gas de hidrógeno
45 que permea a través de la pared del conducto. El proceso comprende una etapa de tratamiento para eliminar una especie de metal de la cámara, una etapa de medición de una cantidad de hidrógeno que se recibe en la cámara, para estimar la tasa de corrosión del conducto metal. Incluso en este caso, la medición del hidrógeno permeado es una medición de permeabilidad, que aumenta debido a la corrosión, pero no puede conducir al contenido de hidrógeno que está presente en las paredes del conducto, ni puede determinarse la difusividad del hidrógeno en las
50 paredes.

Sumario de la invención

Es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar un método para detectar la presencia de hidrógeno dentro de una pieza de trabajo o artículo de metal y para evaluar si un proceso de corrosión o un riesgo de fragilización por hidrógeno es probable que suceda.

Es un objeto particular de la presente invención proporcionar un método de este tipo para establecer si hay hidrógeno presente en piezas de trabajo de metal y para evaluar el riesgo de agrietamiento por corrosión debido a fragilización por hidrógeno para piezas de trabajo de metal durante un tratamiento que implica producción de hidrógeno, tales como un tratamiento galvánico, decapado, fresado químico o pulido electrolítico.

Es otro objeto particular de la presente invención proporcionar un método de este tipo para llevar a cabo ensayos preliminares de permeación de hidrógeno en un metal, para evaluar la difusividad del hidrógeno y/o para prever el comportamiento de una pieza de trabajo del mismo metal en un tratamiento de superficie como un proceso de esmaltado.

Es un objeto particular adicional de la presente invención proporcionar un método de este tipo para establecer si hay hidrógeno presente en piezas de trabajo del equipo y para evaluar los riesgos relacionados con el hidrógeno para piezas de trabajo del equipo tales como tuberías y recipientes para transmitir y/o tratar y/o almacenar gas de hidrógeno, para usarse, por ejemplo, en instalaciones de distribución para vehículos de motor.

5 También es un objeto particular de la presente invención proporcionar un método de este tipo para identificar un proceso de corrosión mediante mediciones de permeación de hidrógeno en tuberías y elementos de recipiente usados en la industria química/de producción de energía.

10 Es un objeto particular de la invención determinar el contenido de hidrógeno que está presente en una pieza de trabajo y/o difusividad del hidrógeno a través de la pieza de trabajo, así como correlacionar tal contenido y/o difusividad con los riesgos de agrietamiento de la pieza de trabajo debido a debilitamiento por hidrógeno o tasa de fragilización.

15 Estos y otros objetos se consiguen mediante un método para medir un contenido de hidrógeno absorbido mediante permeación en una pieza de trabajo en forma de átomos de hidrógeno, para calificar una interacción entre la pieza de trabajo y el hidrógeno absorbido que puede debilitar o provocar una fragilización de la pieza de trabajo, comprendiendo el método las etapas de la reivindicación 1.

20 Detectores de estado sólido, en sí conocidos, se usan también para hidrógeno, pero únicamente para medir la concentración de hidrógeno en mezclas de hidrógeno y gas que pueden formarse en el ambiente y no para medir el hidrógeno absorbido en piezas de trabajo de metal o de otro material y que emana a través de una superficie de estas piezas de trabajo. La ventaja del uso de detectores de estado sólido es que no comprenden electrodos, por lo tanto no requieren usar líquidos o geles específicos, es decir, sustancias químicas que pueden ser tóxicas o dañinas.

25 El proceso de permeación de hidrógeno, que se absorbe en forma de átomos de hidrógeno, a través de la pieza de trabajo sucede debido a un gradiente de concentración de hidrógeno absorbido entre el interior de la pieza de trabajo y el ambiente que lo rodea, donde el hidrógeno está presente en forma de moléculas y tiene una concentración muy baja, normalmente de aproximadamente 0,5 ppm.

30 De acuerdo con la presente invención, el elemento de recogida de la sonda comprende una abertura de acceso para la cantidad de hidrógeno en emanación y comprende un medio para disponer la sonda con la abertura de acceso mirando a la pieza de trabajo, de tal forma que la cantidad de hidrógeno que emana de la pieza de trabajo pasa a través de la abertura de acceso. Para entrar en la cámara de mezcla. Un dispositivo de este tipo es útil para realizar mediciones comenzando desde el hidrógeno absorbido en la pieza de trabajo.

35 En particular, el medio para disponer la sonda con la abertura de acceso mirando a la pieza de trabajo se configura para sujetar la sonda con la abertura dispuesta en contacto con la pieza de trabajo. El medio de sujeción puede ser un medio de sujeción convencional, en particular puede comprender un medio mecánico tales como un medio roscado, un medio de brida así como un medio de soldadura. Como alternativa, o además, el medio de sujeción puede ser un medio magnético, por ejemplo puede comprender al menos una porción de la sonda hecha de un material magnético, si la pieza de trabajo comprende un metal que pueda ser atraído por material magnético.

40 En una aplicación del método, un dispositivo que tiene una sonda con una abertura para introducir la pieza de trabajo en la misma puede usarse para detectar y/o supervisar un riesgo asociado con la presencia de hidrógeno absorbido en la pieza de trabajo en forma de átomos de hidrógeno, tal como el riesgo de fragilización por hidrógeno en piezas de trabajo de metal que se usan en contacto con un gas que contiene hidrógeno. En este caso, la etapa de disposición de una cámara de mezcla proporciona una etapa de disposición de una abertura de acceso la cámara de mezcla mirando a una superficie exterior de la pared, en particular la abertura de acceso se pone en contacto con la pared. Además, se proporciona una etapa de succión de gas de la cámara de mezcla, provocando de este modo las etapas de introducción de una corriente de un gas de medición, de formación de una mezcla y de la transmisión de la mezcla. Además, la etapa de procesamiento de la señal de medición calcula un valor C del contenido de hidrógeno absorbido en la pared como el parámetro de interacción. En particular, la etapa de control calcula una pluralidad de valores de distribución del hidrógeno absorbido en la pieza de trabajo. Para calcular la pluralidad de valores de distribución puede usarse un método de elementos finitos comenzando desde la señal de medición, que cambia con el paso del tiempo.

45 En particular, el dispositivo puede usarse para supervisar el riesgo de fragilización por hidrógeno en paredes de envases tales como elementos de canalización, recipientes y otro equipo que se usa para transmitir, almacenar y transformar un gas que contiene hidrógeno en un proceso de distribución o fabricación.

50 En otra aplicación del método, un dispositivo de este tipo puede usarse para detectar y/o supervisar con el paso del tiempo la corrosión de la pared de un envase usado para transmitir, almacenar o transformar un líquido corrosivo. En este caso, el método difiere del caso de la detección y/o supervisión de un riesgo de fragilización en que, la etapa de procesamiento la señal de medición calcula un valor de tasa de corrosión de la pared debido al fluido corrosivo como

el parámetro de interacción.

El envase puede ser un elemento de canalización, un recipiente de almacenamiento o un equipo de proceso. Como se conoce bien, en una amplia variedad de materiales de metal, sucede corrosión junto con una reacción de reducción de hidrógeno y con una producción de gas de hidrógeno, tan pronto como ya no están presentes las condiciones para una reducción de oxígeno en el ambiente que rodean el lugar de corrosión. El metal de la pared próxima al lugar de corrosión se permea mediante una porción del hidrógeno producido de esta forma, por lo tanto, la concentración de hidrógeno en la mezcla gaseosa que se forma dentro de la sonda proporciona una medida del proceso de corrosión, incluso de un proceso de corrosión generalizado, dentro de un envase de este tipo. En otras palabras, el flujo de hidrógeno que emana de una pieza de trabajo afectado por corrosión puede correlacionarse con la tasa de corrosión y así a pérdida de peso/grosor de la pared, que permite la predicción de la posibilidad de rotura, por ejemplo, debido a presión interna u otras cargas.

En una realización ilustrativa, la sonda comprende un conducto separador que tiene un primer extremo provisto de dicha abertura y un segundo extremo, opuesto al primer extremo, que se conecta neumáticamente con la cámara de mezcla. Ventajosamente, en el caso de envases que operan a altas temperaturas, habitualmente por encima de 150 °C, la longitud del conducto separador se selecciona de modo que la temperatura en el detector no excede una temperatura máxima predeterminada, para garantizar la operación del detector y/o no reducir su vida útil.

De esta forma, es posible detectar y/o supervisar procesos de corrosión y/o riesgos de fragilización por hidrógeno, respectivamente en el caso de envases usados para el tratamiento de fluidos corrosivos y/o para el tratamiento de gas que puede contener hidrógeno, incluso a alta temperatura. En particular, el dispositivo de acuerdo con esta realización ilustrativa de la invención puede usarse para detectar y supervisar sucesos de daños relacionados con hidrógeno, tales como *Fragilización por hidrógeno* y *Despegado por hidrógeno*, es decir el desprendimiento de una capa de revestimiento interior debido a hidrógeno en una etapa de enfriamiento. Esto es particularmente útil en el caso de reactores de hidrocraqueo.

En otra realización ilustrativa, el dispositivo comprende un medio para desplazar la sonda mientras mantiene la abertura a una predeterminada distancia de una superficie, a lo largo de una trayectoria de movimiento prefijado. En particular, el medio para desplazar la sonda es un medio automático para desplazar la sonda de acuerdo con un programa de temporización prefijado o siguiendo el movimiento de un aparato distinto.

En una aplicación adicional del método, un dispositivo de este tipo puede usarse para medir el gas de hidrógeno que se genera mientras se sueldan dos elementos de metal mediante un procedimiento automático, en el que se forma un cordón de soldadura. Para este propósito, el dispositivo puede comprender un medio de conexión convencional para conectarse con una cabeza de soldar de un equipo de soldadura automático. Ya que la abertura está a una distancia de los elementos de metal a soldar, también se succiona aire de medición del ambiente a través de la abertura. Además, el método tiene una diferencia con respecto al caso de detectar y/o supervisar el riesgo de fragilización en una pieza de trabajo de metal usada en contacto con un gas que contiene hidrógeno, ya que la etapa de disponer una cámara de mezcla comprende una etapa de mover la cámara de mezcla siguiendo un frente del cordón de soldadura que se está formando a una distancia predeterminada de las piezas de trabajo de metal.

De esta forma, es posible detectar y supervisar, con el paso del tiempo, el contenido de hidrógeno absorbido residual en el cordón de soldadura, que es la principal causa del suceso de colapso conocido como agrietamiento en frío.

En una realización ilustrativa, el método también usa un aparato para realizar ensayos de permeación electroquímica en dicha pieza de trabajo, comprendiendo el aparato:

- una fuente de gas de hidrógeno configurada para generar un gas de medición de hidrógeno en una primera cara de la muestra opuesta a una segunda cara de dicha pieza de trabajo, donde se dispone dicho elemento recogido;

en el que el medio de programa se configura para calcular un parámetro de interacción seleccionado del grupo que consiste en:

- un coeficiente de difusión o difusividad del material;
- un contenido medio de hidrógeno absorbido en la pieza de trabajo;
- una distribución del hidrógeno absorbido en la pieza de trabajo.

En particular la fuente de gas de hidrógeno es una celda electrolítica generadora de hidrógeno que comprende un ánodo y un cátodo dispuesto para llevarse a una tensión de trabajo y una solución electrolítica dispuesta entre el ánodo y el cátodo, en el que el cátodo tiene una tensión igual a la tensión de la muestra, que está hecha de un material de metal y la muestra tiene la primera cara en contacto con la solución electrolítica, en el que la tensión y la solución electrolítica se seleccionan para provocar una reacción de reducción de la medición hidrógeno en la primera cara.

De esta forma, se proporciona un método para realizar mediciones de permeación ventajosamente con respecto a los dispositivos de la técnica anterior, por ejemplo con respecto a la anteriormente mencionada celda Devanathan-Stachurski. De hecho, el dispositivo comprende únicamente una media celda de generación de hidrógeno electrofítica, por el contrario no comprende una media celda electrofítica de medición. Por lo tanto, una solución electroquímica adicional no tiene que usarse para medición, con lo que:

- se evitan algunos sucesos de corrosión, ya que la muestra no tiene una cara anódica expuesta a esta solución de medición;
- la muestra no debe pasivarse antes del ensayo de permeación, lo que ahorra tiempo;
- no se requiere un tratamiento preliminar preciso de la superficie de la muestra, es decir un tratamiento mecánico y un tratamiento de limpieza, como sucede, por el contrario, en una medición electroquímica.

Además de determinar la difusividad, el método también puede usarse para llevar a cabo ensayos preliminares para evaluar preliminarmente la resistencia de una capa de esmaltado en una superficie de metal, tratando una muestra, antes de esmaltar las piezas de trabajo finitas.

En una realización ilustrativa, el método usa un medio para calentar la pieza de trabajo, por ejemplo un medio de calentamiento eléctrico o por inducción, para ayudar al hidrógeno a emanar fuera de la pieza de trabajo.

En particular, el medio de procesador se configura para calcular una pluralidad de valores de distribución del contenido del hidrógeno absorbido en la pieza de trabajo. Preferentemente, el medio de procesador se configura para usar un método de elementos finitos para calcular la pluralidad de valores de distribución comenzando desde la señal de medición, receptiva al tiempo.

Con un dispositivo de este tipo también es posible conocer el contenido de hidrógeno restante a una temperatura dada, por ejemplo, a una temperatura de trabajo de la pieza de trabajo.

Breve descripción de los dibujos

La invención se mostrará a continuación con la descripción de sus realizaciones ilustrativas, ilustrando pero sin limitación, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- la Figura 1 muestra en forma de diagrama un dispositivo;
- la Figura 2 muestra en forma de diagrama un aparato para llevar a cabo ensayos de permeación de hidrógeno electroquímicos en una muestra;
- la Figura 3 es una vista diamagráfica en perspectiva de la sonda del dispositivo de la Figura 2;
- las Figuras 4 y 5 muestran en forma de diagrama un dispositivo para supervisar el hidrógeno absorbido en la pared de un envase de gas de hidrógeno o para seguir la corrosión de una pared de un envase de un fluido corrosivo;
- la Figura 6 es una vista en sección transversal diamagráfica de la sonda del dispositivo de las Figuras 4 y 5;
- las Figuras 7 y 8 muestran en forma de diagrama un dispositivo similar al dispositivo de las Figuras 4 y 5, adecuado para trabajar a alta temperatura;
- la Figura 9 muestra en forma de diagrama un dispositivo para medir gas de hidrógeno que se genera en un proceso de soldadura automático;
- la Figura 10 muestra un dispositivo integrado para un método de acuerdo con la invención;
- la Figura 11 muestra en forma de diagrama un dispositivo para determinar el contenido de hidrógeno absorbido en una pieza de trabajo, en particular en una pieza de trabajo finalizada no de acuerdo con la invención;
- la Figura 12 muestra en forma de diagrama un proceso para determinar la difusividad;
- la Figura 13 muestra en forma de diagrama un dispositivo para determinar el contenido de hidrógeno absorbido en una pieza de trabajo durante un tratamiento galvánico no de acuerdo con la invención;
- la Figura 14 muestra en más detalle, la sonda del dispositivo de la Figura 13.

Descripción de una realización ilustrativa preferida

Con referencia a la Figura 1, se describe un dispositivo 10 para medir una cantidad de hidrógeno 13 que emana de una pieza de trabajo 8, para calificar una interacción entre la pieza de trabajo 8 y un contenido de hidrógeno absorbido en la pieza de trabajo 8. El dispositivo comprende una sonda 7 que incluye una cámara de mezcla 7' que es accesible para la cantidad de hidrógeno 13 que emana de la pieza de trabajo 8 debido a la presencia de hidrógeno absorbido dentro de la misma y que está equipada con un puerto de entrada 27 para un gas de medición 26. El puerto de entrada puede ser un puerto de admisión de aire ambiental o una boquilla adecuada para conectarse a un envase como una bombona de gas, que contiene un gas presurizado, por ejemplo aire, no mostrado. El dispositivo 10 también comprende un detector de estado sólido 15 y un medio de conexión 28 para conectar neumáticamente el detector 15 con la cámara de mezcla 7'. El dispositivo 10 comprende además un medio de transmisión de gas 14 para transmitir el gas de medición desde el puerto de entrada 27 hacia el detector de estado sólido 15, a un predeterminado caudal W. Debido al medio de transmisión, se forma una mezcla 24 en la cámara de mezcla 7 por la cantidad de hidrógeno 13 que emana de la pieza de trabajo 8 y por el gas de medición

26, que se transmite al detector de estado sólido 15 a través del medio de conexión 28. El detector 15 se configura para medir una concentración de hidrógeno F en la mezcla de gas 24 y para generar una señal de medición 19 que depende de la concentración F.

5 En la Figura 1, el medio de transmisión de gas puede comprender un ventilador 14, que preferiblemente se dispone corriente abajo del detector 15 o corriente abajo de una cámara accesible al detector 15 o el ventilador 14 puede ubicarse entre la cámara de mezcla 7 y detector 15. De acuerdo con la presente invención como se muestra en la Figura 10, la sonda y el detector forman un dispositivo compacto en el que el detector 15 se dispone en una porción interna de la sonda 7. El medio de transmisión puede comprender un medio de ajuste de flujo, por ejemplo una
10 válvula de regulación, asociado con un envase de gas presurizado como una bombona de gas.

El dispositivo 10 también comprende un medio de procesador 16 conectado funcionalmente al detector de estado sólido 15, para recibir la señal de medición 19. El medio de procesador 16 se adapta para procesar la señal de medición 19 para calcular un parámetro 17 que califica la interacción entre la pieza de trabajo 8 y el hidrógeno
15 absorbido dentro de la misma.

Con referencia a la Figura 2, se describe un aparato para ensayos de permeación 40 para realizar ensayos de permeación electroquímicos en una muestra 86. El dispositivo 40 comprende un medio de generación de gas de hidrógeno 31 para generar gas de medición de hidrógeno 13'. Los medios de generación comprenden una unidad de
20 generación de gas electrolítico, es decir una celda de generación 31. La celda de generación 31 comprende un envase 32 que, en uso, contiene una solución de generación 33 y un circuito 34 que comprende un generador de tensión 35 y un ánodo 36 que se disponen dentro del envase 32 y que se sumergen en la solución de generación 33. El ánodo 36 se conecta al polo positivo del generador 35. El polo negativo del generador 35 puede conectarse a un cátodo 37. Si la mezcla 86 se hace de un material de metal, el cátodo 37 puede comprender o puede estar en
25 contacto con la muestra 86. La solución de generación 33 puede seleccionarse teniendo en cuenta la aplicación para la que se efectúa el ensayo de permeación preliminar. En el caso de un tratamiento de esmaltado, la solución de generación puede ser una solución de NaOH de una solución de H₂SO₄ que también contiene promotores de producción de hidrógeno. En el caso de un tratamiento de decapado, la solución de generación 33 puede ser un baño de decapado convencional.

30 En el aparato 40, la muestra 86 se dispone eléctricamente a la misma tensión que el cátodo 37 de la celda de generación 31, por lo tanto una reacción de reducción de hidrógeno puede tener lugar en la muestra 86 y el hidrógeno permea a través del material en forma de átomos de hidrógeno y a continuación sale del mismo como hidrógeno molecular gaseoso 13.

35 El aparato 40 comprende además un dispositivo 30 para medir el contenido de hidrógeno que se absorbe en la muestra 86. El dispositivo 30 comprende una sonda 38. La sonda puede ser un elemento 38 sustancialmente en forma de campana, como se muestra en la Figura 3, que incluye una cámara de mezcla 38', equipada con una abertura de acceso 29 para la cantidad de hidrógeno 13 que emana de la muestra 86 y también equipada con al menos un puerto de entrada para el aire ambiental 26, como el gas de medición. La sonda también se equipa con un medio, no mostrado, para disponer la sonda 38 de modo que la abertura 29 mira a la pieza de trabajo o muestra 86. En este caso se proporciona preferentemente un medio de sujeción en la muestra 86.

45 El dispositivo 30 comprende además un detector de estado sólido 15, así como un medio de transferencia de gas, por ejemplo un ventilador 14. También se proporciona un medio de conexión neumático 28 entre la cámara de mezcla 38' y ventilador 51. De acuerdo con la presente invención el medio de conexión neumático tiene que comprender un alojamiento de detector 15 dentro de la sonda 38, con el que el detector 15 forma un dispositivo compacto, como se muestra en la Figura 10.

50 La cantidad de hidrógeno 13 que emana de la muestra 86 entra en la cámara de mezcla 38' de la sonda 38 a través de la abertura 29. En la cámara de mezcla 38', la cantidad de hidrógeno emanada 13 se mezcla con el aire succionado a través del puerto 27 debido al ventilador 14, formando la mezcla de aire/hidrógeno 24. La mezcla 24 alcanza el detector 15, debido a la succión del ventilador 14. El detector 15 se configura para producir una señal eléctrica 19 receptiva, en particular proporcional a la concentración de hidrógeno de la mezcla 24 analizada en línea.
55 La electrónica del detector 15 se conecta eléctricamente a la unidad de procesador 16 para proporcionar a la misma con la señal 19. En la unidad de procesador 16, la señal 19 puede procesarse para determinar la difusividad D de hidrógeno en la muestra 86 y un valor de concentración medio del hidrógeno permeado en la muestra 86.

60 La difusividad D puede determinarse mediante el mismo procedimiento bien conocido usado en la técnica anterior, mediante la celda Devanathan-Stachurski. Más en detalle, con referencia a la Figura 12, la señal de medición 19, por ejemplo una señal de corriente eléctrica i(t) se muestra como una trama de corriente-tiempo que comienza en un tiempo inicial de ensayo t₀, crece desde un valor i₀, y a continuación mantiene un valor i₁ sustancialmente constante. La señal se integra con el paso del tiempo entre el tiempo inicial t₀ y un tiempo genérico t, obteniendo una función 18 que se aproxima a una línea recta 18' tan buena como la señal 19 está cerca del valor i₁. El punto de intersección de la línea 18' con el eje de tiempo indica un tiempo t_L, conocido como desfase temporal, que permite el cálculo de la difusividad D mediante la fórmula $D = \sigma^2 / 6t_L$, en la que σ es el grosor de la muestra.
65

En un ensayo preliminar de esmaltado, además de la etapa de cálculo de la difusividad D , se proporciona una etapa de medición del tiempo de permanencia del hidrógeno cuando pasa a través de la muestra 86 y también se proporciona una etapa de cálculo de contenido libre de hidrógeno C_L dentro de muestra 86.

- 5 Mediante tales determinaciones, el proceso de esmaltado puede hacerse conforme con las normas EN10209, UNI9904, UNI8763.

10 El contenido medio del hidrógeno de permeación dentro de la muestra 86 puede determinarse mediante la integración de la señal 19 (Figura 12) en un predeterminado intervalo t_0-t_1 comenzando desde el tiempo inicial de ensayo t_0 .

15 Haciendo referencia a la Figura 10, se describe una realización ilustrativa de un dispositivo integrado 30 para un método de la presente invención en el que un cuerpo alargado 6 incluye la cámara de mezcla 38' de la sonda 38, y un alojamiento 28 para el detector 15, que proporciona una conexión neumática del detector 15 con la cámara de mezcla 38. El cuerpo alargado 6' tiene un medio de sujeción, no mostrado, para la sujeción de uno de sus propios extremos a la pieza de trabajo 86. En el mismo extremo, el cuerpo alargado 6 tiene dos aberturas de acceso 29 para la cantidad de hidrógeno 13 que emana de pieza de trabajo 86, en la cámara de mezcla 38'. En el extremo opuesto del cuerpo alargado 6, donde se proporciona el alojamiento 28 para la sonda 15 también están presentes elementos de soporte para la sonda 15. El espacio entre el puerto de entrada 26 y alojamiento 28 define la cámara de mezcla 38', para la creación de la mezcla 24 de la cantidad de hidrógeno en emanación 13 y de aire de medición 26. En el alojamiento 28, el cuerpo 6 también tiene un puerto de salida 28" para la mezcla gaseosa 24. El puerto de salida 28" se conecta neumáticamente con un ventilador 14 integrado en el cuerpo alargado 6.

25 El detector de estado sólido 15 puede ser, por ejemplo, un Detector de Hidrógeno MikroKera 4L disponible en Sinkera Technologies Inc.

30 Con referencia a las Figuras 4-6 se describe un dispositivo 50 para supervisar la condición de porciones de carcasas dispuestas para contener fluidos corrosivos a temperatura ambiente, por ejemplo, en la industria petroquímica. La Figura 4 muestra un envase 91, tales como un elemento de tubería, que contiene, o más en particular transmite un líquido de proceso corrosivo 92. El dispositivo 50 se monta en la cara exterior de la pared de metal 91 del envase 91' mediante un medio convencional, por ejemplo mediante medios magnéticos si el material del envase 91 lo permite. Ventajosamente, el dispositivo 50 tiene una conexión de suministro eléctrico 59' y, preferentemente, un medio de conexión 59" de datos para emitir los datos calculados por la unidad de procesador 16, de acuerdo con la vista diamagráfica de la Figura 1. Más en detalle, como se muestra en la Figura 5, el dispositivo 50 comprende una sonda 51 que incluye una cámara de mezcla 51'. La sonda 51 también se equipa con un puerto de entrada 27 para porciones de carcasas 91 de aire ambiental o cerca del mismo y también con un alojamiento 28 para una sonda en estado sólido 51, para conectar neumáticamente la sonda 51 y la cámara de mezcla 51', en una porción de la sonda 51 a una distancia de la pared 91.

40 La sonda 51 comprende un medio para sujetarse a la superficie exterior de pared 91', no mostrado, por ejemplo un medio de sujeción magnético. La cantidad de hidrógeno 13 que emana de la muestra 86 entra en la cámara de mezcla 51' a través de la abertura 29. En la cámara de mezcla 51', la cantidad de hidrógeno emanada 13 se mezcla con aire succionado a través del puerto de entrada 27 por el ventilador 14, formando por lo tanto la mezcla de aire/hidrógeno 24. La mezcla 24 alcanza al detector 15, debido a la succión del ventilador 14. El detector 15 se configura para producir una señal eléctrica 19 receptiva, en particular proporcional a la concentración de hidrógeno de la mezcla 24 analizada en línea. La electrónica del detector 15 se conecta eléctricamente a la unidad de procesador 16 para proporcionar a la misma con la señal 19. En la unidad de procesador 16, la señal 19 se procesa para obtener un valor de concentración de hidrógeno permeado en la pared 91'. La sonda 51, detector 15, ventilador 14 y medio de procesador 16 pueden incluirse en una caja 54 dispuesta para conectarse a la pared 91 del envase 91. De acuerdo con la presente invención, el dispositivo 50 es un dispositivo compacto, como se muestra en la Figura 10.

55 El método proporciona una etapa de cálculo de la verdadera concentración local de hidrógeno C en el metal, comenzando desde la señal de medición 19 del flujo Φ de hidrógeno, mediante un método de elementos finitos, como se ha indicado anteriormente. Como alternativa, o además, se proporciona una etapa de determinación de una tasa de la corrosión en el metal debido al fluido corrosivo.

60 El dispositivo 50 de las Figuras 4, 5 y 6 también puede usarse para realizar mediciones de permeación de hidrógeno, para evaluar los riesgos asociados con hidrógeno absorbido mediante permeación; tales como los riesgos de fragilización por hidrógeno de una pared de metal 91' de un envase 91 usado para contener un gas 92 que contiene hidrógeno o un fluido 92 que puede dar lugar a hidrógeno. Más en detalle, el dispositivo 50 puede usarse para evaluar la presencia de un contenido de hidrógeno C mayor que un predeterminado valor C^* de contenido de fragilización, por encima del cual surge un riesgo significativo de fragilización por hidrógeno de la pared 91', por ejemplo. En este caso, el medio de procesador 16 se configura para calcular un valor C del contenido de hidrógeno dentro de la pared 91' comenzando desde la señal de medición 19 relacionada con la concentración de hidrógeno en la mezcla de gas 26.

Con referencia a las Figuras 7 y 8, se describe un dispositivo 60 para supervisar la condición de envases dispuestos para contener fluidos corrosivos a una temperatura elevada, a la cual un detector de estado sólido no puede operar. La Figura 7 muestra un envase 93, tal como un recipiente, que contiene un líquido de proceso corrosivo. El dispositivo 60 comprende una sonda 61, a su vez que comprende una cámara de mezcla 62 en la que se dispone el detector de estado sólido 15 y también que comprende un separador 63, en este caso un separador tubular, para mantener el detector 15 y medio de procesador 16 a una distancia de la pared 93' del recipiente 93. El separador 63 tiene un primer extremo mirando a la superficie exterior de la pared 93' y un segundo extremo, opuesto al primer extremo, conectado neumáticamente con la cámara de mezcla 62. El separador tubular 63 tiene una longitud L adaptada para garantizar que la temperatura en la cámara de mezcla 62 permite que el detector de estado sólido trabaje. La cámara de mezcla 62, detector 15, ventilador 14 y medio de procesador 16 pueden incluirse en una caja 54. De acuerdo con la presente invención, el dispositivo 60 es un dispositivo compacto, como se muestra en la Figura 10.

En la Figura 8, la porción de medición 60 puede comprender la misma estructura que el dispositivo 50 de las Figuras 4-6. En otras palabras, el dispositivo 60 puede diferir del dispositivo 50 únicamente en el separador tubular 63.

La etapa de procesamiento es similar a lo que se ha descrito con referencia un dispositivo 50. La etapa de procesamiento también puede comprender las etapas de:

- calcular la concentración crítica por encima de la cual es posible un desprendimiento de la pared del reactor (despegado);
- calcular la concentración crítica de HE;
- calcular el grado de riesgo de ataque de hidrógeno.

El dispositivo 60 de las Figuras 7 y 8 también puede usarse para realizar mediciones de permeación de hidrógeno, para evaluar tales riesgos como la fragilización por hidrógeno en una pared de metal 93' de un envase 93 usado para contener un gas a alta temperatura, que comprende gas de hidrógeno o un fluido que puede dar lugar a gas de hidrógeno. Más en detalle, el dispositivo 60 puede usarse para detectar la presencia de un contenido de hidrógeno C mayor que un determinado valor C* de contenido de fragilización, por encima del cual surge un riesgo significativo de fragilización por hidrógeno de la pared 93', por ejemplo. En este caso, el medio de procesador 16 se configura para calcular un valor C del contenido de hidrógeno en la pared 93 comenzando desde señal de medición 19 relacionada con la concentración de hidrógeno en la mezcla de gas 26.

Con referencia a la Figura 9, un dispositivo 65 se describe para medir el gas de hidrógeno que se genera mientras se sueldan dos elementos de metal 67', 67" entre sí, a través de una línea de soldadura 68, por lo tanto creando un cordón de soldadura 69, mediante un procedimiento automático. El dispositivo 65 comprende una sonda 66 que ventajosamente puede comprender un medio de conexión para conectarse con una cabeza de soldar de un equipo de soldadura automático, no mostrado, o que puede asociarse con un medio para desplazar la cámara de mezcla 66 sincrónicamente con la cabeza de soldar. La sonda 66 se dispone a una distancia de los elementos de metal 67', 67", preferentemente a una distancia de aproximadamente unos pocos mm, para succionar aire ambiental 26 junto con el hidrógeno que se genera mientras se suelda, de modo que una mezcla de aire/hidrógeno 24 formada en una cámara de mezcla 66' de la sonda 66. La mezcla 24 se transmite hacia un detector 15 y se trata como en los anteriormente descritos dispositivos.

Los medios de procesador 16 del dispositivo 65 también se configuran para efectuar una etapa de cálculo del grado de riesgo de agrietamiento en frío debido al hidrógeno que surge durante el procedimiento de soldadura.

Con referencia a la Figura 11, se muestra el dispositivo 70 para determinar el contenido de hidrógeno retenido en una pieza de trabajo, en particular en una pieza de trabajo mecánica 94 tal como un elemento de tornillo. El dispositivo 70 comprende una sonda 71 que comprende un tubo en forma de "U" 72, dispuesto para recibir la pieza de trabajo 94. El tubo en forma de "U" 72 tiene dos porciones de extremo 73' y 73" y tiene un puerto de entrada 27 para aire ambiental, próximo a la porción de extremo 73', y un puerto de salida 28 próximo a la porción de extremo de conexión 73", que forma una conexión neumática con un detector de estado sólido 15. El detector de estado sólido se monta a un soporte tubular 77 junto con un ventilador de succión 14.

El dispositivo 70 puede comprender un medio para calentar la pieza de trabajo 94, por ejemplo un medio de calentamiento convencional eléctrico o por inducción, no mostrado.

Debido a al flujo circundante de aire de medición 26 y posiblemente a la etapa de calentamiento, la muestra 94 libera hidrógeno 13 formado durante un tratamiento previo como un gas. El gas de hidrógeno 13 y aire de medición 26 succionado a través del puerto de entrada 27 desde una mezcla gaseosa de aire-hidrógeno 24. La mezcla de gas 24 alcanza el detector 15 a través de medio de conexión neumático 28, debido a la succión del ventilador 14. El detector 15 se configura para producir una señal eléctrica 19 receptiva, en particular proporcional a la concentración de hidrógeno de la mezcla 24 analizada en línea y por lo tanto receptiva a la cantidad de hidrógeno 13 que la pieza de trabajo 94, en las condiciones de ensayo, libera posteriormente. La señal 19 se procesa como se describe con referencia a los ejemplos anteriores.

En este caso, el medio de procesador 16 se configura para calcular un valor de flujo de hidrógeno Φ con el paso del tiempo, comenzando desde el caudal W de gas de medición 26, que se conoce, por ejemplo, de las características de un medio de transferencia de gas tal como un ventilador de desplazamiento positivo y comenzando desde la concentración de hidrógeno F de la mezcla de gas 24, que se determina mediante el detector 15. El medio de procesador 16 también se configura para calcular, en particular el contenido medio C_m del hidrógeno absorbido en la pieza de trabajo 94, integrando dicho flujo de hidrógeno contenido en la mezcla de gas 24, durante un intervalo de tiempo predeterminado.

Con referencia a la Figura 13, se describe un dispositivo 20 para determinar el contenido de hidrógeno en una pieza de trabajo mientras se está tratando en un baño electromecánico, por ejemplo, un baño de tratamiento galvánico. Un dispositivo de tratamiento galvánico esquemáticamente comprende un tanque de tratamiento 80 dispuesto para contener una solución o baño de tratamiento galvánico 81, un circuito eléctrico 82, un generador de tensión 83 dispuesto a lo largo del circuito eléctrico 82, un elemento de cátodo 84' y un elemento de ánodo 84" en uso sumergido dentro de la solución de tratamiento 81 contenida dentro del tanque 80. Una pieza de trabajo 85 a tratar mediante un tratamiento galvánico se dispone dentro del tanque 80, sumergida con la solución tratamiento 81.

El dispositivo 20 comprende una sonda 21. La sonda 21 puede hacerse de cualquier material de metal, no necesariamente el mismo que el material de la pieza de trabajo 85 que se está tratando, ya que las condiciones de reducción de hidrógeno dependen de las condiciones de baño. En uso, una superficie exterior de sonda 21 se sumerge parcialmente con la solución 81 contenida dentro del tanque 80 y la sonda se conecta eléctricamente al elemento de cátodo 84'. Como se muestra, la sonda 21 comprende un tubo en forma de U. Son posibles otras formas, siempre que un extremo 21' del tubo pueda emerger del baño 81 para conectarse a un puerto de admisión de gas de medición, por ejemplo puerto de admisión de aire ambiental. Como alternativa, la sonda 21 puede comprender un elemento en forma de espiral, no mostrado. Un extremo 21" de tubo en forma de "U" 21 se conecta al detector de estado sólido 15 a través de un conducto 22.

Durante el tratamiento galvánico, se forma algo de gas de hidrógeno 13 tanto en la superficie exterior de la sonda 21 como en la superficie exterior de pieza de trabajo 85. En el caso de la sonda 21, el hidrógeno 13 permea en el tubo en forma de "U" 21 donde se mezcla con aire de medición 26 succionado por el ventilador 14 a través del puerto de extremo 21', formando por lo tanto una mezcla de aire/hidrógeno 24. La mezcla 24 alcanza el detector 15, debido a la succión del ventilador 14. El detector 15 se configura para producir una señal de medición eléctrica 19 receptiva, en particular proporcional a la concentración de hidrógeno de la mezcla 24 analizada en línea. La electrónica del detector 15 se conecta eléctricamente a la unidad de procesador 16 para proporcionar a la misma con la señal 19.

En la unidad de procesador 16, la señal 19 se procesa para obtener al menos un parámetro 17 que describe la interacción entre el hidrógeno absorbido y la sonda 21 y, por lo tanto, la interacción entre el hidrógeno absorbido y la pieza de trabajo 85. En particular, la unidad de procesador 16 se configura para calcular los valores de un perfil del contenido C residual de hidrógeno en la pieza de trabajo 85, que puede compararse con un valor máximo de contenido C^* , denominado el contenido crítico, más allá del cual el riesgo de fragilización por hidrógeno es inaceptable. La unidad de procesador 16 puede configurarse para efectuar automáticamente esta comparación y para notificar el resultado de la misma a un operador a través de un medio de presentación convencional tal como un medio de presentación digital o analógico y/o un medio de alarma óptico y/o acústico.

Para producir los valores de un perfil de contenido C con el paso del tiempo, es decir una trama de la concentración de hidrógeno residual en la pieza de trabajo 85 frente al tiempo, el medio de procesador 16 puede configurarse para llevar a cabo un método de elementos finitos.

En otras palabras, conociendo el coeficiente de difusión D de hidrógeno en el metal, contenido crítico C^* , así como características de la pieza de trabajo tales como el área de superficie S y el grosor T , es posible medir el flujo Φ de hidrógeno 13 a través de la superficie de la sonda 21. Por lo tanto también puede calcularse el contenido C de hidrógeno absorbido en el metal. En particular, el coeficiente de difusión D puede calcularse desde el flujo Φ . Comparando C con C^* , es posible evaluar el riesgo de fragilización por hidrógeno de la pieza de trabajo.

La unidad de procesador 16 puede configurarse adicionalmente para calcular un parámetro de rendimiento catódico n_c del proceso. Además, la unidad de procesador 16 también puede configurarse para producir una señal de control en una forma que pueda recibirse por una unidad de proceso de control.

El dispositivo 20 también puede usarse para evaluar el riesgo de fragilización por hidrógeno en una pieza de trabajo que está recibiendo un tratamiento en un baño químico tal como un tratamiento de decapado. La configuración de este dispositivo para este baño puede obtenerse de la Figura 14, donde se omite el dispositivo eléctrico que comprende los artículos 82, 83, 84', 84".

La sonda 21 es preferentemente una sonda desechable, ya que, durante el tratamiento y la medición, se recubre con el recubrimiento específico del baño de tratamiento galvánico 81, por lo tanto el dispositivo 20 se hace preferentemente para ayudar la sustitución de la sonda 21, es decir para retirar y situar la última de/en el tanque 80.

5 La descripción anterior de realizaciones ilustrativas específicas para medir la permeación de hidrógeno y de su modo de uso, pondrá de manifiesto completamente la invención de acuerdo con el punto de vista conceptual, de tal forma que otros, aplicando conocimiento de corriente, podrán modificar y/o adaptar en diversas aplicaciones las realizaciones ilustrativas específicas sin investigación adicional y sin alejarse de la invención y, por consiguiente, se pretende que tales adaptaciones y modificaciones tendrán que considerarse como equivalentes a las realizaciones específicas. Los medios y materiales para realizar las diferentes funciones descritas en este documento podrían tener una naturaleza diferente sin, por esta razón, alejarse del campo de la invención. Se ha de entender que la fraseología o terminología que se emplea en este documento es para el propósito de descripción y no de limitación.

REIVINDICACIONES

1. Un método (10, 30, 50, 60, 65) para medir un contenido de hidrógeno absorbido mediante permeación en una pieza de trabajo (8, 86, 87, 91, 93, 69) en forma de átomos de hidrógeno, para calificar una interacción entre dicha pieza de trabajo y dicho contenido de hidrógeno absorbido que puede debilitar dicha pieza de trabajo o provocar una fragilización de dicha pieza de trabajo, que comprende:
- proporcionar una sonda (7, 38, 51, 61, 66) que comprende:
 - un elemento de recogida (29) configurado para ser asociado con dicha pieza de trabajo (8, 86, 87, 91, 93, 69), en el que dicho elemento de recogida de dicha sonda comprende una abertura de acceso para recibir una cantidad de hidrógeno absorbido que emana de dicha pieza de trabajo;
 - un puerto de entrada (27);
 - una cámara de mezcla (7', 38', 51', 62) dispuesta para comunicarse neumáticamente con dicho puerto de entrada (27) y con dicho elemento de recogida (29) configurado para mezclar un gas de medición con dicha cantidad de hidrógeno que emana de dicha pieza de trabajo, de tal forma que se forma una mezcla gaseosa (24) en la que dicha cantidad (13) de hidrógeno en emanación cambia desde dicha forma atómica a una forma molecular;
- caracterizado por
- proporcionar un detector de estado sólido (15) en una porción interna de dicha sonda (7, 38, 51, 61, 66), de forma que dicha sonda (7, 38, 51, 61, 66) y dicho detector de estado sólido (15) forman un dispositivo compacto;
 - disponer dicha sonda (38, 51, 61, 66) con dicha abertura de acceso mirando a dicha pieza de trabajo (86, 87, 91, 93, 69), de tal forma que una cantidad (13) de hidrógeno que emana de dicha pieza de trabajo (86, 87, 91, 93, 69) pasa a través de dicha abertura de acceso y entra en dicha cámara de mezcla (38', 51', 61', 66'),
 - crear un flujo (Φ) de aire como gas de medición (26) desde dicho puerto de entrada (27) a través de dicha cámara de mezcla (7', 38', 62) hacia dicho detector de estado sólido (15), a un predeterminado caudal (W), en el que dicho flujo forma en dicha cámara de mezcla (7', 38', 51', 62) una mezcla gaseosa (24) de dicho aire con una cantidad de hidrógeno atómico, que emana de dicha pieza de trabajo en una forma molecular y provoca que dicha mezcla gaseosa contacte con dicho detector de estado sólido (15) para entrar en dicha cámara de mezcla (7', 38', 51', 62) a través de dicho puerto de entrada (27),
 - medir una concentración de hidrógeno (F) en dicha mezcla gaseosa (24) mediante dicho detector de estado sólido (15) que se conecta neumáticamente con dicha cámara de mezcla (7', 38', 62) para entrar en contacto con dicha mezcla gaseosa (24) en dicha cámara de mezcla y generando mediante dicho detector de estado sólido (15) una señal de medición (19) receptiva a dicha concentración de hidrógeno (F) de dicha mezcla gaseosa (24);
 - procesar mediante un medio de procesador (16) conectado a dicho detector de estado sólido (15) dicha señal de medición (19), comprendiendo dicho medio de procesador (16) un medio de programa que procesa dicha señal de medición (19) y calcula al menos un parámetro (17) relacionado con dicha interacción entre dicha pieza de trabajo (8, 86, 87, 91, 93, 69) y dicho hidrógeno absorbido.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de disponer dicha sonda (38, 51, 61) con dicha abertura de acceso (29) mirando a dicha pieza de trabajo (86, 87, 91, 93) proporciona sujetar dicha sonda (38, 51, 61) con dicha abertura de acceso (29) en contacto con dicha pieza de trabajo (86, 87, 91, 93).
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de proporcionar una sonda (61) comprende proporcionar un conducto separador (63) que tiene un primer extremo (63') conectado a dicha abertura de acceso (29) y un segundo extremo (63''), opuesto a dicho primer extremo (63'), que se conecta neumáticamente con dicha cámara de mezcla (62).
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se proporciona un aparato (40) que realiza ensayos de permeación en dicha pieza de trabajo, mediante una fuente de gas de hidrógeno (31) en dicho aparato (40) que genera un gas de medición de hidrógeno (13') en una primera cara (88) de dicha pieza de trabajo (86) opuesta a una segunda cara (89) de dicha pieza de trabajo, donde se dispone dicho elemento de recogida (29); en el que dicho medio de procesador (16) calcula un parámetro de interacción (17) seleccionado del grupo que consiste en:
- un coeficiente de difusión de hidrógeno o difusividad (D) en dicha pieza de trabajo;
 - un contenido medio (C_m) del hidrógeno absorbido en dicha pieza de trabajo (86);
 - una distribución de hidrógeno (C) absorbida en dicha pieza de trabajo (86).
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicha fuente de gas de hidrógeno (31) en dicho aparato (40) es una celda electrolítica (31) que comprende:
- un ánodo (36) y un cátodo (37) llevados a una tensión (V),
 - una solución electrolítica (33) dispuesta entre dicho ánodo (36) y dicho cátodo (37),

en el que dicho cátodo (37) se establece en una tensión igual a la tensión de dicha pieza de trabajo (86) y dicha celda electrolítica (31) mantiene dicha solución electrolítica (33) en contacto con dicha primera cara (88) de dicha pieza de trabajo:

5 en el que dicha tensión (V) y dicha solución electrolítica (33) se seleccionan para provocar una reacción de reducción de dicho gas de medición de hidrógeno (13') en dicha primera cara (88).

10 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se proporciona una etapa para evaluar los riesgos de fragilización por hidrógeno de una pared de metal (91') de un envase (91) usado para contener un gas (92) que contiene hidrógeno o un fluido (92) que puede dar lugar a hidrógeno, comprendiendo dicha etapa la comparación de un contenido de hidrógeno C, determinado de acuerdo con la reivindicación 1, con un predeterminado valor C* de contenido de fragilización por encima del cual surge un riesgo significativo de fragilización por hidrógeno de dicha pared (91').

Fig. 1

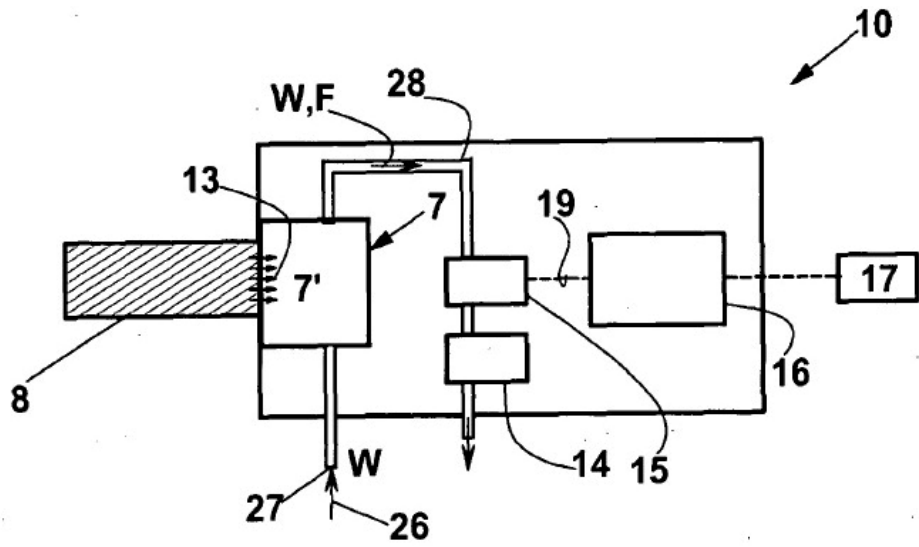


Fig. 2

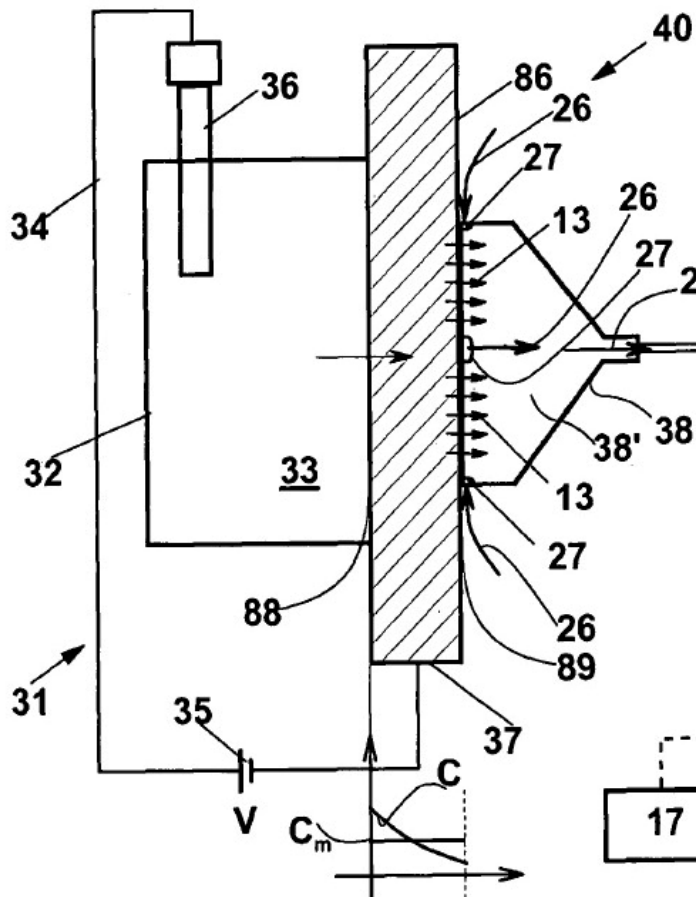


Fig. 3

