

## Influencia del acabado superficial en la permeación de hidrógeno del acero API 5L-X52<sup>(\*)</sup>

R. Réquíz\*, N. Vera\* y S. Camero\*\*

### Resumen

En el presente trabajo de investigación se evalúa la influencia del acabado superficial, tanto en la corrosión generalizada como en la permeación de hidrógeno del acero API 5L-X52 en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, a pH=2. El comportamiento electroquímico del acero se estudió mediante las curvas de polarización potenciodinámicas, mientras que la susceptibilidad al daño por hidrógeno se evaluó mediante la técnica de permeación de Devanathan-Stachurski. Además, se determinaron los parámetros de rugosidad a las muestras de acero con diferentes acabados superficiales, para luego correlacionarlos con los cambios en las corrientes de permeación de hidrógeno. Los resultados obtenidos demuestran, claramente, que, cuando la rugosidad superficial del acero aumenta, la corriente catódica de evolución de hidrógeno se incrementa, pero hay una menor absorción de hidrógeno en el interior del material metálico. Este efecto pudiera atribuirse a la presencia de algunos defectos microestructurales, inducidos por deformación en la superficie metálica durante su preparación mecánica, tales como dislocaciones, y que incrementan la actividad catalítica del hidrógeno atómico favoreciendo su recombinación. En consecuencia, hay una menor difusión de hidrógeno hacia el interior del material metálico y, por tanto, una menor susceptibilidad al daño por hidrógeno.

### Palabras clave

Corrosión. Permeación de hidrógeno. Rugosidad superficial. Acero API 5L-X52. Agrietamiento inducido por hidrógeno.

## The influence of surface roughness on the hydrogen permeation of type API 5L-X52 steel

### Abstract

The influence of surface roughness on the corrosion and hydrogen permeation behaviour was evaluated on a type API 5L-X52 steel in deaerated 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at pH=2. Potentiodynamic polarization curves were employed to determine the electrochemical behaviour of the steel, while the Devanathan-Stachurski technique was used to estimate the hydrogen permeation rate. Additionally, the surface roughness profiles were obtained in order to correlate the changes in the hydrogen permeation rate with different metal surface finishings. The obtained results clearly demonstrate that when the roughness parameters have larger values, the cathodic current of hydrogen evolution increases while the hydrogen entry rate decreases. This effect can be attributed to the microstructural defects induced at the steel surface, such as dislocations, which increase the catalytic activity of the atomic hydrogen favouring its recombination. Also, these defects could allow the atomic hydrogen to remain adsorbed on the steel surface. Both effects could hinder the hydrogen diffusion into the metal since the possibility for this atom of becoming absorbed has been reduced.

### Keywords

Corrosion. Hydrogen permeation. Surface roughness. API 5L-X52 steel. Hydrogen induced cracking.

(\*) Trabajo recibido el día 31 de julio de 2003 y aceptado en su forma final el día 18 de diciembre de 2003.

(\*) Dpto. de Ciencia de Materiales. Universidad Simón Bolívar. Apdo. 89000. Caracas 1080. Venezuela. E-mail: rrequiz@usb.ve.

(\*\*) Universidad Central de Venezuela, Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Apartado 47411, Caracas 1041, Venezuela. E-mail: rrequiz@usb.ve.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos pueden absorber cantidades considerables de hidrógeno en condiciones prácticas como, por ejemplo, en procesos de electrodeposición, protección catódica, celdas de combustible, corrosión y, especialmente, en procesos petroquímicos que involucran la extracción, transporte y refinación de crudo, en los cuales, las concentraciones de sulfuro de hidrógeno tienden a ser muy elevadas y altamente dañinas para el metal. En su forma molecular, el hidrógeno no puede difundir a través de la red metálica debido a su gran tamaño. Sin embargo, en su forma atómica, el hidrógeno puede difundir y llegar a recombinarse en algunos sitios colectores potenciales, tales como inclusiones, dislocaciones, límites de grano, microgrietas y porosidades, entre otros, dando lugar a la formación de ampollas y/o grietas en el interior del material metálico. Por otra parte, el atrampamiento irreversible del hidrógeno atómico dentro de la red metálica puede conducir a una disminución progresiva de algunas propiedades mecánicas tales como ductilidad y tenacidad. Este fenómeno, conocido como “fragilización por hidrógeno”, ocurre como resultado de la adsorción de hidrógeno sobre la superficie metálica, con su consecuente absorción dentro de la red, lo que aumenta la probabilidad de una falla por agrietamiento del material<sup>[1-5]</sup>.

La permeación de hidrógeno en metales y aleaciones es un fenómeno complejo que comprende varias etapas sucesivas: adsorción y absorción de hidrógeno en la superficie, difusión a través de la membrana y desorción del hidrógeno que ha difundido<sup>[6-8]</sup>. Cada una de estas etapas puede ser caracterizada mediante sus respectivas resistencias, esto es: resistencia a la entrada del hidrógeno ( $R_1$ ), resistencia a la difusión ( $R_2$ ) y resistencia a la salida del hidrógeno ( $R_3$ ). La resistencia a la difusión se define como el cociente entre el espesor de la membrana y el coeficiente de difusión ( $L/D$ ). Bajo condiciones de estado estacionario, el flujo de hidrógeno a través del metal es proporcional al inverso de la suma de estas resistencias, es decir,

$$J_{\infty} \propto \frac{1}{(R_1 + R_2 + R_3)} \quad (1)$$

Si las condiciones experimentales son tales que puede asegurarse que  $R_2 \gg R_1$  y  $R_3$ , entonces, el flujo de hidrógeno estará determinado únicamente por la difusión a través de la membrana, tal y como

lo establece la segunda Ley de Fick. Sin embargo, para membranas con espesores muy finos, la resistencia a la difusión podría ser pequeña en comparación con la resistencia a la entrada del hidrógeno ( $R_2 < R_1$ ). Entonces, el flujo de hidrógeno sería independiente del espesor de la membrana y estaría determinado, únicamente, por las reacciones que ocurren en la superficie metálica<sup>[1 y 7]</sup>. En este caso, el acabado superficial del material tendría una influencia significativa en el proceso de difusión ya que, dependiendo de las características topográficas de la superficie, la entrada del hidrógeno atómico hacia el interior del metal pudiera verse favorecida o impedida<sup>[9]</sup>.

El objetivo de este trabajo es correlacionar los cambios en la velocidad de permeación de hidrógeno con el acabado superficial del acero API 5L-X52, el cual se utiliza por la industria petrolera en la fabricación de tuberías para transmisión de gas natural y crudo. Para ello, se realizaron ensayos electroquímicos, tales como curvas de polarización potenciodinámicas y ensayos de permeación de hidrógeno, a las muestras de acero, considerando tres acabados superficiales diferentes, a saber: rectificado, desbastado con papel de SiC N° 320 y pulido con alúmina de 0,3  $\mu\text{m}$ . Además, se determinaron los perfiles de rugosidad para cada condición de trabajo, antes y después de los ensayos de permeación de hidrógeno. Finalmente, se realizaron ensayos de dureza y un análisis de superficie a las muestras ensayadas, mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X por dispersión en la energía (E.D.S).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Material metálico

El material metálico empleado en la presente investigación corresponde a un acero de bajo carbono con denominación API 5L-X52, el cual se utiliza por la industria petrolera en la elaboración de tuberías para líneas de transmisión de gas natural y crudo. La composición química de este material se determinó mediante el método de absorción atómica y los resultados se muestran en la tabla I.

Las probetas metálicas utilizadas en los ensayos electroquímicos se obtuvieron a partir de una sección de tubería, de 11 mm de espesor, que se cortó longitudinalmente en secciones de dimensiones 2 cm de ancho  $\times$  15 cm de largo. Cada sección se rectificó hasta un espesor de 8 mm (para eliminar la curvatura propia de la tubería), se laminó a un

**Tabla I.** Composición química del acero API 5L-X52

*Table I.* Chemical composition of the API 5L-X52 steel

Material	Concentración en peso (w/o)			
	C	Si	Mn	S
API 5L-X52	0,14 ± 0,01	0,30 ± 0,01	1,2 ± 0,1	0,004 ± 0,0001

espesor de 1.4 mm y, nuevamente, se rectificó hasta lograr un espesor final de 1 mm. El proceso de laminación se llevó a cabo en varias etapas, entre las cuales se realizaron recocidos de recristalización a 600 °C, por 60 min, en un horno marca Lindberg, en atmósfera controlada en nitrógeno de alta pureza. La intención de estos tratamientos térmicos fue aliviar las tensiones generadas durante el proceso de laminación, evitar la fragilización del material y mantener en la medida de lo posible la microestructura original. Para los ensayos de polarización, se cortaron muestras de 1 cm × 1 cm a partir de las láminas rectangulares, mientras que para los ensayos de permeación de hidrógeno se utilizaron probetas de dimensiones 2 cm de ancho × 5 cm de largo.

## 2.2. Polarización

Las curvas de polarización potenciodinámicas se realizaron según especificaciones de la norma ASTM G5-87, en una celda electroquímica de cinco entradas. Las muestras de acero, con un área de exposición de 1 cm<sup>2</sup>, se utilizaron como electrodos de trabajo, mientras que un electrodo de calomelano saturado (E.C.S.) y dos electrodos de platino se utilizaron como electrodo de referencia y contraelectrodos, respectivamente. Dependiendo del acabado superficial que se quería estudiar (rectificado, SiC N° 320 y pulido), algunos electrodos de trabajo se prepararon mediante desbaste fino con papel esmeril y pulido con alúmina de alta pureza, de 1 μm y 0,3 μm, mientras que otros se mantuvieron en su condición original de rectificado. Antes de cada experimento, todas las probetas se desengrasaron mediante inmersión en un equipo de ultrasonido con Xileno grado analítico, durante 15 min, se limpiaron con acetona y agua bidestilada y finalmente se secaron con aire caliente. Todos los ensayos se realizaron en una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, a pH=2 ajustado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, la cual se preparó a partir de reactivos de grado analítico y agua bidestilada. Para mantener el sistema libre de oxígeno disuelto se burbujeó ni-

trógeno de alta pureza a través del electrolito, antes y durante los experimentos.

Para obtener las curvas de polarización, se realizó un barrido de potencial en forma dinámica, desde -1.000 mV vs. E.C.S. en dirección anódica hasta 200 mV por encima del potencial de corrosión, a una velocidad de avance de 0,1667 mV/s y una velocidad de adquisición de 1 muestra/s. Para ello, se utilizó un potencióstato marca Gamry PC4 750. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

## 2.3. Permeación de hidrógeno

Para medir el flujo de hidrógeno a través del acero API 5L-X52, se utilizó la técnica electroquímica desarrollada por Devanathan-Stachurski<sup>[3 y 10]</sup>. Todos los experimentos se desarrollaron en una celda electrolítica de dos compartimientos, especialmente diseñada y construida y que está separada por la muestra del material metálico. El ajuste de las probetas metálicas dentro de la celda se realizó utilizando dos portaprobetas circulares de teflón a los que se colocaron sendas empacaduras de goma firmemente ajustadas, de modo que se evitaran problemas de corrosión por hendidura.

Los electrolitos, tanto en el lado anódico como catódico de la celda, fueron NaOH 0,1M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, con un pH=2 ajustado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, respectivamente. Ambas soluciones se prepararon a partir de reactivos de grado analítico y agua bidestilada. Además, para descomponer algunas impurezas que pudieran afectar los resultados, las soluciones se electrolizaron, previamente, en una celda electroquímica, imponiendo una corriente de 3 mA, durante 3 h. Por otra parte, los electrolitos fueron desaireados con hidrógeno durante 20 min, antes de ser introducidos en sus respectivos compartimientos y la carga de las soluciones se realizó de forma tal, de evitar el contacto con el aire.

El lado anódico de las membranas metálicas se preparó metalográficamente mediante desbaste fino con papel esmeril N° 180, 240, 320 y 600 y, luego, se pulió con alúmina de 1 μm hasta lograr una superficie especular. Por su parte, las superficies catódicas se prepararon mediante desbaste convencional y pulido, dependiendo del acabado superficial a estudiar. Algunas probetas se mantuvieron en su condición rectificada, otras, se prepararon mediante desbaste fino con papel esmeril N° 320 y, un último grupo, se preparó mediante desbaste y pulido con alúmina de 0,3 μm hasta lograr

una superficie especular. Seguidamente, todas las muestras se desengrasaron en un baño ultrasónico con Xileno, durante 15 min, se lavaron con acetona y agua bidestilada y, finalmente, se secaron. Para favorecer la oxidación del hidrógeno atómico, que difunde a través de la membrana, y evitar la pasivación del acero, el lado anódico se recubrió con una fina película de paladio (éste actúa como catalizador de la reacción de hidrógeno); esto, se logró utilizando una solución comercial de Pallamerse. El área efectiva de las probetas de acero expuesta a las soluciones fue de  $0,9 \text{ cm}^2$ .

Una vez realizadas todas las conexiones, se procedió a polarizar el lado anódico de la celda a un valor de potencial de  $+150 \text{ mV vs. E.C.S.}$ , utilizando un potencióstato/galvanostato marca EG&G PARC, modelo 363. Este valor de potencial se seleccionó de tal forma que garantizara la completa oxidación del hidrógeno atómico que difunde a través del material. Después de 12 h de polarización, cuando la corriente anódica había alcanzado un valor cercano a  $300 \text{ nA/cm}^2$ , se procedió a llenar el lado catódico de la celda con la solución ácida y se polarizó a un potencial catódico constante de  $-800 \text{ mV vs. E.C.S.}$ , con el cual se favorece la reducción de hidrógeno sobre la superficie metálica. Para ello, se utilizó un potencióstato marca Microstat, modelo 1503. Los cambios en la corriente anódica, proporcionales al flujo de hidrógeno a través de la membrana, se registraron como función del tiempo, mediante un adquisidor de datos DakBook K/216 conectado a un computador. Por su parte, la corriente de reducción de hidrógeno se determinó a partir de las curvas de polarización a las que se alude en el apartado 3.2. Todos los ensayos de permeación se realizaron a temperatura ambiente.

## 2.4. Rugosidad

Con la finalidad de relacionar los cambios en las corrientes de permeación de hidrógeno con el aca-

bado superficial del acero, se realizó un estudio de rugosidad a todas las muestras que se ensayaron mediante la técnica de Devanathan-Stachurski. Para ello, se utilizó un Rugosímetro Mitutoyo, modelo SJ-301, que fue manejado siguiendo el procedimiento especificado en la norma JIS1994. Los perfiles de rugosidad se determinaron en aquellas regiones del material que, luego, serían expuestas al hidrógeno, utilizando una longitud de barrido  $\lambda_c = 0,8 \text{ mm}$  y una misma magnificación del perfil. También, se obtuvieron los perfiles de rugosidad después de la permeación de hidrógeno, a fin de determinar los cambios ocurridos en la superficie del material metálico durante los ensayos. A partir de estos resultados se obtuvieron los parámetros de rugosidad  $R_a$ ,  $R_y$  y  $R_z$ , donde,  $R_a$  viene a ser la rugosidad media aritmética,  $R_y$  es la distancia entre las líneas de perfil de picos y valles, y  $R_z$  es el promedio de las alturas de pico a valle (Fig. 1). Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

## 2.5. Análisis superficial

Las superficies de todas las muestras se observaron y analizaron empleando microscopía electrónica de barrido. El estudio se realizó en un microscopio electrónico, marca Philips, modelo XL-30, que está acoplado a un espectrómetro de rayos X por dispersión de la energía, marca EDAX, modelo DX-4. Este equipo se operó a un voltaje de aceleración de  $20 \text{ kV}$  y las fotos se tomaron en modo de imagen de electrones secundarios. También se desarrolló un análisis mediante espectroscopia de rayos X por dispersión de la energía, para determinar algunos elementos químicos presentes en ciertas regiones de interés. Por su parte, los ensayos de dureza Rockwell se realizaron en un equipo marca Willson, al cual se acopló un indentador tipo bola, de  $1/16$  de pulgada, y se le aplicó una precarga de  $100 \text{ Kg}$ .

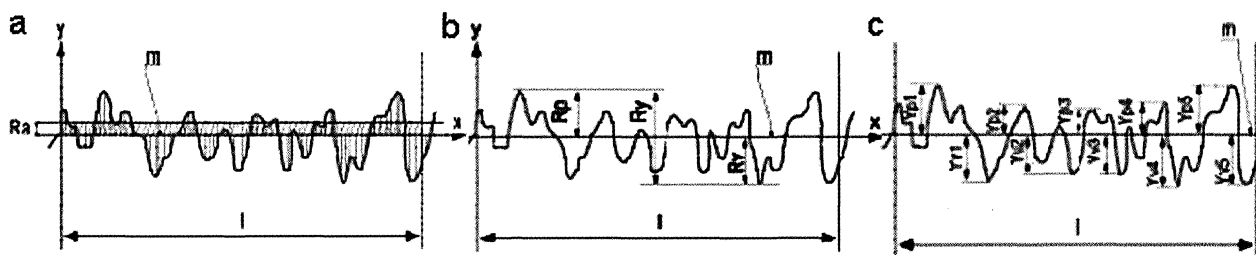


Figura 1. Parámetros teóricos de rugosidad: a)  $R_a$ , b)  $R_y$  y c)  $R_z$ .

Figure 1. Theoretical roughness parameters: a)  $R_a$ , b)  $R_y$  and c)  $R_z$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Análisis microestructural

La microestructura del acero API 5L-X52 en condición de entrega se observó mediante microscopía óptica y los resultados se muestran en la figura 2a. Como puede observarse, esta microestructura está compuesta por granos de ferrita y perlita alineados en forma de bandas, producto de la segregación de algunos elementos aleantes como, por ejemplo, C y Mn. Se observaron numerosas inclusiones con morfología laminar y esferoidal, principalmente sulfuros de manganeso. Adicionalmente, se detectó la presencia de algunos aluminatos, silicatos y partículas de calcio dentro del material. Después de los tratamientos de laminado y recocido, las muestras de acero presentan una microestructura constituida principalmente por ferrita, perlita y cementita fragmentada esferoidizada, distribuida homogéneamente en la matriz, tal y como se muestra en la figura 2b.

#### 3.2. Polarización

En la figura 3 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas para las probetas de acero ensayadas con tres diferentes acabados superficiales. Como puede observarse, el potencial de corrosión tiende a desplazarse hacia valores más nobles a medida que la rugosidad aumenta. Además, la forma de las curvas es muy similar, tanto en el lado catódico como en el anódico, lo que indica que el mecanismo de reducción de hidrógeno y disolución del hierro permanece inalterado, independientemente del acabado superficial que tenga el material metálico.

La principal diferencia en las curvas antes mencionadas se puede apreciar en los valores de densidad de corriente. Nótese que para un mismo potencial de electrodo, las muestras con superficies rectificadas presentan una densidad de corriente catódica mayor que aquellas probetas con acabados superficiales más finos. De hecho, la densidad de corriente aumenta a medida que la rugosidad del acero se incrementa. Este efecto se debe a que las superficies más rugosas tienen una mayor área efectiva sobre la cual pueden ocurrir las reacciones electroquímicas de reducción de hidrógeno y disolución del hierro, lo que trae como consecuencia un incremento en la velocidad de corrosión del acero. Por otro lado, cuando el potencial de electrodo está por encima de  $-500$  mV, vs. E.C.S, las

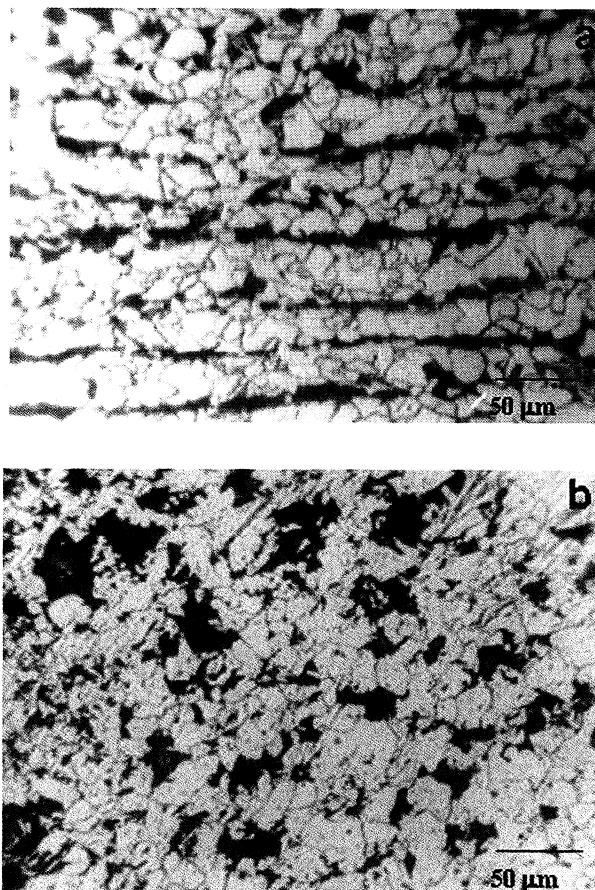


Figura 2. Microestructura del acero API 5L-X52: a) en condición de entrega, b) laminado y recocido.

Figure 2. Microstructure of the API 5L-X52 steel in: a) as-received condition, b) cold rolled and annealed.

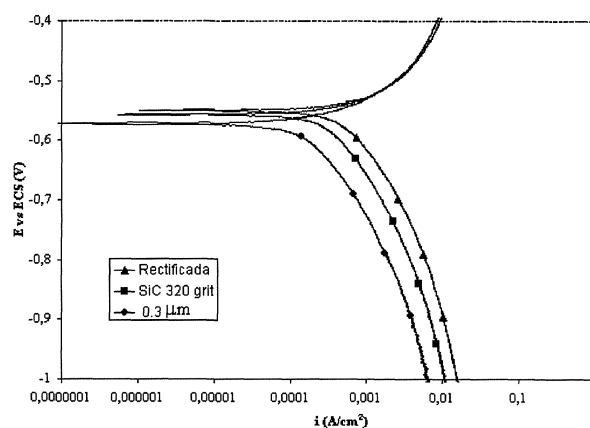


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámicas para el acero con diferentes acabados superficiales en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M, a pH=2 y 25 °C.

Figure 3. Potentiodynamic polarization curves for the steel with different surface finishings in deaerated 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at pH=2 and 25°C.

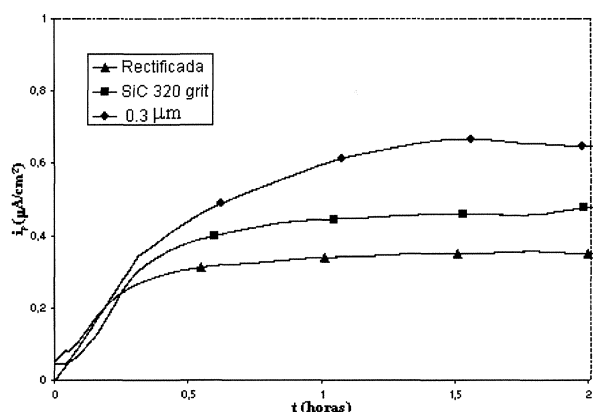
curvas de polarización tienden a solaparse, lo que parece indicar que el acabado superficial no tiene

mucha influencia sobre la velocidad de corrosión del acero a potenciales muy nobles.

### 3.3. Permeación de hidrógeno

La corriente anódica asociada al flujo de hidrógeno para el acero API 5L-X52 con diferentes acabados superficiales, se registró como función del tiempo y los resultados se muestran en la figura 4. Como puede apreciarse, todas las curvas obtenidas experimentalmente presentan el comportamiento clásico reportado en la literatura<sup>[1 y 7]</sup>. Es decir, que hay un incremento en la densidad de corriente de permeación de hidrógeno durante las primeras horas de exposición, hasta que finalmente se alcanza un estado estacionario. También puede observarse como la densidad de corriente de permeación disminuye a medida que la rugosidad del acero aumenta. Más aún, las muestras rectificadas presentan corrientes de permeación dos veces menores que aquellas probetas que fueron preparadas mediante desbaste y pulido hasta lograr una superficie especular. Contrariamente a lo que se esperaba, las superficies menos rugosas favorecen la absorción de hidrógeno hacia el interior del material, a pesar de que hay menos hidrógeno atómico adsorbido en la superficie metálica (hay menos área efectiva para que ocurra la reacción de reducción de hidrógeno).

Las variaciones en las corrientes de permeación de hidrógeno observadas experimentalmente pudieran estar relacionadas con la deformación superficial producida en el material durante su preparación mecánica. Las muestras rectificadas



**Figura 4.** Curvas de permeación de hidrógeno para las muestras de acero de 1 mm de espesor en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M, a pH=2 y 25 °C.

Figure 4. Hydrogen permeation curves for 1 mm thick membranes with different surface finishings, in deareated 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at pH=2 and 25 °C.

poseen una alta energía de deformación en la superficie que está asociada con la generación de defectos microestructurales, tales como dislocaciones. Estos defectos superficiales pudieran servir como trampas activas para el hidrógeno atómico adsorbido<sup>[11]</sup>, el cual, lejos de absorberse hacia el interior del metal, tiende a recombinarse para formar hidrógeno molecular. Dicho de otro modo, los defectos inducidos en la superficie durante los tratamientos mecánicos no solo sirven como anclas para el hidrógeno atómico sino que, además, podrían incrementar su actividad catalítica favoreciendo, así, la reacción de recombinación. Adicionalmente, si el hidrógeno molecular queda atrapado en las irregularidades de la superficie hay, entonces, una mayor área superficial que está bloqueada para futuras reacciones; por tanto, el área efectiva donde puede ocurrir finalmente la absorción de hidrógeno es mucho menor<sup>[12]</sup>. Durante las operaciones de desbaste y pulido algunas regiones con alta energía de deformación, como por ejemplo las crestas de las irregularidades, se eliminan. Por consiguiente, al haber menos irregularidades hay menos posibilidad de que el hidrógeno quede inmovilizado en la superficie del material, favoreciéndose, de esta forma, la difusión a través de la red metálica. De allí que las muestras con acabados más finos presenten densidades de corriente de permeación mayores.

El coeficiente de difusión de hidrógeno para el acero API 5L-X52 se determinó mediante los ajustes de Laplace y de Fourier y el método del Time Lag<sup>[13]</sup> y los resultados se muestran en la tabla II. Los valores obtenidos en esta investigación son comparables con algunos obtenidos, previamente, por otros investigadores para aceros del mismo tipo<sup>[2 y 14]</sup>. Sin embargo, también se han reportado en la literatura coeficientes de difusión de hidrógeno un orden de magnitud superior<sup>[15]</sup>. Posiblemente, el conformado del acero mediante el laminado

**Tabla II.** Coeficientes de difusión de hidrógeno para el acero API 5L-X52 en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M a pH=2, calculados mediante diferentes métodos analíticos

Table II. Hydrogen diffusion coefficients attained by different analytical techniques for the API 5L-X52 steel in deareated 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Método	D(cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
Time Lag	1,93x10 <sup>-7</sup>
Fourier	2,24x10 <sup>-7</sup>
Laplace	3,48x10 <sup>-7</sup>

y los tratamientos de recocido hayan modificado ligeramente la difusividad del hidrógeno en el acero, produciendo esta variación en los resultados.

### 3.4. Rugosidad

En la figura 5 se muestran los perfiles de rugosidad de las probetas de acero con diferentes acabados superficiales, justo, antes de los ensayos de permeación de hidrógeno. A partir de estos perfiles se obtuvieron los parámetros de rugosidad, Ra, Ry y Rz, los cuales se muestran en la tabla III. Como cabía esperar, las muestras rectificadas presentan superficies mucho más irregulares que las muestras pulidas. Además, los parámetros de rugosidad son un orden de magnitud superior, lo que indica que el área efectiva para que ocurra la reacción de evolución de hidrógeno, también, es mucho mayor; de ahí, el aumento en la corriente catódica de evolución de hidrógeno como función de la rugosidad. En aquellas probetas que se prepararon con alúmina de 0,3  $\mu\text{m}$ , las irregularidades son poco profundas (Fig. 5c), así que la posibilidad de que el hidrógeno atómico quede inmovilizado en la superficie

para luego recombinarse es menor. En consecuencia, habrá una mayor absorción de hidrógeno en la matriz y por tanto una mayor corriente de permeación, tal y como se mencionó anteriormente.

Los perfiles de rugosidad para las muestras de acero, después de los ensayos de permeación de hidrógeno, se presentan en la figura 6 y sus respectivos parámetros de rugosidad se muestran en la tabla IV. Como puede observarse, después que las muestras han sido polarizadas catódicamente durante varias horas, las irregularidades de la superficie se vuelven más pronunciadas. Es decir, que los valles son más profundos y los picos más agudos, lo que se traduce en un aumento neto de la rugosidad, independientemente del acabado superficial que se haya dado al material metálico. Según Flis y Zakroczymski<sup>[16]</sup>, este incremento en la rugosidad de la superficie durante la polarización se debe, posiblemente, a la reducción parcial de algunas películas de óxido que pudieran formarse como producto de la interacción del metal con el aire o, bien, por deposición de hierro u otros óxidos de hierro sobre los picos de las irregularidades.

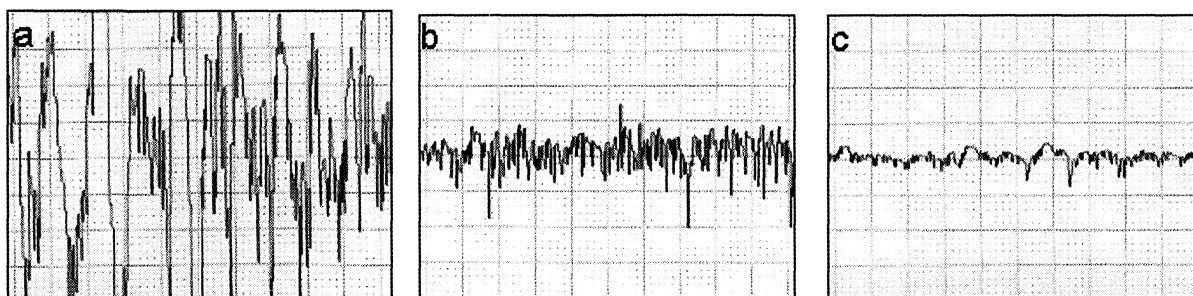
### 3.5. Análisis superficial

El análisis microestructural realizado a las muestras metálicas, una vez que fueron expuestas a la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M, con un pH=2, no muestra evidencia de que haya ocurrido algún tipo de daño por hidrógeno, ni en la superficie, ni en el interior del material. Estos resultados parecen indicar que, bajo estas condiciones experimentales, la concentración de hidrógeno dentro del metal no fue suficientemente alta como para promover la formación de ampollas o el crecimiento de grietas, lo cual es consistente con las bajas corrientes de permeación registradas. En la figura 7 se muestran

**Tabla III.** Parámetros de rugosidad de las muestras de acero API 5L-X52 con diferentes acabados superficiales, antes de los ensayos de permeación de hidrógeno

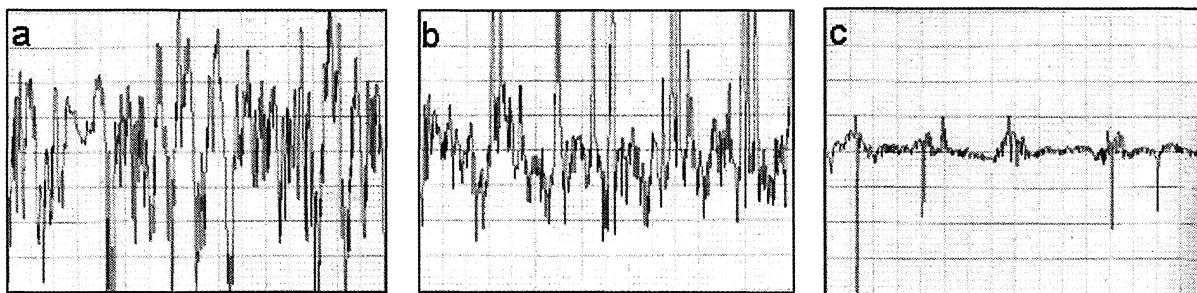
*Table III. Roughness parameters for the API 5L-X52 steel with different surface finishings, before the hydrogen permeation tests*

Acabado superficial	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Ry ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
Rectificado	$0,97 \pm 0,03$	$6,98 \pm 0,03$	$6,02 \pm 0,03$
SiC N° 320	$0,15 \pm 0,03$	$2,71 \pm 0,03$	$1,57 \pm 0,03$
Pulido 0,3 $\mu\text{m}$	$0,06 \pm 0,03$	$1,95 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,03$



**Figura 5.** Perfiles de rugosidad del acero API 5L-X52 con diferentes acabados superficiales, antes de la permeación de hidrógeno: a) rectificado, b) desbastado con papel de SiC N° 320 y c) pulido con alúmina de 0,3  $\mu\text{m}$ .

*Figure 5. Roughness profiles for the API 5L-X52 steel with different surface finishings, before the hydrogen permeation test: a) machined, b) abraded with SiC paper 320 grit and c) polished with 0,3  $\mu\text{m}$  alumina.*



**Figura 6.** Perfiles de rugosidad del acero API 5L-X52 con diferentes acabados superficiales, después de la permeación de hidrógeno: a) rectificado, b) desbastado con papel de SiC N° 320 y c) pulido con alumina de 0,3  $\mu\text{m}$ .

Figure 6. Roughness profiles for the API 5L-X52 steel with different surface finishings, after the hydrogen permeation test: a) machined, b) abraded with SiC 320 grit and c) polished with 0,3  $\mu\text{m}$  alumina.

**Tabla IV.** Parámetros de rugosidad de las muestras de acero API 5L-X52 con diferentes acabados superficiales, después de los ensayos de permeación de hidrógeno

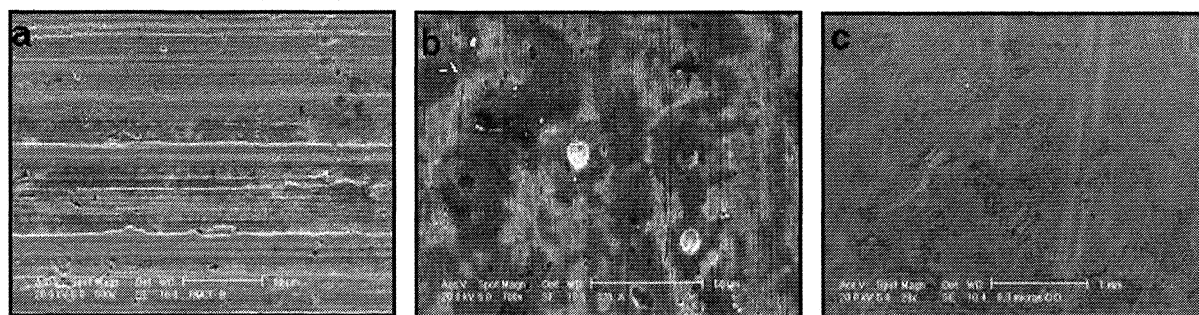
Table IV. Roughness parameters for the API 5L-X52 steel with different surface finishings, after the hydrogen permeation tests

Acabado superficial	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Ry ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
Rectificado	1,06 $\pm$ 0,03	8,58 $\pm$ 0,03	7,16 $\pm$ 0,03
SiC N° 320	0,24 $\pm$ 0,03	3,97 $\pm$ 0,03	2,53 $\pm$ 0,03
Pulido 0,3 $\mu\text{m}$	0,09 $\pm$ 0,03	3,64 $\pm$ 0,03	1,60 $\pm$ 0,03

algunas fotomicrografías obtenidas por M.E.B. para las muestras ensayadas. En ellas, se evidencian nuevamente las diferencias morfológicas entre las muestras con diferentes acabados superficiales, las cuales originaron los cambios en las corrientes de permeación. Por su parte, los ensayos por E.D.S. mostrados en la figura 8, indican la presencia de oxígeno en la superficie metálica, lo que confirma la existencia de algún producto de corrosión (for-

mado posiblemente durante la interacción del material con el aire), que pudo reducirse durante la polarización, incrementando la rugosidad del material. Además, tal y como se mencionó anteriormente, en los espectros por E.D.S. resalta la presencia de azufre, manganeso, silicio, aluminio y calcio, indicando la existencia de inclusiones de sulfuro de manganeso, aluminatos, silicatos y partículas de calcio.

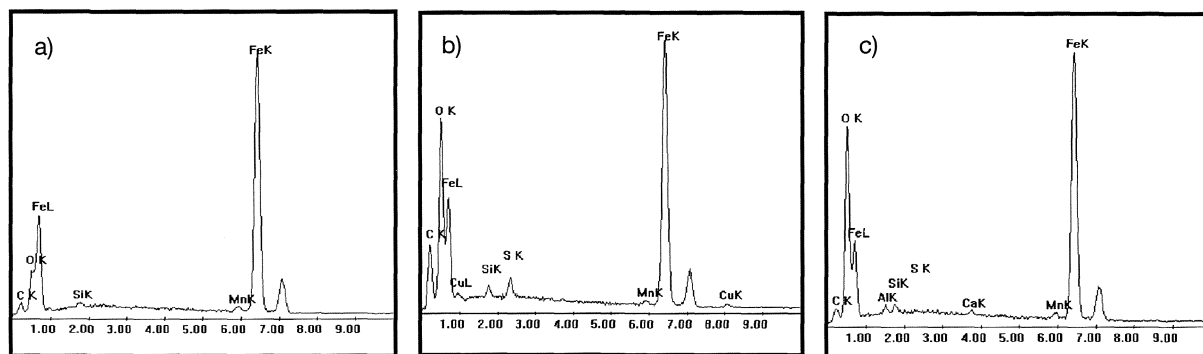
En la tabla V se muestran los valores de dureza Rockwell para las muestras de acero con diferentes acabados superficiales. Como puede observarse, la dureza disminuye ligeramente conforme el acabado de la superficie se hace más fino, lo que parece indicar que durante las operaciones de desbaste fino y pulido, algunos planos de deformación se eliminan de la superficie. En consecuencia, las muestras pulidas tienen una menor densidad de defectos inducidos por deformación, lo que reduce posibilidad de que el hidrógeno quede atrapado en la superficie. Esto, explicaría el aumento en la densidad de corriente de permeación.



**Figura 7.** Fotomicrografías por MEB de las muestras de acero expuestas a la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M: a) rectificada, b) desbastada con papel de SiC N° 320 y c) pulida con alumina de 0,3  $\mu\text{m}$ .

Figure 7. SEM micrographs of the steel samples exposed to 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution: a) machined, b) abraded with SiC paper 320 grit and polished with 0,3  $\mu\text{m}$  alumina.





**Figura 8.** EDS general de la superficie de las muestras de acero con diferentes acabados superficiales: a) rectificado, b) desbastado con papel de SiC N° 320 y c) pulido con alumina de 0,3  $\mu$ m.

Figure 8. Energy dispersive X ray analysis of the steel samples with different surface finishings: a) machine, b) abraded with SiC paper 320 grit and c) polished with 0.3  $\mu$ m alumina.

**Tabla V.** Valores promedio de dureza para las muestras ensayadas

Table V. Hardness values for the steel samples

Acabado superficial	Dureza (HRB)
Rectificado	60
SiC N° 320	59
Pulido 0,3 mm	53

#### 4. CONCLUSIONES

- El acabado superficial del acero API 5L-X52 tiene influencia sobre la reacción de evolución de hidrógeno. A medida que la rugosidad del acero aumenta, la corriente catódica de evolución de hidrógeno se incrementa, pero hay una menor absorción hacia el interior del material metálico. Algunos defectos microestructurales inducidos por deformación en la superficie del material durante su preparación mecánica como, por ejemplo, las dislocaciones, pudieran aumentar la actividad catalítica del hidrógeno atómico favoreciendo la reacción de recombinación.
- En solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con un  $\text{pH}=2$ , el hidrógeno que difunde a través del material no produce daños superficiales considerables, tales como ampollamiento o agrietamiento inducido por hidrógeno.
- Cuando el acero se polariza catódicamente por intervalos de tiempo muy largos, la rugosidad aumenta. Esto, es debido a la reducción de la película de óxido formada, posiblemente, durante la interacción del metal con el aire.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología, FONACYT, por el soporte financiero al USB-Proyecto 97003781.

#### REFERENCIAS

- [1] H. NG, Tesis Doctoral, University of Manchester, Institute of Science and Technology, 2001.
- [2] H. DUARTE, D. SEE, B. POPOV y R. WHITE, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2313-2317.
- [3] R. IYER y H. PICKERING, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20 (1990) 299-338.
- [4] H. DUARTE, D. SEE, B. POPOV y R. WHITE, *Corrosion* 54 (1998) 187-193.
- [5] D. WARREN, *Hydrogen effects on steel. Process Industries Corrosion. The Theory and Practice*, NACE, Houston, USA, 1986, p. 31.
- [6] J. GEORGIEV y L. ANESTIEV, *J. Nucl. Mater.* 249 (1997) 133-141.
- [7] J. FLIS, *Corrosion of metals and hydrogen-related phenomena*, Polish Scientific Publishers, Varsovia, Polonia, 1991, pp. 224-387.
- [8] M.F. DE ROMERO, Z. DUQUE, O.T. DE RINCÓN, O. PÉREZ E I. ARAUJO, *Rev. Metal. Madrid Vol. Ext.* (2003) 182-187.
- [9] J.A. CARREÑO, I. URIBE y J.C. CARRILLO, *Rev. Metal. Madrid Vol. Ext.* (2003) 213-218.
- [10] B. POUND. *Mod. Aspects Electrochem.* 25 (1993) 63-127.
- [11] J. LEE, J. WABER y Y. PARK, *Scri. Metall.* 20 (1986) 823-828.
- [12] A. BROWN, M. KRUMPELT, R. LOUTFY y N. YAO, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 557-560.
- [13] A. TURNBULL, M. SAENZ y N. THOMAS, *Corros. Sci.* 29 (1989) 89-104.
- [14] Y. AL-JANABI y A. LEWIS, *J. Electrochem. Soc.* 42 (1995) 2865-2872.
- [15] Z. SZKLARSKA y Z. XIA, *Corros. Sci.* 19 (1987) 2171-2181.
- [16] J. FLIS, T. ZAKROCZYMSKI, V. KLESHNYAL, T. KOBIELA y R. DUS, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3989-3997.