

Estudio del daño por hidrógeno en uniones soldadas de un acero API 5L X52 (*)

R. Réquíz*, S. Camero**, V. Aristizabal* y A. Rivas*

Resumen

En la presente investigación se estudió la susceptibilidad al daño por hidrógeno en un acero API 5L X52 soldado por resistencia eléctrica. Para ello, se emplearon técnicas de permeación y de carga catódica de hidrógeno. El material fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión. La susceptibilidad al daño por hidrógeno fue similar tanto en el metal base como en el cordón de soldadura. Este comportamiento se vincula a la microestructura homogénea constituida por perlita y ferrita, que presentan ambos, aun cuando existen diferencias en el tamaño de grano. El cordón de soldadura tenía dimensiones muy pequeñas, donde la zona de fusión y la afectada por el calor poseen espesores de 5 mm y 1 mm, respectivamente. El daño inducido por hidrógeno se presentó en forma de ampollas en la superficie del material, asociado, principalmente, a la presencia de inclusiones globulares y semiglobulares ricas en aluminio. Además, se manifestó una disolución parcial de las inclusiones y/o un ataque de la matriz en la zona adyacente a la inclusión.

Palabras clave

Acero API 5L X52. Soldadura por resistencia eléctrica. Daño por hidrógeno. Permeación. Ampollamiento.

Hydrogen damage of a welded API 5L X52 steel

Abstract

The main objective of the present investigation was to study the susceptibility to hydrogen damage on a type API 5L X52 steel welded by electrical resistance. Several techniques, such as hydrogen permeation and cathodic charging were used. The metallic material was characterized using SEM and TEM. The base metal microstructure was very similar to that one corresponding to the welded area. This microstructure was mainly comprised by ferrite and perlite, differing only in the grain size. Therefore, the susceptibility to hydrogen damage was similar in both cases. It is worth mentioning that the welded area has very small dimensions. Indeed, the fusion zone is only 5 mm wide while the heat affected zone is 1 mm wide. The hydrogen damage observed was mainly in the form of blisters, which were associated to the presence of aluminum rich inclusions. Also, it was noticed partial inclusion dissolution and some matrix attack adjacent to the inclusions.

Keywords

API 5L X52 steel. electrical resistance welding. Hydrogen damage. Hydrogen permeation. Blistering.

1. INTRODUCCIÓN

Las tuberías de acero API 5L X52, utilizadas para el transporte de crudo y gas, pueden sufrir diversos tipos de corrosión y, por consiguiente, experimentar una pérdida considerable de sus propiedades mecánicas cuando están en contacto con medios agrios. Específicamente, cuando estos aceros al carbono y aquellos de baja aleación son expuestos a medios acuosos contaminados con H_2S son susceptibles al fenómeno conocido como daño por hidrógeno. Este fenó-

meno, que se refiere a la modificación de ciertas propiedades mecánicas debido a la presencia o interacción con el hidrógeno atómico, puede manifestarse en presencia de esfuerzos aplicados o residuales^[1 y 2].

El hidrógeno es absorbido por el metal de forma atómica (H), causando su fragilización, agrietamiento y/o ampollamiento. El agrietamiento inducido por hidrógeno es altamente influenciado por parámetros metalúrgicos como: inclusiones, bandas de segregación de elementos (P, Mn), bordes de grano, dislocaciones, entre otros. También ejercen una marcada

(-) Trabajo recibido el día 7 de abril de 2006 y aceptado en su forma final el 19 de junio de 2007.

* Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Valle de Sartenejal. Apartado 89000 Caracas (Venezuela). Correo electrónico: rrequiz@usb.ve

** Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Apartado 51717. Caracas (Venezuela).

influencia los parámetros químicos que se relacionan con el medio electrolítico tales como concentración de H_2S , pH y composición de la solución^[3]. Por otra parte, el acabado superficial tiene una influencia significativa en el proceso de difusión ya que, dependiendo de las características topográficas de la superficie, la entrada del hidrógeno atómico pudiera verse favorecida o impedida^[4 y 5].

Los mecanismos de agrietamiento inducido por hidrógeno se encuentran íntimamente relacionados con el proceso difusivo del hidrógeno a través del metal. La fuerza impulsora para la difusión de hidrógeno en el acero es debida, fundamentalmente, a un gradiente de concentración de hidrógeno, un estado de esfuerzos no uniforme o una combinación de ambos^[6 y 7].

La severidad y el tipo de daño por hidrógeno también depende de factores metalúrgicos tales como composición química, heterogeneidad de la estructura, tipo de microestructura, dureza, inclusiones no metálicas, defectos estructurales, esfuerzo internos y factores ambientales, tales como naturaleza de la solución, concentración de H_2S , pH del medio, tiempo de exposición, temperatura y presión y esfuerzos aplicados^[3].

El fenómeno de difusión ha sido estudiado a través de métodos electroquímicos, para determinar la permeabilidad de hidrógeno en el acero asociado a heterogeneidades microestructurales, las cuales pueden actuar como sitios colectores de hidrógeno, que afectan la movilidad del hidrógeno dentro de la red cristalina^[8-16].

Debido a que un porcentaje importante de tuberías para la industria petrolera, se fabrican mediante la soldadura por resistencia eléctrica a partir de láminas de acero, es relevante estudiar la susceptibilidad de estos materiales al daño por hidrógeno. De esta manera, mediante métodos electroquímicos, se evaluó la respuesta al daño por hidrógeno de la soldadura y la zona afectada por el calor de un acero API 5L X52 al exponerlo a un ambiente acuoso con H_2S polarizado

catódicamente. La cuantificación del daño se realizó midiendo el desprendimiento de hidrógeno a través de la técnica de inmersión de las muestras de acero en glicerina y mediante la caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización del material de entrega

El material estudiado corresponde a uniones soldadas de una tubería de acero API 5L X52 de 16,8 cm de diámetro externo y 0,71 cm de espesor. La composición química del acero estudiado está expuesta en la tabla I. Muestras de este acero fueron sometidas a una caracterización microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con microanálisis químico por espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDS). Las muestras se analizaron en estado de entrega sin ataque, a fin de revelar la presencia de inclusiones en el material y, posteriormente, relacionar la morfología, tamaño y naturaleza química de las mismas con la susceptibilidad al daño por hidrógeno. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido, marca Philips modelo XL-25 KV, el cual tiene acoplado un espectrómetro de rayos X por dispersión en la energía, marca EDAX, modelo DX-4. Las micrografías corresponden al modo de imágenes de electrones secundarios y se obtuvieron a un voltaje de aceleración de 25 kV.

Para la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), se obtuvieron discos de 3 mm de diámetro, adelgazados mediante la técnica de electropulido por doble jet, con un equipo marca Struers, modelo TenuPol-2. Se utilizó una solución

Tabla I. Composición química del acero API 5L X52 (% en peso)

Table I. Chemical composition of the API 5L X52 Steel (weight %)

Si	Al	Cu	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca
0,14	0,027	0,01	0,09	0,89	0,019	0,001	0,06	0,001	0,007
Si**	Al**	Cu**	C*	Mn**	Nb	S*	Ti	Ni**	V
0,15	0,034	0,011	0,083	0,073	0,007	0,0021	0,0021	0,0131	0,06

** Espectrofotometría de absorción atómica de llama.

* Método gasométrico.

electrolítica de 20 % de ácido perclórico y 80 % de metanol y las condiciones de electropulido fueron 12-18 V, 0,1 A y un intervalo de temperatura de 0 °C a 20 °C. Las muestras se limpiaron con agua destilada, metanol y etanol; y por último se secaron con papel de filtro. El microscopio electrónico utilizado fue marca Hitachi, modelo H-600 a 100 kV.

2.2. Ensayos de dureza

Se determinaron valores de microdureza Vickers (HV) en la sección longitudinal (L) de la muestra soldada en cada una de las regiones características de la soldadura, es decir, la zona de fusión, zona afectada por el calor y metal base. La dureza corresponde a tres lecturas en cada zona y se realizó utilizando un durómetro marca Shimadzu, con una carga de 100 gf mantenida durante 15 s.

2.3. Ensayos de permeación de hidrógeno

Para la realización de los ensayos de permeación de hidrógeno se utilizaron muestras provenientes de la sección longitudinal de la tubería. Éstas, se prepararon metalográficamente utilizando la técnica convencional: desbastes sucesivos con papel carburo de silicio N° 240, 320, 400, 600 y pulido mecánico con alúmina de 1 y 0,3 μm . Las probetas fueron sometidas a un proceso de desengrasado en un equipo ultrasónico, sumergiéndolas en Xileno durante 15 min.

El paladizado de las muestras se realizó sobre una de las caras de la probeta, lado anódico, con el fin de garantizar la rápida oxidación del hidrógeno atómico dada la elevada densidad de corriente de intercambio de esa reacción sobre el paladio. Para ello, se utilizó una solución de la marca comercial Pallamarse la cual tiene una concentración de Pd de 40 g/l. Esta solución se aplicó mediante un gotero sobre uno de los extremos de la misma.

Las soluciones de trabajo utilizadas fueron 0,1M de NaOH con $\text{pH}=11,5$ y 0,1M de Na_2SO_4 , siendo la última sometida a electrólisis y, ambas, desaireadas con hidrógeno durante 30 min.

La técnica de Devanathan-Stachurski fue uno de los métodos electroquímicos empleados para evaluar la susceptibilidad al daño por hidrógeno del acero API 5L X52 en el metal base y el cordón de soldadura. El montaje experimental consta de una celda compuesta por dos compartimientos con tres orificios cada uno, un porta muestras de teflón y dos capilares de Luggin para cada compartimiento.

Una vez preparadas las muestras planas extraídas de la sección longitudinal, se colocaron en el porta

muestras de teflón cuya área efectiva fue de 0,993 cm^2 y se acoplaron a los dos compartimiento de vidrio. En el caso de la muestra soldada, el área expuesta estuvo conformada por las tres zonas características de la soldadura (zona de fusión, zona afectada por el calor y el metal base), siendo el cordón de soldadura la mayor área expuesta.

En la celda de oxidación se colocó el electrodo de referencia de calomelano saturado y un contraelectrodo de platino. Estos electrodos se conectaron, junto al electrodo de trabajo, a un potenciostato/galvanostato EG&G PARC modelo 363. La adquisición de datos se realizó utilizando una tarjeta de adquisición DakBook K/216 en un computador personal y un software para la adquisición Daq View v.7.6.

Una vez realizadas las conexiones, se procedió a verter en la celda de oxidación la solución 0,1M de NaOH. Seguidamente, se polarizó el electrodo a un potencial de +150mV para oxidar el hidrógeno atómico que permeaba y se registraron los valores de densidad de corriente. Se esperó, aproximadamente 10 h, hasta que la corriente anódica alcanzó un valor estable de, aproximadamente, 200 nA/cm^2 . Luego, se colocó el electrodo de referencia y el contraelectrodo de platino en la celda de reducción. Estos electrodos se conectaron a un potenciostato Microstat, cuyo potencial se fijó en -900mV (ECS). Posteriormente, se agregó a la celda de reducción la solución 0,1M de Na_2SO_4 ($\text{pH}=2$) con el objeto de generar hidrógeno y, finalmente, se registraron los cambios en la corriente anódica durante, aproximadamente, 1300 min. Las muestras expuestas al medio hidrogenado fueron caracterizadas mediante M.E.B. para evaluar el daño generado en la superficie.

2.4. Ensayo de absorción de hidrógeno

Se utilizaron muestras soldadas de 4 cm de largo, 2 cm de ancho y 5 mm de espesor, preparadas metalográficamente utilizando la técnica convencional de pulido mecánico. Se estableció el contacto eléctrico introduciendo un cable de cobre en uno de los extremos de las probetas correspondiente al área lateral más pequeña. Se colocó resina epóxica, de forma tal que solo ocupara la conexión del cable, asegurando así el contacto entre el cable y la muestra y evitando la interacción de éste con la solución de trabajo; al secar la resina, la muestra se enjuagó con abundante agua y acetona. Seguidamente, se desengrasó usando un equipo ultrasónico y sumergiéndola en Xileno durante 10 min. La solución utilizada en este caso fue 0,1M de Na_2SO_4 ($\text{pH}=2$) + 5 mM de Na_2S .

Luego, se procedió a llenar con dicha solución una celda universal de cinco entradas para, posteriormente,

colocar el electrodo de trabajo, dos contraelectrodos de platino y el electrodo de referencia. Se realizaron las conexiones y se procedió a polarizar el electrodo a un potencial de -900mV vs ECS durante tiempos de 1, 3 y 6 h, según cada ensayo, registrando los valores de corriente a través de un adquisidor de datos a una velocidad de 1 valor por minuto.

La superficie de las muestras soldadas expuestas a los diferentes tiempos de carga fueron caracterizadas mediante la técnica de MEB, haciendo énfasis en la relación de la distribución y naturaleza del daño.

2.5. Ensayo de desorción de hidrógeno

Este ensayo consistió en medir el volumen de hidrógeno desorbido en el material, después del ensayo de absorción. Para tal fin, se utilizó una bureta invertida de 2 ml y un vaso precipitado de 600 ml, conteniendo 450 ml de glicerina. Una vez culminado el ensayo de absorción de hidrógeno, se procedió a sacar la probeta de la celda electroquímica, enjuagándola con abundante agua. Esta, fue colocada en la base de la bureta, para posteriormente ser llevada hasta el fondo del vaso precipitado. El tiempo transcurrido en este proceso fue de aproximadamente 3 min. Luego que la bureta se ajustó al fondo del vaso

precipitado, se midió la altura existente entre el volumen de glicerina en el vaso y el nivel inicial de la bureta, para después realizar lecturas del volumen desplazado en la bureta cada hora, durante 24 h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del material de entrega

La caracterización del material mediante MEB mostró inclusiones ricas en aluminio, agrupadas y aisladas, además de escasas inclusiones ricas en azufre y en silicio. Las inclusiones ricas en aluminio fueron las encontradas, de forma predominante, en el material. En su mayoría, estas partículas presentaron morfologías globular o semiglobular con un tamaño promedio de $3\ \mu\text{m}$. La demás inclusiones observadas de manera aislada tienen morfologías diversas: alargadas, triangulares y cuadradas y se encuentran en tamaños inferiores a $5\ \mu\text{m}$.

La figura 1, corresponde a dos micrografías del acero, donde se aprecian algunas de las inclusiones descritas. Así mismo, de acuerdo a los microanálisis químicos puntuales por EDS, estas inclusiones pudieran

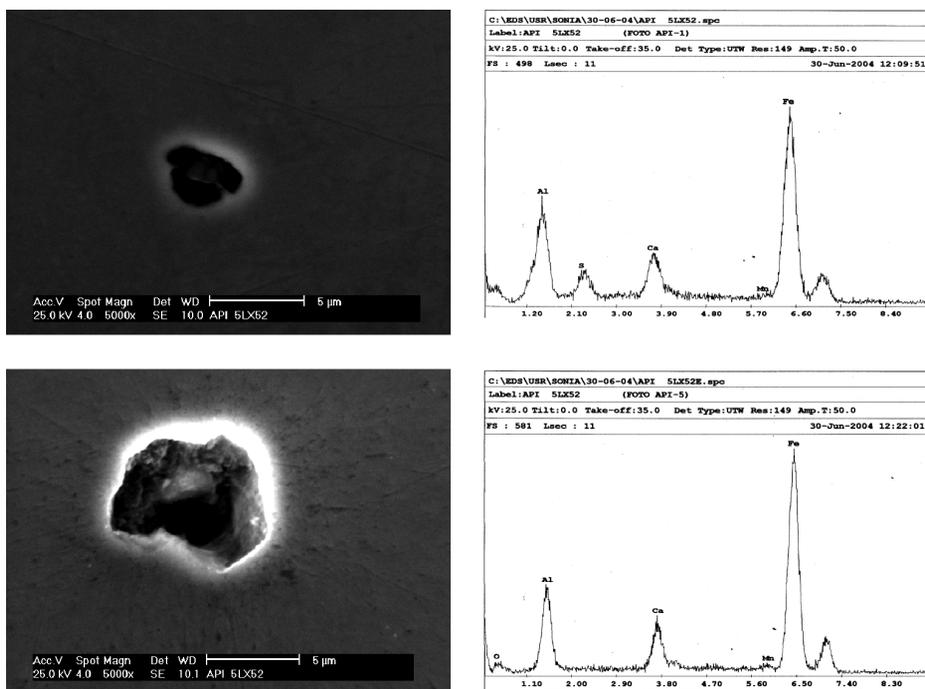


Figura 1. Micrografías por MEB del acero API 5 L X 52, en las que se aprecia las inclusiones constituidas principalmente por Al y Ca, como lo indican los espectros mostrados.

Figure 1. SEM micrographs of the API 5 L X 52 steel, in which it is possible to observe the Al and Ca inclusions, as indicated by the spectra.

corresponder a óxidos, sulfuros, aluminatos y silicatos de acuerdo a los elementos principales que las constituyen siendo, éstas, las inclusiones típicamente encontradas en aceros.

La presencia de dichas inclusiones en las muestras caracterizadas podría hacer al acero susceptible al daño por hidrógeno, manifestado ya sea como ampollas en la superficie o agrietamiento interno. Por ser los aluminatos las inclusiones presentes en mayor proporción en el material, se espera que se constituyan en los principales sitios colectores para el atrapamiento de hidrógeno.

La figura 2 corresponde a las micrografías en las que se muestra la microestructura de la zona de fusión (ZF), la zona afectada por el calor (ZAC) y el metal base (MB). En las tres zonas se aprecia una microestructura constituida por granos de ferrita y colo-

nias de perlita. La única diferencia microestructural observada en esas tres regiones es el tamaño de grano ferrítico, que es más pequeño en la zona de fusión (Fig. 2 a)) y ligeramente mayor en la zona afectada por el calor (Fig. 2 b)). Los tamaños de granos obtenidos para cada zona, calculados a través del método del Intercepto de Heyn, fueron de 4 ± 1 μm para la zona de fusión, 10 ± 1 μm para la zona afectada por el calor y 9 ± 1 μm para el metal base. Adicionalmente, es importante resaltar que la extensión de las zonas de fusión y afectada por el calor alcanzan dimensiones de aproximadamente 5 mm y 1 mm, respectivamente, valores característicos del proceso de soldadura por resistencia eléctrica empleado.

La figura 3 a), b) y c) corresponde a micrografías obtenidas por MET, de muestras de metal base, zona afectada por el calor y zona de fusión, respectivamente.

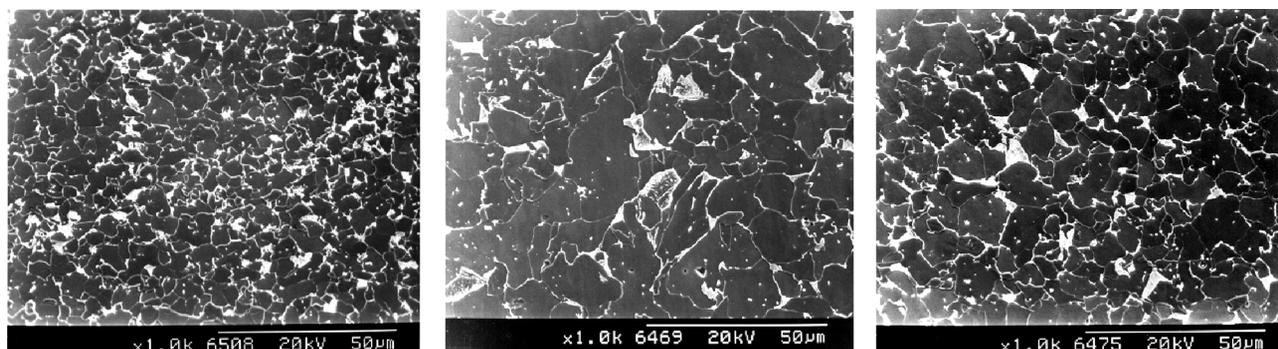


Figura 2. Micrografías por MEB del acero API 5 L X 52 mostrando la microestructura ferrítica-perlítica en: a) zona de fusión, b) zona afectada por el calor, c) metal base.

Figure 2. SEM micrographs of the API 5 L X 52 steel showing the ferrite-perlite microstructure: a) fusion zone, b) heat affected zone, c) base metal.

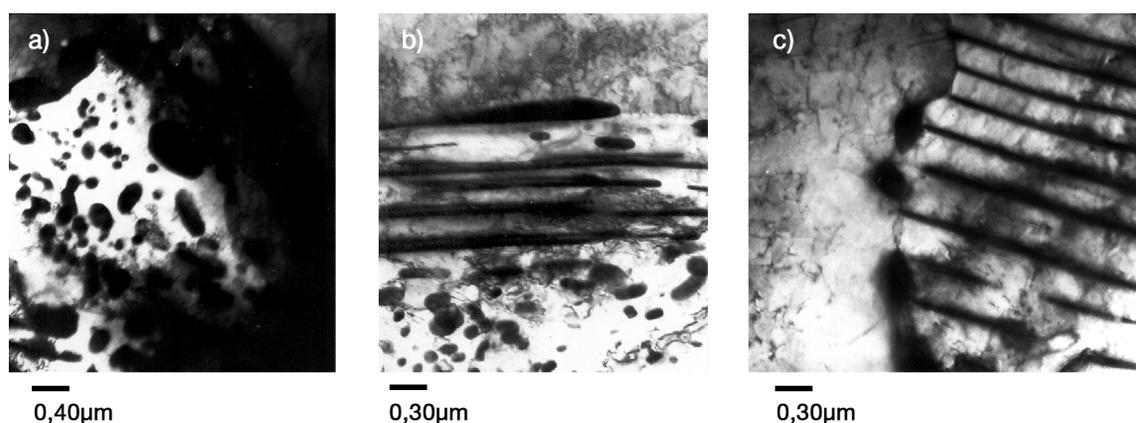


Figura 3. Micrografías por MET del acero API 5 L X 52, mostrando subgranos de ferrita y perlita: a) zona de fusión, b) zona afectada por el calor, c) metal base

Figure 3. TEM micrographs of the API 5 L X 52 steel, showing ferrite and perlite subgrains: a) fusion zone, b) heat affected zone, c) base metal.

En la figura 3 a) y b) se observan subgranos de ferrita que contienen dislocaciones, así como las diferentes morfologías de la cementita: laminar continua, laminar fragmentada y globular. Se observa una perlita ligeramente más gruesa en la zona afectada por el calor. En la zona de fusión (Fig. 3 c)) se observó una esferoidización significativa de la cementita. Las características microestructurales del metal base y del cordón de soldadura descritas anteriormente, coinciden con las obtenidas en el acero estudiado cuando se somete a un proceso de soldadura por resistencia eléctrica. Este tipo de soldadura se caracteriza por no utilizar material de aporte, por lo que la zona de fusión y la zona afectada por el calor alcanzan extensiones muy pequeñas^[16].

Mediciones de dureza realizadas en la sección longitudinal de la tubería en estudio mostraron un valor promedio de 175 ± 8 HV en la zona de fusión, mientras que en la zona afectada por el calor y el metal base se obtuvieron valores de 165 ± 6 HV y 167 ± 6 HV, respectivamente. Los valores de dureza en las tres zonas concuerdan con las variaciones microestructurales observadas en la soldadura con respecto al metal base. La mayor dureza se asocia al tamaño de grano más fino determinado en la zona de fusión (4 ± 1 mm), seguido del metal base (9 ± 1 mm) y por último la zona afectada por el calor (10 ± 1 mm).

3.2. Curvas de permeación de hidrógeno

Con la finalidad de determinar la susceptibilidad al daño por hidrógeno del acero API 5L X52 en el metal base y en el cordón de soldadura, se realizaron ensayos de permeación de hidrógeno mediante la técnica de Devanathan-Stachurski. La figura 4 muestra los resultados de estos ensayos para muestras de 1 mm de espesor, en solución 0,1M Na_2SO_4 . Se observa, para tiempos cortos, un incremento acelerado de los valores de densidad de corriente hasta alcanzar un valor máximo, el cual va disminuyendo hasta, finalmente, mantenerse en un valor estacionario. El comportamiento típico de una curva de permeación, es un incremento del flujo de permeación de hidrógeno, inicialmente desde cero, lo que se ha denominado un estado transitorio, para posteriormente aproximarse asintóticamente a un valor constante con el tiempo ó estado estacionario^[17]. Sin embargo, en el acero estudiado las curvas de permeación de hidrógeno obtenidas presentaron una disminución del flujo después de alcanzar el pico de flujo máximo para, luego, llegar al estado estacionario, lo cual también ha sido evidenciado en otras investigaciones^[18 y 19]. Este comportamiento podría estar relacionado entre otros factores^[20 y 21], con la saturación de trampas y la for-

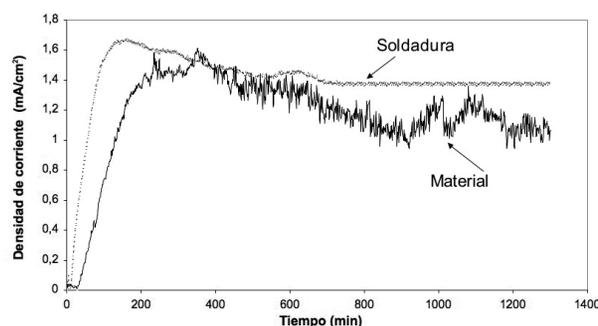


Figura 4. Curvas de permeación de hidrógeno del acero API 5 L X 52 correspondientes al metal base y al cordón de soldadura (zona de fusión y zona afectada por el calor) en solución de Na_2SO_4 0,1 M.

Figure 4. Hydrogen permeation curves of the API 5 L X 52 steel corresponding to the base metal and to the welded area (fusion zone and heat affected zone) in 0.1 M Na_2SO_4 .

mación de ampollas, conduciendo a que el flujo de hidrógeno se incremente hasta un valor máximo para luego disminuir y mantenerse en un estado estacionario, gobernado por la solubilidad y difusividad del hidrógeno en la red.

Al comparar las curvas de la figura 4, se observa que la densidad de corriente del metal base alcanza un máximo de $1,45 \text{ mA/cm}^2$, ligeramente menor al valor alcanzado en la soldadura de $1,67 \text{ mA/cm}^2$. Las diferencias observadas en las curvas de permeación de hidrógeno pueden atribuirse, fundamentalmente, al fenómeno de atrapamiento de hidrógeno en sitios colectores potenciales. El fenómeno de atrapamiento depende principalmente de la naturaleza de las trampas y la densidad de las mismas.

La difusión de los átomos de hidrógeno en aceros ocurre, principalmente, a través de sitios intersticiales, siendo los sitios tetraédricos los que se ocupan a bajas temperaturas^[16]. Sin embargo, es bien sabido que todos los materiales contienen imperfecciones que tienen un efecto profundo sobre el comportamiento de los mismos. Factores internos o metalúrgicos del material tales como partículas de segunda fase, dislocaciones, límites de grano, microporos e intercaras, representan los principales sitios atrapadores de hidrógeno en aceros^[3, 16 y 22-24].

Los principales sitios colectores de hidrógeno que pudieran estar involucrados en el proceso de difusión, tanto en la muestra de acero API 5L X52 soldada como en la muestra de metal base, están constituidos por: sitios intersticiales, bordes de grano, intercaras ferrita/cementita, inclusiones y dislocaciones.

Estos sitios colectores, excepto las intercaras ferrita/cementita y las inclusiones, son de naturaleza reversible, es decir, pueden liberar hidrógeno una vez que la actividad externa del hidrógeno disminuya. Las trampas reversibles, podrían actuar como sumideros de átomos de hidrógeno incrementando el tiempo de permanencia en la red ó podrían actuar como fuentes de hidrógeno liberando parte de éste, incrementando el flujo átomos difundidos, mientras que las trampas irreversibles (intercaras ferritas/cementitas y las inclusiones) sólo pueden actuar como sumideros, pues no pueden liberar el hidrógeno sino a altas temperaturas (600 °C) [3 y 25].

La principal diferencia microestructural observada entre la zona soldada respecto al metal base en cuanto a defectos se refiere, es una mayor densidad de bordes de granos en la zona de fusión, al ser el tamaño de grano en esta región menor que el del metal base. Esto, pudiera influir en una mayor cantidad de hidrógeno absorbido, lo que pudiera explicar las diferencias, aunque no muy marcadas, entre las densidades de corriente máximas determinadas en las zonas de fusión y el metal base.

Los valores de los coeficientes de difusión correspondientes a cada muestra se obtuvieron a partir de las curvas de la figura 4 y se determinaron mediante el

método Time Lag, Fourier y Laplace (intercepto y pendiente). La tabla II muestra estos coeficientes para cada muestra en estudio. Se aprecia que los coeficientes de difusión de hidrógeno calculados por diferentes métodos resultaron similares, tanto en la muestra soldada, como en el metal base. Esto, se debe a que en ambos casos los coeficientes de difusión se calcularon considerando el estado estacionario que, como se puede corroborar en la figura 4, tiende aproximadamente a un mismo valor para ambos casos.

3.3. Análisis de superficie en la zona catódica

En las figuras 5 y 6 se aprecia la superficie correspondiente a las muestras ensayadas mediante la técnica de Devanathan Stachurski en solución 0,1M Na₂SO₄ del acero API 5L X52 soldado y sin soldar. En ambos casos, se observa daño superficial evidenciado por la presencia de ampollas.

Para que exista ampollamiento en la superficie se requiere, además de la presencia de defectos donde los esfuerzos residuales y cohesivos varíen, una concentración crítica de hidrógeno atrapado en este defecto [3, 22 y 23]. El inicio de una ampolla se produce

Tabla II. Coeficientes de difusión de hidrógeno (cm²/s)

Table II. Hydrogen diffusivity coefficients (cm²/s)

Muestra	Time Lag	Fourier	Laplace Intercepto	Laplace Pendiente
Metal soldado	5,7E-07	9,13E-07	1,15E-06	8,29E-07
Metal base	8,40E-07	1,01E-06	1,09E-06	1,93E-06

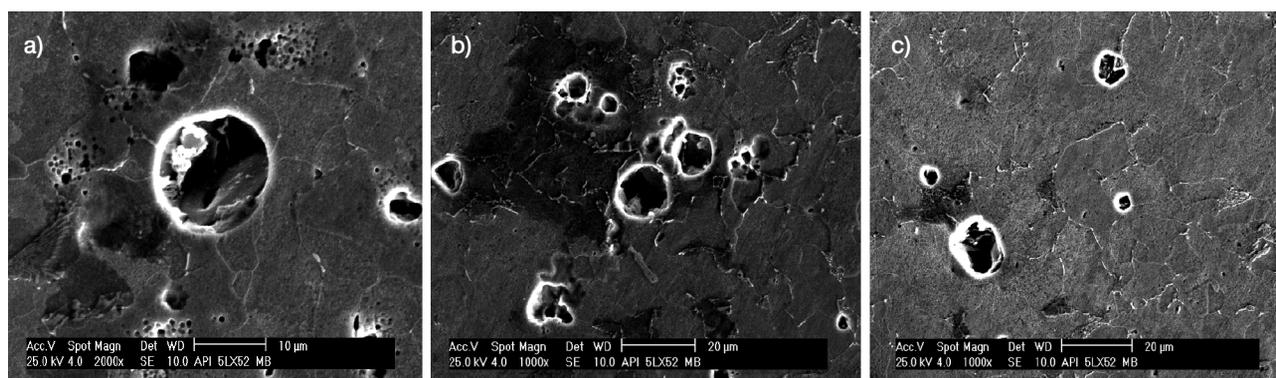


Figura 5. Micrografías por MEB del acero API 5 L X 52, correspondientes al metal base luego del ensayo de permeación de hidrógeno en Na₂SO₄ 0,1 M. Nótese las ampollas en la superficie.

Figure 5. SEM micrographs of the API 5 L X 52 steel, corresponding to the base metal after the hydrogen permeation test in 0.1 M Na₂SO₄. Several blisters are clearly seen.

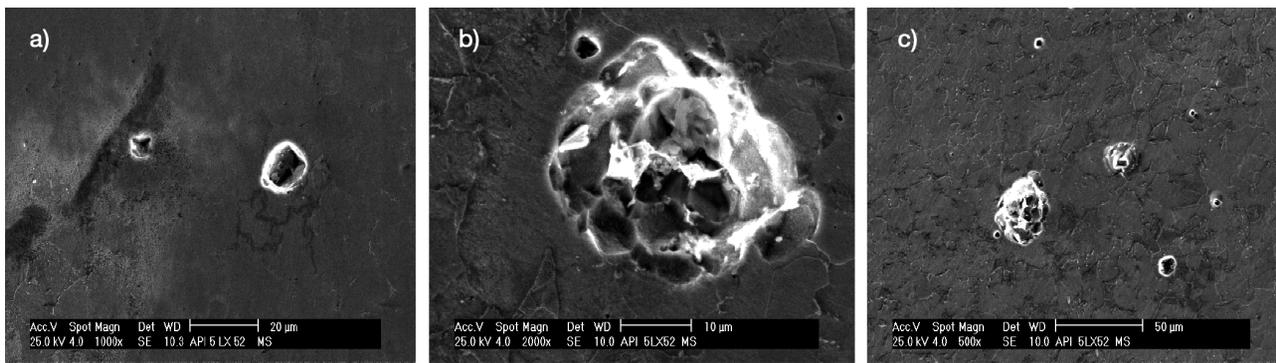


Figura 6. Micrografías por MEB del acero API 5 L X 52, correspondientes al cordón de soldadura (zona de fusión y zona afectada por el calor) luego del ensayo de permeación de hidrógeno. Nótese las ampollas en la superficie.

Figure 6. SEM micrographs of the API 5 L X 52 steel, corresponding to the welded area (fusion zone and heat affected zone) after the hydrogen permeation test. Several blisters are clearly seen.

debido a la presión interna que se ejerce por la formación de hidrógeno molecular.

Las micrografías de la figura 5 muestran una distribución de ampollas al azar en el metal base, con diferentes tamaños y morfologías, predominando las ampollas con morfología globular. La figura 6, al igual que en la figura anterior, muestra una distribución de ampollas al azar a lo largo de toda la superficie del material soldado. Al comparar las figuras 5 y 6 se observa que el daño representado en forma de ampollas resultó similar, lo cual es consistente con las pocas diferencias microestructurales observadas en ambas muestras.

3.4. Ensayos de desorción de hidrógeno

Con la finalidad de cuantificar el volumen de hidrógeno desorbido a condiciones normales de temperatura y presión (TPN) en el material estudiado, se utilizó el método de la glicerina. El volumen de hidrógeno difusible expresado en ml/100 g de material es igual al volumen de glicerina desplazado en el cilindro graduado o la bureta.

La figura 7 muestra el número de moles desorbidos a condiciones normales de temperatura y presión, para muestras ensayadas durante 1, 3 y 6 h de carga en solución 0,1 M de Na₂SO₄ (pH=2) + 5 milimolar de Na₂S. Las curvas de la figura 7, para distintos tiempos de carga, muestran una etapa inicial caracterizada por una desorción de hidrógeno rápida, seguida por una etapa más lenta en la que el hidrógeno desorbido tiende a estabilizarse. Este comportamiento podría ajustarse a la siguiente ecuación:

$$m = K\sqrt{t} \quad (1)$$

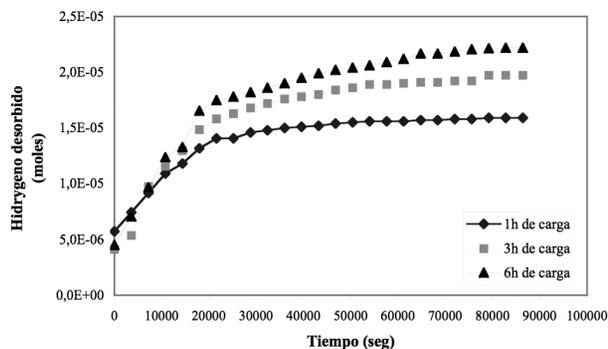


Figura 7. Variación de la cantidad de hidrógeno desorbido en función del tiempo de muestras del cordón de soldadura (zona de fusión y zona afectada por el calor) para diferentes tiempos de carga en 0,1 M Na₂SO₄ + 5 mM de Na₂S

Figure 7. Variation of the desorbed hydrogen amount as a function of time of the welded area (fusion zone and heat affected zone) for different charging times in 0.1 M Na₂SO₄ + 5 mM Na₂S.

donde, m = moles de hidrógeno desorbido en condiciones normales de temperatura y presión (moles), K = pendiente de la curva (moles/s^{0.5}) y t = tiempo de desorción (s).

Este tipo de comportamiento sugiere que el proceso de desorción de hidrógeno corresponde a un proceso difusional derivado de la segunda Ley de Fick, dependiente, tanto del gradiente de concentración de hidrógeno entre la superficie del material y el electrolito como de la densidad y naturaleza de las trampas. La fuerza impulsora para la difusión de hidrógeno en el acero se debe, fundamentalmente, a un gradiente de

concentración de hidrógeno, un estado de esfuerzos no uniforme o una combinación de ambos^[6 y 26]. Sin embargo, el hidrógeno que entra en la red cristalina no difunde libremente a través de los sitios intersticiales, existen defectos microestructurales que distorsionan la red metálica y que actúan como sitios atrapadores de hidrógeno^[23].

La desorción de hidrógeno ocurre cuando la red cristalina se encuentra sobresaturada de hidrógeno que difunde a su interior, por lo que se requiere que el hidrógeno difunda fuera del metal para que el sistema se mantenga en equilibrio termodinámico. Sin embargo, no todo el hidrógeno que penetra el material difunde fuera de éste; el hidrógeno puede precipitar en forma de hidrógeno molecular en defectos de la red tales como dislocaciones, porosidades, inclusiones, bordes de grano y bandas orientadas producidas durante la laminación. Es de hacer notar, que en los tres casos estudiados, la tendencia a estabilizarse ocurre, aproximadamente, a los 18.000 s del tiempo de inicio de desorción, lo cual puede deberse a la relación que existe entre la desorción de hidrógeno y la difusión de éste en el material estudiado. Considerando que el coeficiente de difusión es característico de cada material, la rápida velocidad de desorción observada para tiempos cortos, puede tener su origen en la alta diferencia de concentraciones de hidrógeno dentro del material, la cual disminuye a medida que transcurre el tiempo hasta llegar a tener valores similares. Para tiempos superiores a los 18.000 s se observa que las curvas de evolución de hidrógeno para 1, 3 y 6 h de carga, tienden a estabilizarse a distintos valores de moles de hidrógeno desorbido. La cantidad final de moles de hidrógeno desorbidos en glicerina, después de 24 h de ensayo, fue ligeramente superior en el caso de la muestra cargada durante 6 h, seguida por la muestra cargada durante 3 h y, finalmente, por la muestra cargada durante 1 h. Esto, es consecuente con el hecho de que al aumentar el tiempo de carga existe una mayor cantidad de hidrógeno reducido en la superficie del material, favoreciendo el paso de un mayor número de átomos de hidrógeno a la red cristalina y proporcionando un incremento de la cantidad de hidrógeno disponible para difundir fuera de la red.

Por último, se determinaron los valores de dureza Vickers (HV) en la sección longitudinal de la tubería para los tres tiempos de carga ensayados. La tabla III muestra los resultados obtenidos correspondientes al promedio de tres lecturas realizadas sobre cada muestra. Las tres zonas evaluadas, en general, presentan muy pocas variaciones de dureza, siendo la zona de fusión la que presentó una dureza ligeramente mayor con respecto a la zona afectada por el calor y al metal base, lo cual pudiera estar asociado al menor tamaño de grano presentado en esta zona más que a su tendencia a la fragilización. Por otra parte, la dureza de las muestras cargadas a los diferentes tiempos presentó valores ligeramente mayores con respecto a aquellos de las muestras sin cargar, sin embargo, no se observaron variaciones significativas para los tiempos de carga seleccionados. Esto, pudiera indicar que a 1h de carga, se asocia un ligero endurecimiento inducido por el hidrógeno, lo cual haría más susceptible al daño por hidrógeno que las muestras sin cargar.

J. C. Turn *et al.*^[27] señalan que ha sido una práctica común considerar que los aceros con durezas menores de 22 HRC (247 HV) exhiben un comportamiento aceptable en ambientes agrios. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos en sus investigaciones, consideran que se debe tener cierta precaución con este punto de vista, puesto que la falla parece estar principalmente asociada a la severidad del ambiente y esfuerzo aplicado y no a las propiedades tensiles (o dureza) en los aceros. En el presente caso, el acero estudiado, aun cargado a diferentes tiempos, tiene valores de dureza menores que 22 HRC (247 HV) y resultó ser susceptible al daño por hidrógeno después de 1 h de carga.

3.5. Análisis de superficie de las muestras que presentaron daño por hidrógeno

En la figura 8 a), b) y c) se muestra el aspecto de la superficie de un acero API 5L X52 soldado, después de ser cargado durante tiempos de 1, 3 y 6 h, respectivamente,

Tabla III. Valores de dureza (D_v) para muestras soldadas cargadas durante diferentes tiempos

Table III. Hardness values (D_v) for the welded samples charged at different times

D_v	Zona de fusión	Zona afectada por el calor	Metal base
1 h de carga	182±8	167±6	175±6
3 h de carga	185±7	175±6	185±6
6 h de carga	188±8	185±6	190±6

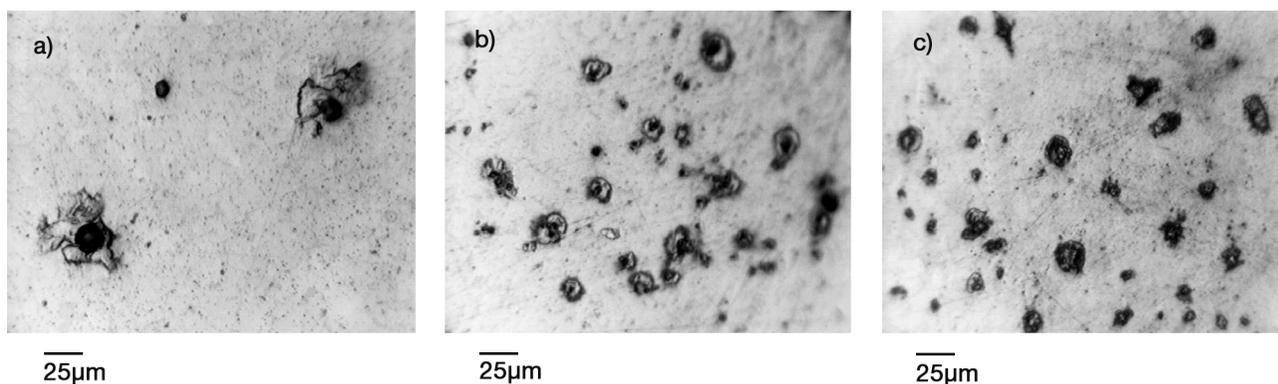


Figura 8. Micrografías por MO del acero API 5L X52, correspondientes al cordón de soldadura luego de haber sido polarizadas a -900 mV (ECS) durante 1h (a), 3h (b) y 6h (c) en $0,1$ M Na_2SO_4 + 5 mM de Na_2S .

Figure 8. Optical micrographs of the API 5L X52 steel, corresponding to the welded area after being polarized at -900 mV(SCE) during 1h (a), 3h (b) y 6h (c) in 0.1 M Na_2SO_4 + 5 mM Na_2S .

a un potencial catódico de -900 mV vs ECS, en solución $0,1$ M de Na_2SO_4 ($\text{pH}=2$) + 5 mM de Na_2S . Las muestras ensayadas bajo estas condiciones presentan daños superficiales representados en su mayoría por inclusiones atacadas, daño del material en las zonas adyacentes a la inclusión y ampollamiento.

En la figura 8 a) se observa daño superficial para una muestra del acero en estudio, cargada catódicamente durante 1 h. Se aprecian inclusiones de morfología globular con daño del material en la zona adyacente a la inclusión. La figura 8 b) muestra la superficie del acero para una muestra cargada durante 3 h, se observa al igual que el caso anterior, la presencia de inclusiones de morfología globular rodeada de una matriz con daño localizado en mayor proporción que el observado para las muestras cargadas durante 1 h.

La figura 8 c) muestra la superficie del acero en estudio ensayado durante 6 h, se aprecia la presencia de ampollas de diferentes tamaños con morfología alargada y redondeada, distribuidas de manera uniforme a lo largo de la superficie y con orientación al azar, lo cual es consecuente con una mayor acumulación de hidrógeno en el material.

En resumen, el daño en las muestras ensayadas se caracterizó por la presencia de ampollas asociadas a las inclusiones y por la desintegración parcial de algunas inclusiones. Las ampollas se forman como resultado de la recombinación de hidrógeno atómico absorbido por el material a hidrógeno molecular en los defectos^[28-30]. Algunas de las inclusiones de óxidos son no deformables, actúan como intensificadores de tensiones y además inducen a la deformación plástica localizada alrededor de la interfaz matriz/inclusión^[31]. Los átomos de hidrógeno se depositan en estas zonas para formar hidrógeno gas de alta presión

(hasta 10^5 atm), constituyéndose en la fuerza motriz para la formación de ampollas y su posterior agrietamiento al alcanzar una presión crítica^[32].

La figura 9 contiene micrografías obtenidas por MEB de una muestra soldada y cargada con hidrógeno durante 6h. En la figura 9 a) es posible observar la disolución parcial tanto de la inclusión como de la matriz adyacente. El microanálisis químico por EDS indicó la presencia de una partícula rica en aluminio que podría corresponder a un aluminato. En la figura 9b se muestra la presencia de ampollas en la superficie. Posiblemente, las partículas ricas en aluminio ejercen gran influencia en el fenómeno de ampollamiento, aun cuando poseen una morfología globular. Se ha demostrado que partículas con morfología laminar incrementan la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno; sin embargo, no se puede obviar el efecto producido por las inclusiones globulares.

La susceptibilidad al daño por hidrógeno en las inclusiones podría ser explicada por la naturaleza activa, parcialmente activa o noble, que puede tener una inclusión cuando es expuesta a un medio ácido. De esta manera, si la inclusión es activa esta sería menos resistente que la matriz tendiendo a disolverse, dejando, posiblemente, una cavidad en la superficie del metal. Si la inclusión es noble, ésta será más resistente que la matriz, favoreciéndose un ataque acelerado en las zonas adyacentes a la inclusión.

Investigaciones anteriores^[15] señalan que, bajo condiciones de carga catódica, es posible observar la disolución parcial de inclusiones de MnS y observaron una tendencia considerable al atrapamiento de hidrógeno en inclusiones con un alto contenido de hierro y azufre. El atrapamiento fue observado tanto en la intercara matriz/inclusión como en el volumen de

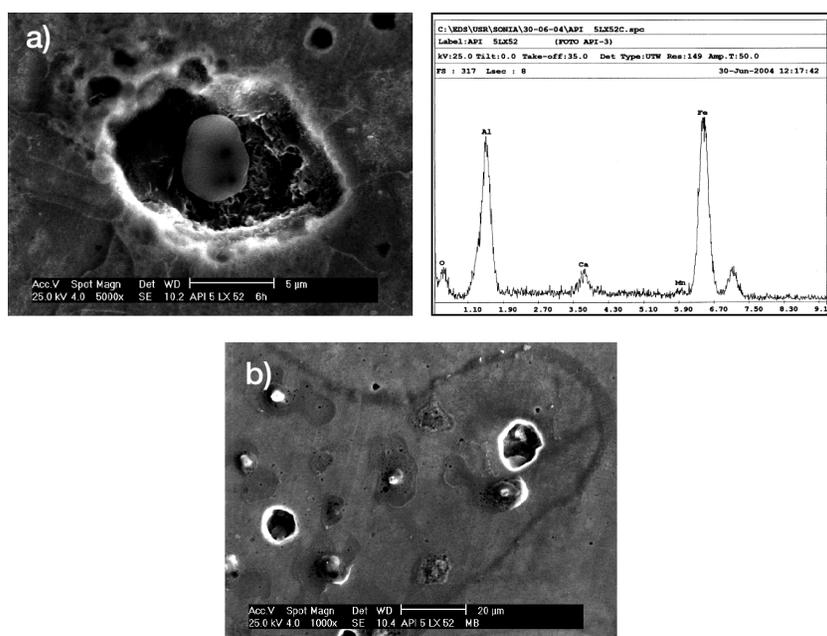


Figura 9. Micrografías por MEB del acero API 5L X52, correspondientes al cordón de soldadura luego de 6h de carga en 0,1M Na_2SO_4 + 5 mM de Na_2S . a) Disolución de la matriz alrededor de una inclusión rica en aluminio, b) Ampollas en la superficie

Figure 9. SEM micrographs of the API 5L X52 steel, corresponding to the welded area after 6h of charging in 0.1M Na_2SO_4 + 5 mM Na_2S . a) Matrix dissolution of an aluminum rich inclusion, b) Blisters on the surface.

las mismas. Así mismo, encontraron hidrógeno atrapado en inclusiones ricas en silicio y partículas de óxido de aluminio. En el caso particular de este estudio, puesto que las muestras se ensayaron en presencia de Na_2S , es posible que haya existido la disolución parcial de partículas de segundas fases tales como aluminatos.

4. CONCLUSIONES

El coeficiente de difusión de hidrógeno en muestras soldadas ($5,7\text{E}-07 \text{ cm}^2/\text{s}$) resultó similar al coeficiente de difusión de hidrógeno determinado en muestras de metal base del mismo acero ($8,40\text{E}-07 \text{ cm}^2/\text{s}$).

La susceptibilidad al daño por hidrógeno fue similar tanto en el metal base como en el cordón de soldadura. Este comportamiento se vincula a la microestructura homogénea, constituida por perlita y ferrita, que presentan ambos, aun cuando existen diferencias en el tamaño de grano. El volumen de hidrógeno absorbido en muestras soldadas aumenta a medida que aumenta el tiempo de ensayo ocasionando un incremento en el daño por hidrógeno. Las interfaces inclusión/matriz parecen ser los sitios potenciales para la precipitación de hidrógeno molecular y

posterior formación de ampollas, siendo las inclusiones de aluminio los sitios preferenciales para la acumulación de hidrógeno, por ser éstas el tipo de inclusión predominante.

El daño ocasionado por hidrógeno en las muestras evaluadas se manifestó principalmente en forma de ampollas, inclusiones parcialmente disueltas y/o ataque de la matriz en la zona adyacente a la inclusión.

REFERENCIAS

- [1] H. DUARTE, D. SEE, B. POPOV Y R. WHITE, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2.313-2.317.
- [2] H. BAETHMANN, M. GRAEF, B. HOH Y R. POEPPERLING, *Corrosion* 203 (1984) 202-230.
- [3] L. COUDREUSE Y J. CHARLES, *Corros. Sci.* 27 (1987) 1.169-1.181.
- [4] R. RÉQUIZ, N. VERA, Y S. CAMERO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 30-38.
- [5] J. A. CARREÑO, I. URIBE Y J.C. CARRILLO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Ext. (2003) 182-187.
- [6] E. GIRALDO Y C. CHAVES, Departamento de Ingeniería mecánica, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2002 pp. 59-64.

- [7] M.F. DE ROMERO, Z. DUQUE, O. T. DE RINCÓN, O. PÉREZ E I. ARAUJO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Ext. (2003) 213-218.
- [8] Y. YOSHINO, *Corrosion* 39 (1983) 435-443.
- [9] J. C. CHARBONNIER, H. MARGOT-MARETTE, F. MOUSSY, D. BRIDOUX Y C. PERDRIX, *Corrosion* 293 (1987) 1-15.
- [10] M. F. J. GALIS Y G. C. GUNTZ, *Corrosion* 195 (1988) 1-17.
- [11] D. RYDRE Y T. GRUNDY, *The American Society for Metals* (1982) 272-274.
- [12] T. KANEKO, Y. OKADA Y A. IKEDA, *Corrosion* 292 (1987) 1-9.
- [13] M. I. LUPPO Y J. OVEJERO-GARCÍA, *Corros. Sci.* 32-10 (1991) 1.125-1.136.
- [14] W. C. LUU Y J. K. WU, *Corros. Sci.* 38-2 (1996) 239-245.
- [15] G. P. ECHANIZ, T. E. PÉREZ, C. PAMPILLO, R. C. NEWMAN, R. P. M. PROCTER Y G.W. LORIMER, *Corrosion* 50 (1997) 1-19.
- [16] F. IACOVIELLO, J. GALLAND Y M. HABASHI, *Corros. Sci.* 40-8 (1998) 1.281-1.293.
- [17] B. G. POUND, *Electrochemical techniques to study Hydrogen Ingress in Metals*, Eds. O'M Bockris et al., Plenum Press, New York, 1993, pp. 63-133.
- [18] TURNBULL, M. SAENZ DE SANTA MARÍA Y N. D. THOMAS, *Corros. Sci.* 29 (1989) 89-104.
- [19] J. VERA, R. CASE Y A. CASTRO, *Corrosion* 97(1997) paper 47.
- [20] (ASTM G148-97): *Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation and transport in materials by an electrochemical technique* (1997)1-9.
- [21] J. FLIS, T. ZKROCYMSKI, V. KLESHNYAL, T. KOBIELA Y R. DUS, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3.989-3.997.
- [22] M. LOUTHAN, *The effect of hydrogen on metals*. Process Industries Corrosion, NACE, USA, 1975 pp. 126-133.
- [23] S. CAMERO, A. L. RIVAS, R. RÉQUIZ Y H. D'ARMAS, *Proc. 16th Int. Corrosion Cong.* Beijing, China, 2005, pp. 10-17.
- [24] M. STRATMANN, *Encycl. Electrochem. Corros. Oxide Flms*, 4 (2003) 108-145.
- [25] G. ANANTA, *Mater. Sci.* 26 (2003) 435-439.
- [26] A. IKEDA Y M. KOWAYA, *H₂S Corrosion in oil and gas production: a compilation of classic papers*. NACE (1987) 205-212.
- [27] C. TURN, JR., B. E. WILDE Y C. A. TROIANOS, *Corrosion* 39 (1983) 384-370.
- [28] M. GARET, A. BRASS Y F. GUTIERRES, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1.073-1.086.
- [29] IKEDA, Y. MORITA, F. TERASAKI Y M. TAKEYAMA, 2nd. *Int. Cong. Hydrogen in Metals*, Paris, 1977, pp. 4-7.
- [30] M. IINO. *Metall. Trans.* 9A (1978) 1.581-1.590.
- [31] I. MAROEF, D. L. OLSON, M. EBERHART Y G. R. EDWARDS, *Int. Mater. Rev.* 47 (2002) 191-223.
- [32] B. E. WILDE, C. D. KIM AND E. H. PHELPS, *Corrosion* 36 (1980) 625-632.