



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TERMICO EN
LA RESISTENCIA A LA CORROSION AMARGA DE
ACEROS PARA CONDUCCION DE HIDROCARBU-
ROS.

T E S I S

Que para obtener el Grado de
MAESTRIA EN METALURGIA
p r e s e n t a

JORGE AMADOR DEL PRADO

Asesor: Dr. Enrique Martínez Martínez



México, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

El estudio de la influencia que tienen los tratamientos térmicos en un acero (4140 AISI) sometido a tensión en un medio amargo (H_2S), reveló que las pruebas de corrosión bajo esfuerzo por el método de deformación constante a una velocidad de 5.78×10^{-7} pi/g/seg no determinó de manera clara que tratamiento térmico era más susceptible a agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. En cambio las pruebas por pérdida de peso y las electroquímicas sí logran establecer una diferenciación en la resistencia a la corrosión, obteniéndose que para, los tratamientos de temple con revenidos a 500 y 700°C se mejora la resistencia a la corrosión en medio amargo, ya que existe la precipitación de finos carburos de Molibdeno y Cromo a dichas temperaturas.

ABSTRACT

The study of influence that heat treatments have on steel submitted to tension in H₂S revealed that the tests of corrosion under effort using the method of constant deformation at a speed of 5.78×10^{-7} in/s did not clearly determine that heat treatment was more susceptible to cracking by Stress Corrosion Cracking. On the other hand, the weight loss and electrochemical tests did manage to establish a difference in the resistance to corrosion, with the result that in the Quenching and Tempered treatments at 500 and 700°C resistance to corrosion in H₂S is improved due to the precipitation of carbides of Molibdeno and Cromo at those temperatures.

INDICE

	Pag.
1. INTRODUCCION	1
2. GENERALIDADES	4
2.1 Corrosión Bajo Esfuerzo en H ₂ S	13
2.2 Factores Metalúrgicos	14
2.2.1 Composición Química	15
2.2.2 Tratamientos Térmicos	19
2.2.3 Trabajo Mecánico	26
2.3 Efectos del Medio Ambiente	28
2.4 Pruebas de Corrosión Bajo Esfuerzo	34
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	60
5. DISCUSION DE RESULTADOS	63
6. CONCLUSIONES	70
ANEXOS	71
ANEXO I	72
ANEXO II	75
ANEXO III	81
ANEXO IV	83
ANEXO V	87
7. BIBLIOGRAFIA	93

1. INTRODUCCION

Uno de los mayores problemas que encara la Industria del petróleo es la corrosión bajo esfuerzo, (Stress Corrosion Cracking, SCC) de los materiales utilizados para tuberías de transporte de hidrocarburos principalmente las que contienen H_2S (ambiente amargo).

El estudio del agrietamiento bajo tensión en sulfuros (SCC), comienza después de que el fenómeno fué detectado por la industria del petróleo a finales de 1940, donde numerosas tuberías fallaron en los pozos de gas amargo en el oeste de Canadá.⁽¹⁾

Los metales expuestos en medios petroleros conteniendo H_2S han sufrido problemas de fallas por más de 35 años y se ha demostrado que aún a concentraciones extremadamente bajas de H_2S ocurren fallas por SCC. Mientras tanto ningún mecanismo de SCC ha sido definido, en general se acepta que el agrietamiento no ocurre en la superficie a menos que exceda el esfuerzo de tensión de algún valor crítico.

En una revisión de las fallas de servicio de la industria química en Alemania como en los Estados Unidos, en el periodo 1968-1972 (fig. 1), se puede observar que los problemas de corrosión y SCC son similares en el mundo de la industria química. ⁽²⁾

En México, no existen estadísticas que muestren las fallas por SCC en la industria química, pero se puede suponer que las fallas por SCC deben andar entre el 20 y 25% del total de fallas por corrosión. ⁽³⁾

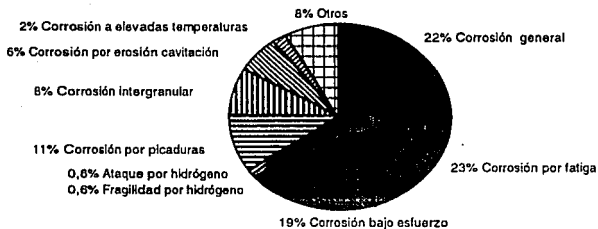
La corrosión bajo tensión es una de las formas más insidiosas de

ataque localizado conocidas, por lo que se han realizado numerosas investigaciones, siendo el tema del que se han hecho más publicaciones en el campo de la corrosión. Sin embargo aún se desconocen muchas cosas y hasta la fecha no existen medios seguros para su predicción.

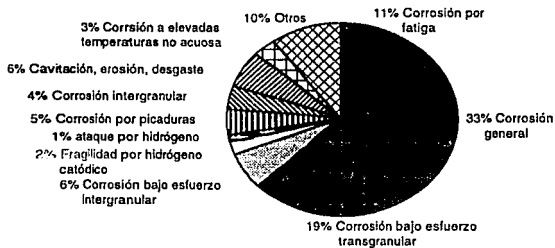
En el presente trabajo se busca estudiar el efecto que tienen algunos tratamientos térmicos como son el Normalizado, Recocido y el Temple-Revenido en la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo en medio amargo (H_2S) de un acero 4140 A.I.S.I.

Para evaluar la susceptibilidad a corrosión bajo esfuerzo se utilizará la prueba de deformación constante (sistema C.E.R.T.) a una velocidad de deformación de 5.78×10^{-7} pig/seg.

También se realizará la caracterización mecánica y el estudio electroquímico del acero 4140 para cada tratamiento térmico. Así mismo se hará la prueba de pérdida de peso con el fin de evaluar la velocidad de corrosión promedio y compararla contra la velocidad de corrosión instantánea determinada por los métodos electroquímicos, y así ver la influencia que tienen las estructuras obtenidas para cada tratamiento térmico al ser expuestas al medio corrosivo (sin someterse a esfuerzos de tensión).



Estadísticas de fallas por corrosión en gran parte de la Industria Química en 1968-1971 (Estados Unidos)



Estadísticas de fallas por corrosión de la Industria Química 1968-1972 (Alemania)

**Figura 1
Estadísticas de fallas por corrosión en la Industria Química**

2. GENERALIDADES

Un metal sometido simultáneamente a la acción de esfuerzos mecánicos y a una acción corrosiva puede presentar el fenómeno llamado corrosión bajo esfuerzo.

La figura 2.1 sugiere la influencia relativa de las fuerzas motrices; la electroquímica y la mecánica en el proceso de SCC, en la figura 2.1 se indica como al inicio el esfuerzo es casi despreciable y entra a ser dominante cuando el agrietamiento subcrítico avanza.

La acción del medio corrosivo siempre se ve involucrado siendo dominante solamente al inicio del proceso, en la figura también se puede apreciar las fases del SCC donde la primera fase es el periodo de incubación en el cual una picadura o una etapa de deslizamiento se forma y se inicia una grieta. La segunda fase es un estado de transición o crecimiento de la grieta subcrítica, en el cual la grieta se propaga bajo la acción conjunta del esfuerzo y el medio ambiente. Asumiendo que el esfuerzo es mantenido suficientemente a un nivel alto, la tercera fase es la fractura rápida cuando la grieta alcanza un tamaño crítico.

La corrosión bajo tensión se da en ciertos medios que suelen ser típicos para cada material metálico (tabla 2.1). (4,5)

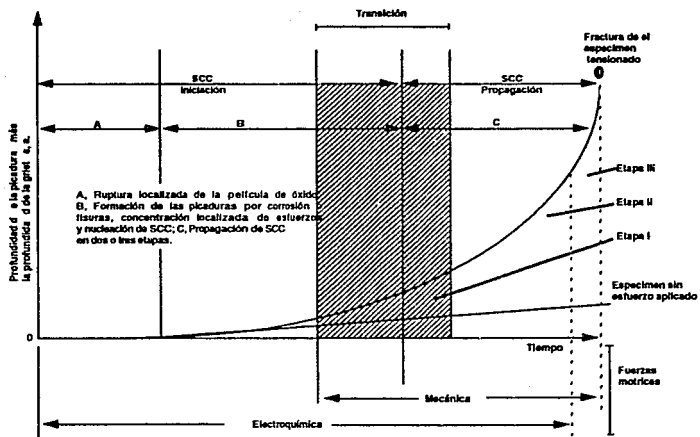


Fig. 2.1 La relativa influencia de factores electroquímicos y mecánicos en la corrosión y el daño de un material susceptible a SCC. El área sombreada representa la transición de la fuerza motriz dominada por factores electroquímicos a la dominada principalmente por factores mecánicos. La separación precisa en las etapas de iniciación y propagación son experimentalmente difíciles de distinguir. La atmósfera de hidrógeno atómico puede estar también involucrado en esta región de transición.

Tabla 2.1

Algunos medios y aleaciones donde se puede presentar corrosión bajo esfuerzo.

<u>ALEACION</u>	<u>MEDIO CORROSIVO</u>
<u>Al-4% Cu.</u>	<u>Agua de Mar</u>
<u>Al - Mg - Zn</u>	<u>Agua de Mar</u>
<u>Latones 70% Cu - 30% Zn</u>	<u>Soluciones y vapores amoniacales a temperatura ambiente.</u>
<u>Aceros Inoxidables austéniticos</u>	<u>Soluciones de HCl a Temperatura Ambiente</u>
<u>Aleaciones de Titanio.</u>	<u>En N₂O₄ líquido; en CCl₄; en Metanol o en HCl concentrado.</u>
<u>Aceros de alto límite elástico</u>	<u>Soluciones de NaCl, atmósferas salinas o industriales y H₂SO₄</u>
<u>Aceros al carbón</u>	<u>Soluciones alcalinas, nitratos, amoniaco líquido anhidro, soluciones de cloruro férrico, mezclas de cloruro magnésico y fluoruro sódico, ácido sulfhídrico, etc.</u>

Tabla 2.1

Algunos medios y aleaciones donde se puede presentar corrosión bajo esfuerzo.

<u>ALEACION</u>	<u>MEDIO CORROSIVO</u>
<u>Al -4% Cu.</u>	<u>Agua de Mar</u>
<u>Al - Mg - Zn</u>	<u>Agua de Mar</u>
Latones 70% Cu - 30% Zn	Soluciones y vapores amoniacales a temperatura ambiente.
<hr/>	<hr/>
Aceros inoxidables austéniticos	Soluciones de HCl a Temperatura Ambiente
Aleaciones de Titanio.	En N_2O_4 líquido; en CCl_4 ; en Metanol o en HCl concentrado.
<hr/>	<hr/>
Aceros de alto límite elástico	Soluciones de NaCl, atmósferas salinas o industriales y H_2SO_4
<hr/>	<hr/>
Aceros al carbón	Soluciones alcalinas, nitratos, amoníaco líquido anhidro, soluciones de cloruro férrico, mezclas de cloruro magnésico y fluoruro sódico, ácido sulfhídrico, etc.
<hr/>	<hr/>

La corrosión bajo tensión aparece en general en metales cubiertos por una película pasivante. Cuando se aplica una deformación mecánica, las dislocaciones comienzan a propagarse y al llegar a la superficie producen un escalón. (fig. 2.2)

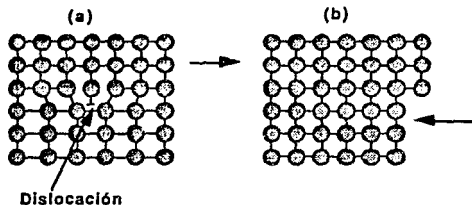


Fig. 2.2 Representación esquemática de una dislocación de borde. (a) Fragmento de cristal con dislocación; (b) desplazamiento de planos cristalinos como consecuencia de un esfuerzo mecánico de corte.

Si el escalón es muy pequeño, o si el óxido es muy plástico, (figura 2.3a), no se observará ningún efecto importante en la velocidad de corrosión del metal. Si el escalón es alto, y/o el óxido es frágil, la propagación de dislocaciones producirá la ruptura del óxido por lo que pueden ocurrir varios procesos dependiendo de la velocidad de repasivación del metal.

Si la repasivación es muy rápida, (figura 2.3b) habrá un rápido paso transitorio de corriente debido a la reformación del óxido. Como el óxido es muy delgado, no habrá efectos visibles de corrosión. Si la repasivación es lenta o nula (figura 2.3d) se localizará picado sobre el escalón y si la repasivación ocurre a una velocidad moderada (figura 2.3c), el metal en el escalón presentará un cierto grado de corrosión. Antes de una repasivación total, la llegada de nuevas dislocaciones permitirá que el ataque continúe en forma muy localizada y genere fisuras por corrosión bajo tensión.

Por lo que la corrosión bajo tensión es el resultado de una combinación de procesos mecánicos y electroquímicos ya que se depende de la llegada de las dislocaciones a la superficie del metal y de la velocidad de repasivación del metal.

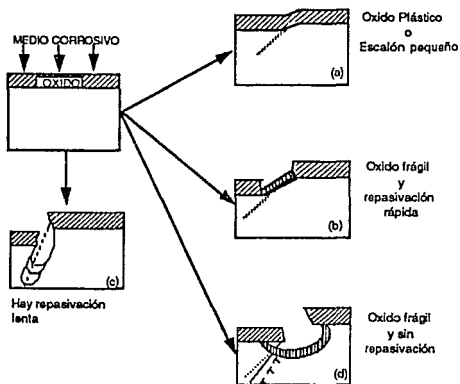


Fig. 2.3 Mecanismo de ruptura de óxidos en corrosión bajo tensión.

Dos reacciones básicas de corrosión, anódica y catódica dominan el proceso de SCC en conjunto con el esfuerzo mecánico.

La SCC anódica (trayectoria activa de la corrosión) involucra la disolución del metal durante la iniciación y propagación de la grieta. La SCC catódica fragilización por hidrógeno, producto de corrosión (Hydrogen Embrittlement, HE), involucra el desprendimiento de hidrógeno en los sitios catódicos sobre la superficie de el metal o sobre la pared de una fisura o grieta y su subsecuente absorción dentro de la red del metal. (figura 2.4)

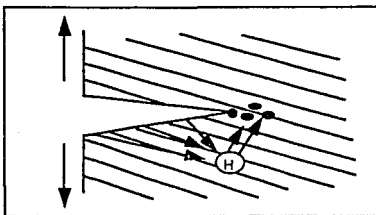


Fig. 2.4 Mecanismo de acción del hidrógeno en la corrosión bajo tensión.

La corrosión bajo esfuerzo ya sea por disolución del metal o por fragilización por hidrógeno (HE) pueden ocurrir bajo ciertos aspectos metalúrgicos, de medio ambiente y ciertas condiciones mecánicas.

Dentro de los aspectos metalúrgicos, se han hecho investigaciones ^(8,11) con respecto a la influencia que tienen algunos tratamientos térmicos encontrándose que las estructuras que mejor resisten la fragilización por hidrógeno (HE) son aquellas con una distribución homogénea de carburos finos, tales como aquellos que resultan de los tratamientos térmicos de Temple y Revenido.⁽⁶⁾ Se ha comprobado también que las inclusiones no-metálicas tienen un efecto adverso, que se atribuye a la concentración de esfuerzos y a trampas de hidrógeno alrededor de éstas. Por lo que la homogeneidad microestructural beneficia la resistencia a SCC. Contrario a sitios

"duros" causados por segregación, que son perjudiciales.⁽¹⁾

Se ha estudiado también el efecto que tienen ciertos elementos de aleación en el acero cuando se someten a pruebas de SCC. Yoshino y Minozaki⁽¹⁾ han estudiado el efecto de Ni en aceros de Cr-Mo, llegando a conclusiones como:

- 1) El efecto del Niquel por si no significa un detrimento a la resistencia a SCC. Tiene un efecto adverso cuando se produce martensita "libre" en el tratamiento de revenido.
- 2) EL Ni disminuye la difusión en la red, del hidrógeno. Esto también afecta la concentración de hidrógeno en la superficie, pero el efecto es insignificante.
- 3) El Ni promueve la formación de una capa protectora con lo cual reduce la disolución anódica del metal. Como resultado mejora la barrera superficial.

También se ha llevado a cabo estudios sobre el efecto que tiene el molibdeno sobre el SCC en un acero 4130 con 0.035% Cb.⁽⁷⁾, donde se obtuvo que la resistencia a SCC a un esfuerzo de 760 MPa se incrementa con contenidos de molibdeno que van de 0.75 - 0.90%.

Otros estudios han demostrado que el acero atrapa hidrógeno en ciertos medios y este atrapamiento varía significativamente con la microestructura y la composición química.^(6,8)

Dentro de los aspectos mecánicos se toma muy en cuenta cierto tipo de propiedades mecánicas como son la dureza, la resistencia a la tensión, el esfuerzo de cedencia, etc. Por ejemplo Speidel⁽²⁾ menciona que se han encontrado que los aceros al carbón y de baja aleación las fallas de servicio por (SCC) aparecen si el esfuerzo de cedencia excede a los 500 MN/m².

En la figura 2.5 se muestra la correlación entre el esfuerzo de cedencia y la tendencia a fallas de servicio por (SCC) y (HE) en aceros al carbón y de baja aleación, y en la figura 2.6 se muestran algunas fallas de servicio por (HE) en la industria química.(2)

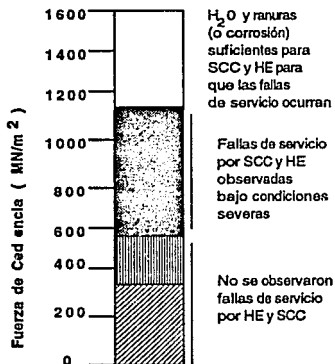


Fig. 2.5 Correlación esquemática entre el esfuerzo de cedencia y la sensibilidad a fallas de servicio por SCC y HE aceros al carbón y aceros de baja aleación.

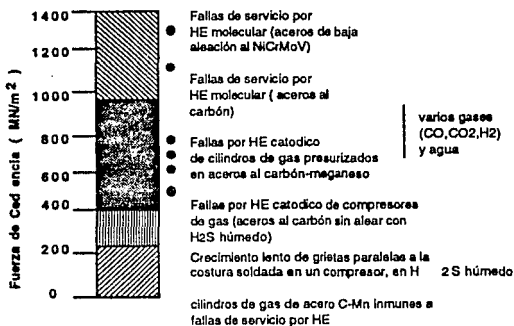


Fig. 2.6 Algunas fallas de servicios por HE en la Industria Química.

Karpenko⁽⁹⁾ menciona que para prevenir el agrietamiento en H₂S el acero deberá tener un esfuerzo último que no exceda los 500 a 600 MN/m², o la dureza no exceda de los 27 RWC (un acero 4140 en H₂S), Turn⁽¹⁰⁾ dice que el acero expuesto a H₂S fallará por SCC si tiene una dureza mayor de 22 RWC. Pero lo cierto es que se han encontrado que las estructuras fallan por SCC en H₂S con durezas más bajas de las mencionadas anteriormente.

Dentro de los aspectos del medio ambiente en la tabla 1 se mostraron algunas aleaciones que pueden fallar por SCC cuando se encuentran en un medio corrosivo dado. Este deterioro del metal se verá afectado por posibles variaciones del medio agresivo como son el pH, la concentración, temperatura, etc.

2.1 CORROSION BAJO ESFUERZO EN ACIDO SULFHIDRICO (H₂S)

La corrosión del hierro en soluciones acuosas de H₂S se puede representar por la siguiente expresión:



La recombinación de hidrógeno atómico es inhibida por la formación de sulfuros de hierro, los cuales facilitan la penetración del hidrógeno dentro del metal e intensifican la fragilidad. La absorción del hidrógeno del petróleo y gases que contengan H₂S, puede ser tan rápida que pueden causar el agrietamiento y el ampollamiento del metal. El gas en tales ampollamientos contienen 99.5% de hidrógeno. Las burbujas de hidrógeno pueden formarse a bajas concentraciones de H₂S (6 x 10⁻³ Kg./m³ en la solución).

La absorción de hidrógeno es el factor principal que influcía el agrietamiento del acero en soluciones de H₂S. Ya que existe pérdida de ductilidad durante la corrosión la cual no es causada por el proceso anódico sino por la absorción de hidrógeno a través del proceso catódico. Durante el SCC, las grietas son usualmente perpendiculares al esfuerzo de tensión. Esto es cierto para el agrietamiento en soluciones de H₂S.

Bajo pequeñas cargas, se propagan a cierto ángulo del esfuerzo de tensión externo y se inician donde aparecen los ampollamientos de hidrógeno.

De las anteriores observaciones se prueba que el agrietamiento en soluciones de H₂S está asociado con la fragilidad por hidrógeno.

Los esfuerzos mecánicos y esfuerzos residuales inducidos por la

El agrietamiento de los aceros en los pozos petrolíferos se debe a la combinación de factores mecánicos y metalúrgicos. En el primer caso, el esfuerzo aplicado al acero durante el bombeo de petróleo puede ser suficiente para producir agrietamiento. En el segundo caso, el acero puede estar defectuoso debido a la presencia de impurezas o a un tratamiento térmico inadecuado.

El agrietamiento de los aceros en los pozos petrolíferos se debe a la combinación de factores mecánicos y metalúrgicos.

2.2 FACTORES METALÚRGICOS

En un inicio el problema de fragilidad hacía suponer que un incremento en la susceptibilidad al agrietamiento se producía cuando aumentaba el esfuerzo del acero, entonces los aceros fueron clasificados siendo resistentes al agrietamiento o altamente sulfurados si su dureza estaba abajo de 20 Rwc. Con la experiencia esta fue rápidamente elevada a 22 Rwc.

La dureza fue seleccionada porque en una prueba no demuestra y una manera de poder medir el esfuerzo. Sin embargo esta simplificación fue inadecuada ya que la demanda de metalúrgicos ingenieriles exigía que el rango de esfuerzos se aproximara o excedieran estos valores críticos de dureza.

Se han obtenido datos los cuales muestran que hay aceros que son susceptibles al agrietamiento bajo condiciones propias de yacimientos petrolíferos, los cuales tienen valores de dureza máxima de 22 Rwc, y que otros aceros con valores de dureza superiores a 22 Rwc fueron resistentes al agrietamiento.

Esto enseñó que todos los factores que influyen en la susceptibilidad metalúrgica de un acero pueden tener un efecto significativo en el

absorción de hidrógeno en aceros inoxidables facilitan la transformación austenita ----> ferrita. Aquí la solubilidad del hidrógeno en la fase ferrita es menor que en la fase austenítica, el hidrógeno es desplazado dentro de los límites de grano, donde se crean esfuerzos adicionales (que guían a la formación de microgrietas y a la iniciación de la corrosión con macrogrietas).

El agrietamiento en soluciones de sulfuro se muestran dependientes de factores metalúrgicos y del medio ambiente.

2.2 FACTORES METALURGICOS

En un inicio el problema de fragilidad hacía suponer que un incremento en la susceptibilidad al agrietamiento se producía cuando aumentaba el esfuerzo del acero, entonces los aceros fueron clasificados siendo resistentes al agrietamiento en sistemas sulfurados si su dureza estaba abajo de 20 Rwc. Con la experiencia esta fue rápidamente elevada a 22 Rwc.

La dureza fue seleccionada porque es una prueba no destructiva y una manera de poder medir el esfuerzo. Sin embargo esta simplificación fue inadecuada ya que la demanda de materiales ingenieriles exigía que el rango de esfuerzos se aproximaran o excedieran estos valores críticos de dureza.

Se han obtenido datos los cuales muestran que hay aceros que son susceptibles al agrietamiento bajo condiciones propias de yacimientos petrolíferos, los cuales tenían valores de dureza menores de 22 Rwc, y que otros aceros con valores de dureza superiores a 22 Rwc fueron resistentes al agrietamiento.

Esto enseñó que todos los factores que imponen las propiedades metalúrgicas de un acero podrían tener una influencia sobre su

resistencia. Por lo que es necesario definir tales aceros en términos de su composición química, tratamiento térmico y trabajo mecánico.

2.2.1 Composición Química

Se cree que la composición química del acero tiene poca influencia sobre su susceptibilidad a SCC en soluciones de H_2S . La mayor influencia es ejercida por la estructura del acero y por su resistencia de tensión, las cuales pueden variarse dentro de un amplio rango por tratamientos térmicos, deformación plástica o ambos. La composición química influye la susceptibilidad del acero a SCC únicamente si éste cambia su estructura, esfuerzo, ductilidad y otras propiedades.

Si un cambio en la composición química del acero cambia su estructura (sin cambiar su esfuerzo) la susceptibilidad a SCC puede cambiarse también.

A pesar de tales declaraciones se ha reportado que la composición química tiene una influencia significativa sobre la susceptibilidad al agrietamiento en H_2S . A continuación se presenta el posible efecto que pueden tener algunos elementos en la susceptibilidad a SCC en H_2S .

Carbón.- El efecto de éste elemento en el SCC produce grandes controversias. Así Frazer y Elridge⁽¹¹⁾ indican que el incremento en el contenido de carbón en un acero es benéfico. Mientras que el trabajo desarrollado por Herzog y Snape⁽¹²⁾ indican que el carbón puede ser perjudicial, ésta disminución de la resistencia del acero a SCC se puede apreciar en la figura 2.2.1.a.

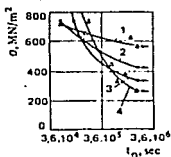


Figura 2.2.1.a Influencia del contenido de carbón de un acero sobre su SCC en H₂S en solución: 1- $E_c = 770 \text{ MN/m}^2$, $C = 0.04\%$; 2 - $E_c = 620 \text{ MN/m}^2$, $C = 0.13\%$; 3 - $E_c = 940 \text{ MN/m}^2$, $C = 0.13\%$; 4 - $E_c = 1000 \text{ MN/m}^2$, $C = 0.34\%$.

En contraste, Bastien⁽¹³⁾ no encontró efecto alguno sobre el rango de 0.08 a 0.20% de carbono. Dediev y Pennac⁽¹⁴⁾ extendieron posteriormente esta conclusión hasta 0.4% de carbón. Esto ha sido sostenido por el hecho de que no hay un efecto obvio del carbono sobre el Kith (threshold stress intensity) para una variedad de aceros templados y revenidos conteniendo de 0.1 a 0.5% de carbón.

Manganeso.- De estudios anteriores ⁽¹¹⁾ se obtuvo que la resistencia al agrietamiento fue significativamente reducida por el manganeso. Una razón posible para esta observación es que el manganeso tiende a segregarse y disminuir la temperatura para la transformación a austenita, resultando martensita no revenida, la cual incrementa la susceptibilidad al agrietamiento, pudiendo formarse después del revenido a elevadas temperaturas. Tuttle reporta que las fallas de servicio han ocurrido como resultado de la segregación de manganeso elevando la dureza más allá de los 22 Rwc.

Níquel.- Como en el caso del carbón existe también cierta controversia con el Níquel. Algunos consideran que el Níquel tiene un efecto adverso particularmente cuando el contenido excede el 1%. Por ejemplo, Treseder y Swanson⁽¹⁵⁾ opinan que un acero que tiene valores de dureza menores de 22 Rwc y falla es porque contiene más de 1% de

Níquel.

Esto también es reflejado en la NACE IF66 (National Association of Corrosion Engineers) que recomienda que aceros que contengan más de 1% de Níquel son susceptibles a agrietamientos por sulfuros con durezas menores de 22 Rwc. Investigadores de Europa y Japón⁽¹²⁾ han reportado que el Níquel no es deseable. Yukawa⁽¹⁶⁾ sostiene que el Níquel incrementa la velocidad de corrosión y modifica el tipo de película de sulfuro formado por lo que reduce la resistencia a el agrietamiento.

En contraste, estudios extensivos por Snape^(17,18) muestran que el Níquel no tiene un efecto significativo sobre la resistencia al agrietamiento. Un ejemplo de estos datos es mostrado en la figura 2.2.1.b.

Viga lisa cargada en 3 puntos
expuesta a una solución con
3.5% NaCl, 0.05% Acido Acético
saturada con H₂S.

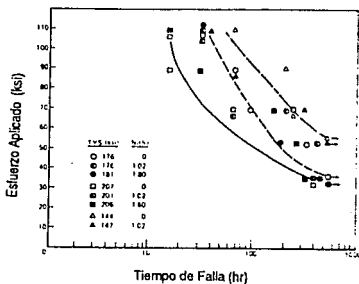


Figura 2.2.1.b Susceptibilidad al agrietamiento por sulfuros de un acero con 0.35%C como una función del nivel de esfuerzos a contenidos de Níquel de 0 - 1.6%.

Snape hace notar que el Níquel disminuye la temperatura crítica inferior, y martensita no revenida podría formarse como resultado de las altas temperaturas de revenido. La probabilidad de que tal evento ocurra es incrementado por la marcada tendencia del Níquel a

segregar. Yoshino y Minosaki⁽¹⁾ llegan a concluir que el Níquel por sí mismo no tiene efectos perjudiciales en la etapa de propagación en el SCC, a menos que la cantidad de martensita "nueva" exceda el 5% aproximadamente. No obstante el Níquel puede acelerar la iniciación del agrietamiento por la promoción de barreras superficiales que subsecuentemente guían al agrietamiento por fragilidad de hidrógeno (HE); se piensa que la formación de barreras es debido a la pobre capa protectora de corrosión.

El Níquel disminuye la difusión del hidrógeno en la red, mientras que disminuya o se mantenga la concentración de hidrógeno debajo de la superficie, dependiendo del pH de la solución. Así que el deterioro de la resistencia a SCC por el Níquel no puede explicarse en términos de absorción y difusión de hidrógeno.

Cromo.- Frazer y Eldrige⁽¹¹⁾ indican que el cromo puede tener un efecto adverso. Otros investigadores^(21,22) han reportado que aceros conteniendo cerca del 5% de cromo tienen una significativa disminución del K_{1c} que aquellos que solo tienen el 2% de este elemento.

Molibdeno.- Frazer y Eldrige⁽¹¹⁾ reportan que el molibdeno reduce significativamente la resistencia al agrietamiento. Otros investigadores^(12,19) sostienen que el molibdeno es una aleación útil porque forma carburos durante el revenido y desaloja al carbón de la solución sólida. Grobner⁽⁷⁾ estudió el efecto que tiene el molibdeno sobre la resistencia al SCC de un acero 4130 AISI con 0.035% de Cb encontrando que el molibdeno tiene un efecto benéfico ya que ayuda a reducir los sitios de trampa para el hidrógeno.

Vanadio.- Este elemento se reporta como benéfico porque se combina con el carbón para dar la dispersión fina de carburos y promover el tamaño de grano fino.

Titanio.- Este elemento se comporta de manera similar al vanadio⁽¹⁹⁾. Sin embargo, un acero con .04% de carbón conteniendo 0.09% de titanio y otro acero sin titanio ambos con el mismo nivel de esfuerzos se reportaron que tenían una baja resistencia el acero con titanio a el agrietamiento bajo sulfuro⁽¹⁸⁾. El examen de aceros que contenían titanio reveló una precipitación en el límite de grano y se asoció al modo de fractura frágil intergranular. En los aceros sin titanio no se encontró precipitados en el límite de grano.

Aluminio.- Se considera como un elemento benéfico y se recomienda con contenidos del 0.3 al 0.6%^(12,20).

Zirconio y Boro.- Estos elementos no han sido estudiados pero el zirconio puede esperarse que se comporte de manera similar al titanio.

Impurezas.- El incremento en el contenido de azufre y fósforo disminuye la resistencia al agrietamiento⁽¹⁸⁾ y se ha confirmado que las inclusiones pueden actuar como sitios iniciales de agrietamiento.

Chavane y Habashi⁽⁶⁾ trataron de aumentar la resistencia a SCC de un acero 4140 - 4145 AISI haciendo dos modificaciones en la composición del acero, una de ellas era reducir los contenidos de azufre y fósforo obteniendo una notable mejora en la resistencia a el agrietamiento con la disminución de éstos dos elementos.

2.2.2 Tratamientos Térmicos.

La resistencia a corrosión bajo esfuerzo en medios amargos puede mejorarse a través de tratamientos térmicos. Snape⁽¹⁸⁾ hizo una investigación extensiva con 26 aceros con contenidos aproximados de 0.4% de C y varios porcentajes de elementos de aleación (0 a 3 % Ni, 0 a 55 % Cr, 0.8 a 4 % Mn) que fueron tratados para producir una serie de diferentes microestructuras .

El esfuerzo inicial fué determinado usando especímenes ranurados cargados en flexión. Los resultados de estos estudios muestran que a un nivel dado de esfuerzos, las diferencias en comportamiento en agrietamiento por sulfuro fueron observados únicamente en casos donde cambios microestructurales ocurrían debido a diferencias en composición o tratamiento térmico. Las microestructuras pueden dividirse en 3 amplias categorías:

- 1.- Microestructuras consistiendo de carburos finos esferoidizados, dispersados uniformemente en la ferrita, microestructura obtenida en la martensita revenida a elevadas temperaturas la cuál posee la mayor resistencia a el agrietamiento por sulfuros a cualquier nivel de esfuerzos dado.
- 2.- Microestructuras conteniendo martensita sin revenir, representando un caso especial que resulta del revenido arriba de la temperatura crítica inferior o como un resultado del enfriamiento desde la temperatura de austenización. Estas estructuras tienen baja resistencia al agrietamiento.
- 3.- Microestructuras conteniendo carburos globulares o laminares estos se observan en aceros que son enfriados lentamente o normalizados y revenidos.

La resistencia al agrietamiento de aceros que poseen estas microestructuras es intermedio entre el mismo acero totalmente templado y revenido y las microestructuras que contienen martensita sin revenir.

Una explicación más profunda de porqué el temple-revenido a elevadas temperaturas mejora la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo en medio amargo en un acero fué estudiado por Yuichi Yoshino⁽⁸⁾. Seleccionó aceros al Ni-Mo y Ni-2Cr-Mo que fueron

templados a 900 °C y revenidos en el rango de 350 a 750 °C por 3 horas. En el acero Ni-Mo, la cantidad de hidrógeno absorbido no cambia apreciablemente hasta que la temperatura de revenido excede los 500 °C y después alcanza un máximo a 550 °C y disminuye con el incremento de la temperatura de revenido (fig.2.2.2.a).

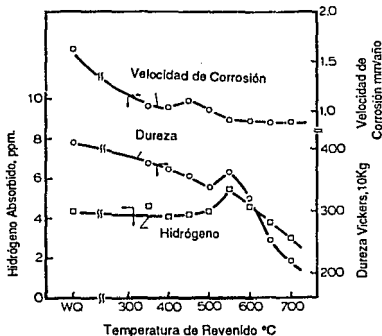


Figura 2.2.2.a Variaciones en el hidrógeno tomado, en la velocidad de corrosión y la dureza como una función de la temperatura de revenido para un acero Ni - Mo.

El hidrógeno absorbido para la curva del acero Ni-2Cr-Mo fué similar pero es más acentuado y desviado cerca de 50°C a una temperatura mayor de revenido (600°C) como se muestra (fig.2.2.2.b).

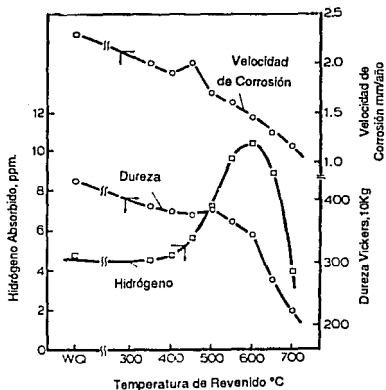


Figura 2.2.2.b Variaciones en el hidrógeno tomado, en la velocidad de corrosión y la dureza como una función de la temperatura de Revenido para un acero Ni - 2 Cr - Mo.

Puede notarse en ambos casos que el hidrógeno atrapado varía con el cambio de dureza, por ejemplo, la cantidad de hidrógeno absorbida comienza a incrementarse por el comienzo del endurecimiento por precipitación secundaria por carburos de Mo y Cr y continúa incrementándose hasta que el sobrevejecimiento toma lugar, esto indica la gran importancia de la precipitación de carburos en la absorción de hidrógeno.

La interfase del carburo tiene una gran energía de enlace con el hidrógeno, y por lo tanto actúa como una trampa. Por lo que la precipitación de carburos puede incrementar la absorción de hidrógeno si las condiciones de superficie son las mismas.

El molibdeno es la única aleación formadora de carburos en el acero Ni-Mo tal que la interfase del carburo Mo_2C es la responsable del incremento de hidrógeno tomado a una temperatura de revenido

de 550 °C. En el acero Ni-2Cr-Mo se encontró que el carburo de cromo es la trampa predominante en este acero.

El hecho de que el hidrógeno tomado parece virtualmente sin cambio abajo de 450 °C sugiere la substitución parcial de dislocaciones por partículas de cementita en sitios de trampas.

La cementita crece rápidamente y es mayor a 0.1 micrones a 600 °C, lo que ocasiona una pérdida considerable de sitios de trampas en el acero Ni-2Cr-Mo, por lo que el papel de la cementita no es tan importante como el de los carburos $(Fe,Cr)_7 C_3$ a temperaturas de revenido de 600 °C .

Es bien conocido que la presencia de sitios de trampa disminuyen la difusividad aparente del hidrógeno.

Si el aumento de hidrógeno tomado en la fig.2.2.2b es debido a el atrapamiento por carburos de $(Fe,Cr)_7 C_3$, la velocidad de desprendimiento de hidrógeno del espécimen deberá ser menor a revenidos de 600°C. La fig.2.2.2c es la relación hidrógeno producido vs. tiempo para especímenes revenidos a 400, 600 y 700 °C. La difusividad aparente es menor en el orden de 700, 400 y 600 °C lo cual está en acuerdo con el efecto de la temperatura de revenido sobre el hidrógeno tomado.

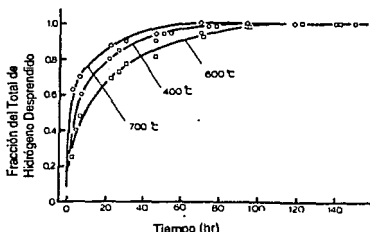


Figura 2.2.2c Relación hidrógeno desprendido - tiempo de un acero Ni-2Cr - Mo Revenido a 400, 600 y 700°C.

El hecho que el H_2S promueva la entrada de hidrógeno es bien conocido, pero su mecanismo aún no es bien comprendido. Una actividad catalizadora de adsorción del H_2S , HS^- , y el FeS se ha sugerido. De cualquier modo una adición de H_2S puede cambiar el sitio de microcátodos así como la velocidad de la etapa decisiva. En una solución libre de H_2S , 0.5% de ácido acético, 5% de $NaCl$ (fig. 2.2.2d) la velocidad de corrosión se incrementa severamente a una temperatura de revenido de $550\text{ }^\circ C$ debido a la precipitación de partículas finas de $(Fe, Cr)_7 C_3$ las cuales actúan como un cátodo de una microcelda electroquímica. Sin embargo en la solución que contiene H_2S , no hay tal aceleración por la precipitación de carburos como se muestra en las figuras 2.2.2a y 2.2.2b lo que indica que el carburo tiene un papel trivial como microcátodo. En la solución libre de H_2S , el hidrógeno tomado es comparativamente pequeño, y no es significativamente afectado por la precipitación de carburos, lo cual difiere con la solución que contiene H_2S .

Esto puede interpretarse en términos del papel que tienen los carburos. Si el carburo actúa como cátodo, los átomos de hidrógeno deberán ser adsorbidos sobre la superficie de las partículas de carburo y liberadas fácilmente para producir hidrógeno molecular, reduciendo relativamente la extensión de superficie de metal por adsorción de hidrógeno. De otra forma en la solución de H_2S , el sitio catódico está predominantemente sobre la superficie del metal, con lo cual permite al hidrógeno entrar directamente al acero.

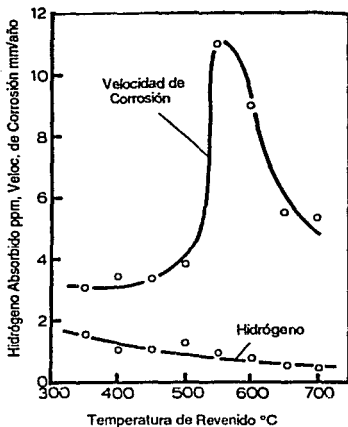


Figura 2.2.2d Variaciones en el hidrógeno tomado y las velocidades de corrosión como una función de la temperatura de revenido para un acero Ni-2Cr-Mo en una solución libre de H₂S, 0.5% ácido acético y 5% de NaCl.

Por lo expuesto anteriormente se ha reconocido que las altas temperaturas de revenido benefician la resistencia al agrietamiento bajo esfuerzos en medio amargo. Esto ha sido atribuido a los carburos esferoidales obtenidos a elevadas temperaturas de revenido. Y de acuerdo a Yoshino las altas temperaturas de revenido muy probablemente reducen la absorción de hidrógeno ya que el hidrógeno tomado es afectado significativamente por la precipitación de carburos.

Se puede concluir que el efecto de los tratamientos térmicos sobre la resistencia a corrosión bajo esfuerzo en un medio amargo se puede interpretar en función de la cantidad de hidrógeno atrapado por el metal.

2.2.3 Trabajo Mecánico.

Se ha establecido claramente que el trabajo en frío tiene un efecto perjudicial sobre la resistencia al agrietamiento por sulfuros. Treseder y Swanson⁽¹⁵⁾, realizaron una serie de pruebas para observar el efecto adverso del trabajo en frío en especímenes doblados tipo viga con dos agujeros en la parte central de las probetas, en sus pruebas un valor de esfuerzo crítico (S_c), fué definido como el valor de esfuerzo ($\text{psix}10^{-4}$), en el cual hay un 50% de probabilidad de fractura basada sobre las fallas por agrietamiento experimentando una variación de cargas sobre las vigas. En la figura 2.2.3a se muestra el efecto del trabajo en frío en el que de un 5 a un 15% de reducción de área por rolado en frío convirtió aceros de aceptables a no aceptables por el criterio (S_c) definido por Treseder, el cual indica que un valor de S_c igual o mayor a 10 el acero será aceptable y podrá desempeñarse perfectamente en servicio.

	Acero API Especificado	Dureza (Brinell) antes del Trabajo en Frío	Composición (%)		
			C	Mn	Mo
○	J 55	140	0.31 max	1.35 max	
△	C 75	174	No proporcionado		
□	X 52	214	0.45	1.62	0.20

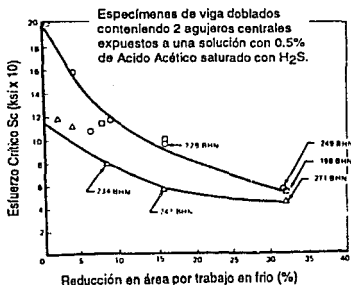


Figura 2.2.3a Efecto del trabajo en frío sobre la resistencia a el SCC, esfuerzo crítico vs. % reducción de área.

El efecto adverso del trabajo en frío ha sido también confirmado usando probetas preagrietadas en fátiga.

Fallas de servicio de aceros trabajados en frío con niveles de dureza menores de 22 Rwc se han observado. El efecto adverso de el trabajo en frío se cree que esta asociado a dos factores:

1) Producción de sitios potenciales para iniciación de agrietamiento.

2) Incremento de la solubilidad del hidrógeno en el acero. Este incremento en solubilidad se ha atribuido a un incremento en discontinuidades microestructurales (dislocaciones, vacancias), y la formación de microhuecos e inclusiones todos los cuáles alojan hidrógeno.

2.3.- EFECTOS DEL MEDIO AMBIENTE.

Presencia del Agua.

Se ha reportado^(9,24) que el agua deberá estar presente para que el agrietamiento por sulfuros ocurra. Por ejemplo, el hidrógeno seco inhibe el agrietamiento por sulfuros, y las fallas no ocurren en soluciones de querosén y benceno saturadas con H₂S. Pruebas en plantas de refinarias de petróleo también han indicado que el agua es esencial para que ocurra SCC.

Concentración.

Tiempo de Falla. Se puede decir que el tiempo de falla se incrementa cuando la concentración de H₂S es reducida. Datos típicos se muestran en las figuras 2.3a y 2.3b.

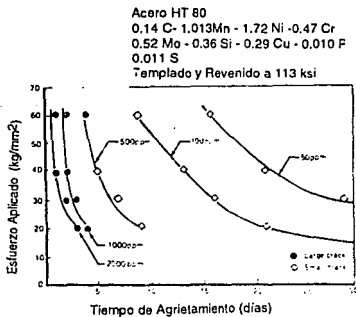


Figura 2.3a Influencia de la concentración de H₂S sobre el tiempo de agrietamiento de vigas curvas no ranuradas.

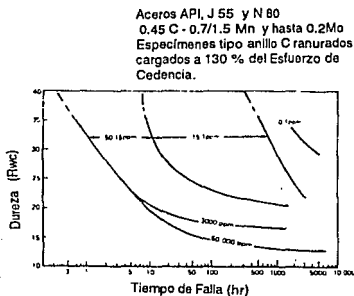


Figura 2.3b Correlación aproximada del tiempo de falla con dureza en 5% de NaCl conteniendo varias concentraciones de H₂S.

Los resultados enseñan que las fallas ocurren a 1 ppm de H_2S con casi el mismo nivel de dureza (20 Rwc contra 17) que para una concentración de 300 ppm. La única diferencia es que la falla ocurre en un tiempo mayor a bajas concentraciones.

El efecto de la concentración sobre el tiempo de falla se asocia con el hecho de que la velocidad de penetración del hidrógeno se incrementa con la concentración de H_2S . Lo que no se sabe es como el tiempo de incubación para la iniciación de la grieta y la velocidad de agrietamiento son influenciadas por la concentración.

Esfuerzo Inicial. Se ha demostrado que el esfuerzo inicial determinado sobre especímenes lisos disminuye con el incremento de la concentración. Una relación inversa entre el esfuerzo inicial y la concentración ha sido sugerida por Kihara⁽¹⁶⁾ como se muestra en la figura 2.3c.

Acero HT 80
 0.14 C - 0.85 Mn - 0.84 Ni - 0.63 Cr
 0.68 Mo - 0.31 Cu - 0.24 Si - 0.12 V
 0.29 P - 0.008 S
 Templado y Revenido con 98 Ksi
 El esfuerzo inicial determinado a
 3×10^{-4} minutos sobre probetas
 lisas de tensión .

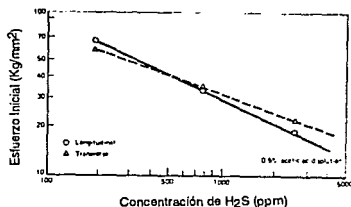
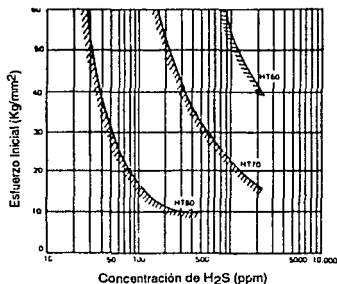


Figura 2.3c. Efecto de la concentración de H_2S sobre el esfuerzo inicial para un acero con esfuerzo de cedencia de 98 ksi.

Con el incremento del esfuerzo de cedencia (ó susceptibilidad), la relación entre esfuerzo inicial y concentración es desplazado a bajas concentraciones. Esto es ilustrado en la figura 2.3d.

Acero	COMPOSICION QUIMICA (%)									Esfuerzo de Cedencia (ksi)	Esfuerzo de Tensión último (ksi)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo		
HT 60	0.12	0.35	1.10	.019	.019	0.25	0.15	0.25	0.10	82	97.5
HT 70	0.11	0.30	0.95	.013	.014	0.85	0.42	0.14	0.32	104	111
HT 80	0.14	0.36	1.03	.010	.011	1.12	0.47	0.29	0.52	113	119



El Esfuerzo inicial determinado a 30 días sobre especímenes no ranurados cargados en flexión en una solución con 0.5% de Acido Acético.

Figura 2.3d Relación entre el esfuerzo aplicado y la concentración de H_2S para la iniciación del agrietamiento en varios aceros de alto esfuerzo.

pH.

Tiempo de falla. El pH de la solución tiene un significativo efecto sobre la susceptibilidad a l agrietamiento por sulfuros. Se ha demostrado que el tiempo de falla de especímenes ranurados y no ranurados disminuye con el pH. Hudgins (fig. 2.3e) indica que no hay un marcado efecto en la severidad de agrietamiento hasta que el pH disminuye a 6.

La disminución del tiempo de falla puede explicarse sobre las bases de una disminución en el tiempo para iniciar la grieta, o, un incremento en la velocidad de agrietamiento o una combinación de

ambas. El efecto del pH sobre estos factores aún no ha sido establecido.

Acero API
 0.48 C - 1.5 Mn - 0.20 Mo
 Dureza 33 Rwc ± 1
 Especimen en forma de anillo C con
 muesca cargado a 115% del esfuerzo
 de cedencia entre 1700 - 1900 ppm de
 Sulfuro en 5% de NaCl.

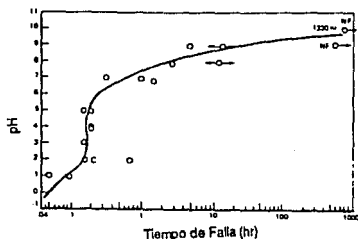


Figura 2.3a Tiempo de falla como una función del pH.

Esfuerzo Inicial. Treseder⁽¹⁵⁾ usando las vigas dobladas con dos agujeros en el centro mostró que el esfuerzo inicial para fallas disminuyó cuando el pH bajaba. Pruebas de campo revelan efectos similares. Probetas lisas de aceros 4140 y 4320 AISI (114 a 124 ksi de esfuerzo de cedencia) fallaron a altos niveles de H₂S cuando el pH fué de 4 pero no fallaron a un pH de 8.

El efecto del pH puede asociarse con un incremento en la velocidad de absorción de hidrógeno dentro del acero con el incremento de la concentración de ión hidrógeno. Un incremento en la velocidad de absorción de hidrógeno se ha observado cuando el pH se reduce abajo de 4.5

Temperatura.

Se han obtenido datos que indican que la resistencia al agrietamiento se incrementa con el incremento de la temperatura.

También, el agrietamiento no ha ocurrido durante pruebas en plantas de refineras de petróleo cuando la temperatura excede los 175°F. En la figura 2.3f se muestra el tiempo de falla de especímenes de alambre, doblados libremente y corroídos en una solución de H₂S como una función de la temperatura.

Un alambre de acero AISI 1075 con 0.060 pulgadas de diámetro rolado en frío, y con un esfuerzo de cedencia de 212 ksi y un esfuerzo último de 244 ksi probado en una solución de Cloruro de Sodio al 3%, 0.5% de Acido Acético y saturada con H₂S

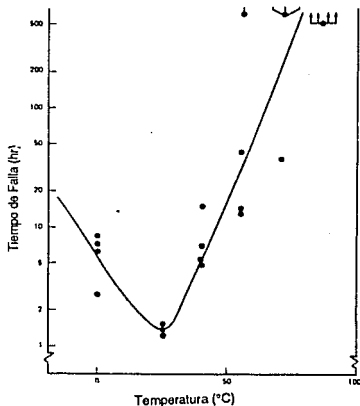


Figura 2.3f Tiempo de falla de alambres doblados libremente y corroídos en una solución de H₂S como una función de la temperatura.

Presión.

La presión en el rango de 1 a 300 atmósferas tiene poco efecto sobre la susceptibilidad al agrietamiento en solución de H₂S.

Aditivos.

Acido Acético. La adición de ácido acético a soluciones acuosas de H₂S disminuye el nivel de esfuerzo inicial, concentraciones de 0.5% son más severas que las de 0.1%. El ácido acético incrementa

la absorción de hidrógeno probablemente por remover la capa protectora del sulfuro de hierro.

Cianuros. Se reporta que remueven la película protectora de sulfuro en soluciones alcalinas y por lo tanto promueve el agrietamiento.

Bióxido de Carbón. Datos limitados⁽⁹⁾ indican que la adición de bióxido de carbono para saturar las soluciones de sulfuro de hidrógeno reducen el nivel de esfuerzos iniciales.

Cloruros. Adiciones de cloruro de sodio en soluciones acuosas de H_2S incrementan la severidad de agrietamiento.

2.4 PRUEBAS DE CORROSION BAJO ESFUERZO

Varias pruebas se realizan para SCC (Stress Corrosion Cracking), ya sea para determinar el mejor material para una aplicación específica o para comparar el comportamiento relativo del material y variaciones del medio ambiente.

Las condiciones de prueba se seleccionan para producir varios grados de agrietamiento en un tiempo razonable.

Estandarización de las pruebas. Existen varios factores esenciales que deberán considerarse cuidadosamente en el diseño de todos los tipos de prueba de SCC.

- 1.- La composición del medio de prueba deberá permanecer constante a lo largo de la prueba, a menos que los cambios del sistema de corrosión sean de interés.
- 2.- Los materiales usados para las pruebas estáticas de SCC deberán resistir el ataque.
- 3.- Los esfuerzos aplicados deberán permanecer estables dimensionalmente tal que no afecten los esfuerzos aplicados sobre el espécimen durante la prueba.
- 4.- Las acciones galvanicas entre el espécimen de prueba y el equipo de prueba deberá evitarse; tal acción, si esta presente, puede acelerar o retardar la SCC, dependiendo de si el control es anódico o catódico.

Cargas Estáticas de Probetas "Lisas"

Las pruebas para predecir el desempeño de una aleación en SCC en una aplicación de servicio particular puede llevarse a cabo con un sistema de esfuerzos similares a aquellos esperados en servicio. La tabla 2.4a enumera las tensiones establecidas que se sabe inician la

SCC en servicio. Varios de los problemas de SCC en servicio involucran esfuerzos de tensión de magnitudes desconocidas las cuales suelen ser muy elevados.

Origen de la Tensión sostenida en Servicio	Deformación Constante	Carga Constante
Esfuerzos Residuales		
En el Temple después del Tratamiento Térmico	X
Formado	X
Soldado	X
Interferencia de Sujetadores	X
Interferencia de lomos de metal		
Rígidos	X
Flexibles		X
Presión Hidráulica	X	X
Pesos Muertos		X

Tabla 2.4a Métodos de esforzamiento aplicables a varias fuentes de tensión aplicada en servicio.

Las pruebas que incorporan una deformación grande son usualmente los más realísticos en términos de simulación de condiciones de servicio.

Los resultados son influenciados fuertemente por los aspectos mecánicos de la prueba, tales como el método de carga y tamaño del espécimen. Estos aspectos mecánicos pueden tener un efecto variable sobre el tiempo de iniciación y propagación de las grietas y puede influenciar la estimación de esfuerzos iniciales.

Pruebas de Carga Constante vs. Deformación Constante

Las pruebas de deformación constante (el desplazamiento es fijado) son ampliamente usadas, primeramente porque existe gran variedad de aparatos sencillos y baratos. Sin embargo existe pobre reproducibilidad de los esfuerzos aplicados con alguna de éstas técnicas. Por lo que procedimientos sofisticados han sido desarrollados para mejorar éste aspecto de la prueba.

Las pruebas de deformación constante son algunas veces llamadas "pruebas de carga decreciente", porque después del comienzo de SCC en especímenes de prueba pequeños la sección expuesta a esfuerzo disminuye. Esto resulta del inicio de la grieta (o grietas) bajo la alta concentración de esfuerzos en la(s) punta(s) de la(s) grieta(s) y causan en algunas el cambio de deformación elástica a deformación plástica, con un acompañamiento en la reducción de la carga inicial. Tales cambios en la dirección de esfuerzos durante el crecimiento de las grietas es mostrado en la figura 2.4a. Las pruebas de carga constante resultan en un incremento en el nivel de esfuerzos cuando progresa el agrietamiento.

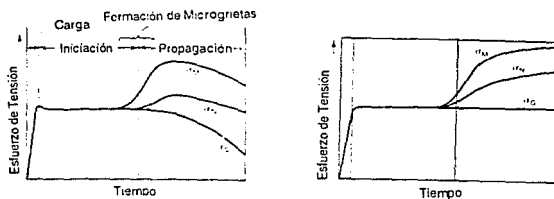


Figura 2.4a. Comparación esquemática del cambio de esfuerzos durante la iniciación y el crecimiento de SCC en pruebas de carga constante y deformación constante de probetas de tensión cargados uniaxialmente. a) Prueba de deformación constante. b) Prueba de carga constante EM es el esfuerzo máximo en la punta de la grieta, EN es el esfuerzo promedio en la sección reducida, EG es el esfuerzo aplicado a la sección gruesa.

Cuando las microgrietas comienzan a acercarse una a otra su concentración de esfuerzos individuales interactúan y son relajados. Consecuentemente puede no haber una suficiente concentración de esfuerzos en la prueba de deformación constante

verdadera y propagarse más allá de SCC, y el espécimen no se romperá ver figura 2.4.b.

Bajo un carga constante, siempre el crecimiento de varias grietas continua y el espécimen se romperá al final.

También el esfuerzo a carga constante aparece ventajosa para materiales de prueba con relativa alta resistencia a SCC.

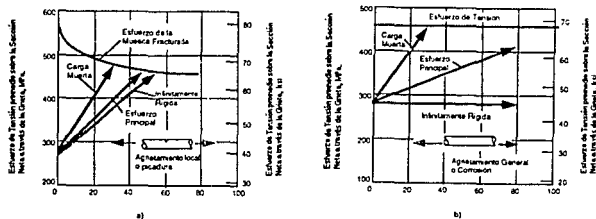


Figura 2.4b Efecto del método de carga y extensión del agrietamiento u origen de la corrosión sobre el promedio del esfuerzo en la sección gruesa en un espécimen de tensión cargado uniaxialmente. El comportamiento es generalmente representado, pero las curvas variaran con la aleación y revenido específico. a) Agrietamiento localizado. b) Agrietamiento general.

Flexión vs. Tensión Uniaxial.

Los sistemas de deformación constante por flexión son muy versátiles pero el estado de esfuerzos es mucho más complejo que en un espécimen de tensión.

Teóricamente, los esfuerzos de tensión son uniformes a través de la sección transversal en el espécimen de tensión, excepto en esquinas y secciones rectangulares, pero el esfuerzo de tensión en especímenes flexionados varía a través de los espesores de el espécimen.

El esfuerzo de tensión está a un máximo en la superficie convexa y disminuye a cero en el eje neutral. Este entonces cambia a esfuerzos de compresión, los cuales alcanzan un máximo sobre la superficie cóncava entonces, únicamente cerca del 50% de la superficie del metal está bajo tensión, y el esfuerzo puede variar de un máximo a cero, dependiendo del sistema de esfuerzos aplicados.

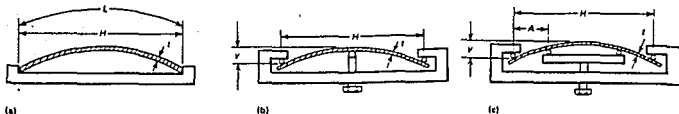
Las cargas estáticas de especímenes "lisos" para pruebas de SCC pueden dividirse en tres categorías generales: especímenes deformados elásticamente, especímenes deformados plásticamente y especímenes con esfuerzos residuales.

Especímenes Bajo Deformación Elástica.

La magnitud del esfuerzo aplicado puede calcularse de la medición de la deformación y el módulo de elasticidad. En esfuerzos de carga constante, la carga es medida directamente y el esfuerzo es calculado usando la fórmula apropiada para la configuración del espécimen y el método de carga. Celdas de carga o resortes calibrados pueden usarse para aplicar y monitorear cambios posibles en la carga durante la prueba. Los tipos de especímenes comúnmente usados para pruebas bajo el rango de esfuerzos elásticos son:

- Especímenes de viga - curva: se usan para probar una variedad de productos. La viga curva es usada para placas o secciones extruídas planas. Este método se aplica a cualquier metal que se carga a niveles menores de su límite elástico.

Varias configuraciones de especímenes de viga curva y sistemas de carga se ilustran en la figura 2.4c.



Dimensiones de Especímenes de viga cargados con tornillos para varios espesores de placas.

mm		mm		mm		mm		mm	
t	in.	d	in.	d	in.	d	in.	d	in.
3.2	0.125	100	4.0	20	2.0	250	10.0	305	12.0
6.4	0.25	100	4.0	50	2.0	250	10.0	305	12.0
9.5	0.375	120	4.75	90	3.5	320	13.0	390	15.0
13	0.5	120	4.75	90	3.5	330	13.0	390	15.0
19	0.75	140	5.5	150	6.0	430	17.0	490	19.0
25	1.0	150	6.0	200	8.0	510	20.0	560	22.0
38	1.5	165	6.5	305	12.0	635	25.0	685	27.0

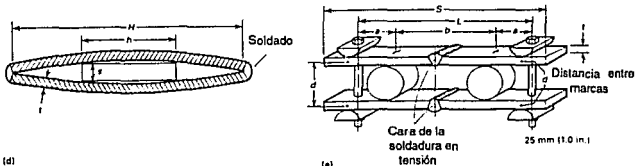


Figura 2.4c. Representación esquemática de las probetas para el esforzamiento de tipo viga-curva. a) probetas cargadas en dos puntos. b) Probetas cargadas en tres puntos. c) Probetas cargadas en cuatro puntos. d) Probeta soldada. e) Probeta de doble viga cargada con pernos.

- Especímenes en forma de anillo C: son versátiles y económicos y pueden determinar cuantitativamente la susceptibilidad a SCC de todo tipo de aleaciones en una amplia variedad de formas.

Se usa para pruebas en tuberías y en secciones transversales pequeñas (fig.2.4d y 2.4e). Los tamaños de los anillos con diámetros menores a 16 mm no se recomiendan porque incrementan las dificultades en el maquinado y disminuyen la precisión del esfuerzo aplicado.

Las cargas constantes pueden aplicarse colocando un resorte calibrado sobre el perno de la carga. También se puede esforzar en

la dirección inversa creando un esfuerzo de tensión sobre la superficie interior.

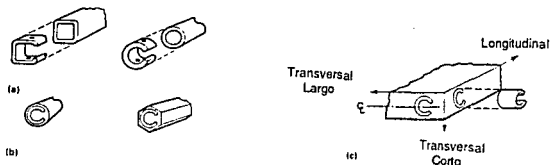


Figura 2.4d Muestras para varios productos de prueba con anillos C. a) Tubo. b) Barra. c) Placa

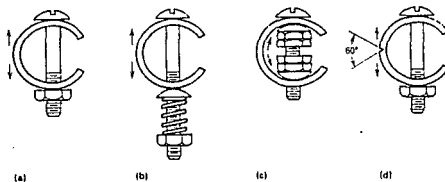


Figura 2.4e Métodos de esforzamiento en anillos C. a) Deformación constante. b) Carga constante. c) Deformación constante. d) Anillo C ranurado.

Especímenes de Tensión.

Son usados para determinar propiedades de tensión en aire y pueden utilizarse fácilmente para SCC.

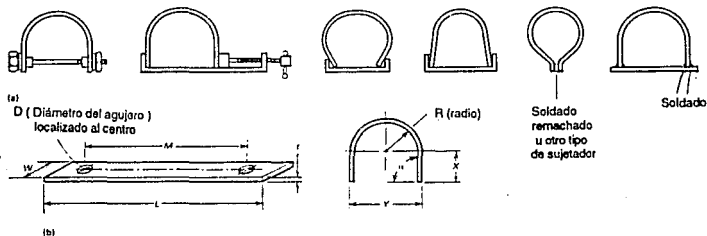
Donde es cargado uniaxialmente en tensión, el modelo de esfuerzo es simple y uniforme, y la magnitud del esfuerzo aplicado puede ser determinado exactamente. Los especímenes pueden cuantitativamente someterse a esfuerzos usando equipo que puede aplicar carga constante o deformación constante o un incremento en

carga o deformación.

Este tipo de espécimen es uno de los más versátiles por la flexibilidad que permite el tipo y tamaño del espécimen de prueba.

Especímenes Bajo Deformación Plástica

Varias pruebas aceleradas de SCC son hechas con probetas deformadas plásticamente porque estas probetas son sencillas de usar y baratas de fabricarse, la forma del espécimen puede ser el doblado en U, las cuales son tiras rectangulares dobladas aproximadamente 180 grados alrededor de un radio predeterminado y manteniéndolo deformado plásticamente (y elásticamente) durante las condiciones de prueba ver figura 2.4f.



Alternative	1		2		3		4		5		6		7		8	
	mm	in.	mm	in.	mm	in.	mm	in.	mm	in.	mm	in.	mm	in.	mm	in.
A	203	3.2	50	2.0	20	0.8	2.5	0.1025	10	0.4	32	1.26	14	0.55	5	0.2
B	102	4.0	50	3.5	9	0.35	3.0	0.12	7	0.28	25	0.98	38	1.50	16	0.6
C	120	4	50	3.5	20	0.8	1.5	0.06	8	0.31	35	1.4	35	1.4	16	0.6
D	130	5.1	103	4.0	15	0.6	3.0	0.12	6	0.24	45	1.77	32	1.26	13	0.51
E	150	5.9	140	5.4	15	0.6	0.8	0.03	3	0.12	61	2.40	20	0.8	9	0.35
F	310	12.2	250	9.8	25	0.98	13.0	0.51	13	0.51	105	4.13	50	3.5	32	1.26
G	210	20.1	400	18.1	25	0.98	6.5	0.26	13	0.51	136	5.35	165	6.5	76	3.0

Note: n = 1.57 rad

Figura 2.4f Probetas típicas en U para SCC. a) Varios métodos de esforzamiento. b) Típicas dimensiones de las probetas dobladas en U.

Cargas Estáticas de Especímenes Pre-Agrietados.

Se usan especímenes pre-fracturados y se basa en el concepto que estructuras grandes con diferentes espesores son idóneos para contener defectos de agrietados.

La fuerza mecánica motriz para la fractura puede medirse con la teoría de mecánica de fractura en términos del factor de intensidad K , el cual es expresado en términos de la carga aplicada, la profundidad de la grieta y la geometría de la probeta de prueba. A un cierto nivel de K , la susceptibilidad a SCC se inicia y crece en un cierto medio ambiente. Pero abajo del nivel la propagación no es percibida por observación.

El objetivo de usar especímenes pre-fracturados es determinar el K_{Isc} o el K_{th} para una combinación de aleaciones y medios ambientes.(figura 2.4g.).

Cargas Dinámicas: Pruebas de Velocidad de Deformación Lenta. (SSRT)

Las pruebas de velocidades lentas de deformación pueden usarse para una amplia variedad de productos, incluyendo partes unidas por soldadura. Las pruebas pueden hacerse con probetas de tensión, flexión, ranurados o preagrietados.

La principal ventaja de las pruebas de velocidad de deformación lenta es la rapidez con la cual la susceptibilidad a SCC de una aleación y medio ambiente particular puede ser determinado.

Las pruebas siempre terminan con la fractura del espécimen, y el modo de fractura es entonces comparado con el criterio de susceptibilidad a SCC para el material de prueba.

Configuración de Especímenes Pre-agrietados para SCC

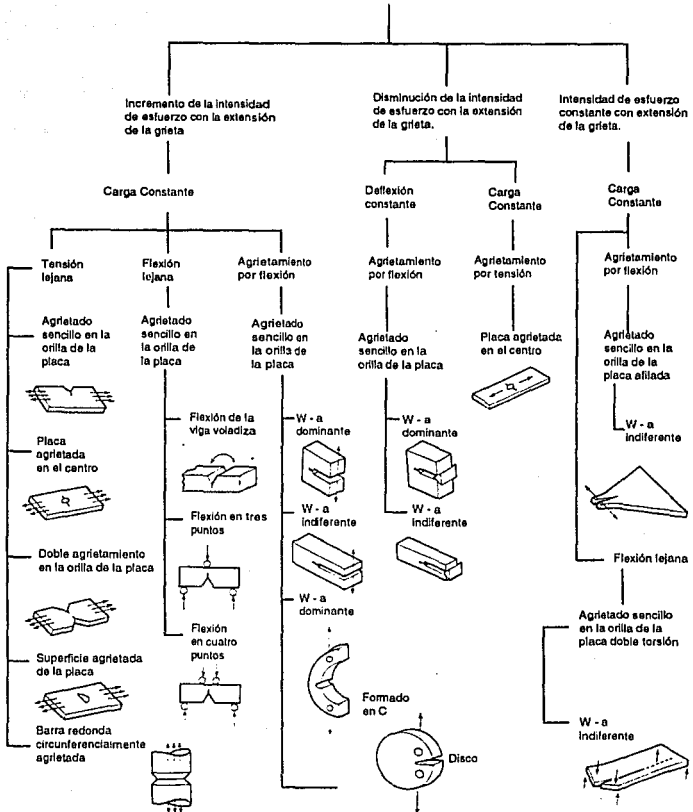


Figura 2.4g. Clasificación de especímenes pre-agrietados para pruebas de SCC.

Velocidad Crítica de Deformación.

La variable más significativa en las pruebas de SSRT es la magnitud de la velocidad de deformación. Si la velocidad de deformación es muy alta la fractura dúctil ocurrirá antes que las reacciones de corrosión tomen lugar. Por lo que velocidades relativamente lentas deberán usarse, pero si son demasiado lentas las velocidades de deformación, la corrosión puede evitarse por la repasivación o reparación de la película.

El rango de velocidades de deformación se encuentran entre 10^{-5} a 10^{-7} plg. seg.^{-1} dependiendo de la aleación y el sistema ambiental.

La reacción de repasivación que es observada a muy bajas velocidades de deformación y que impide la SCC anódica no ocurre cuando el agrietamiento es resultado de la fragilidad por hidrógeno.

La diferencia mecanística puede distinguirse entre SCC anódica (trayectoria activa de corrosión) y SCC catódica (fragilidad por hidrógeno) figura 2.4h.

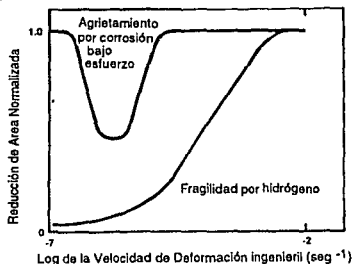


Figura 2.4h Presentación esquemática del efecto de la velocidad de deformación sobre el SCC y fragilidad por hidrógeno.

Las velocidades de deformación aplicadas que se sabe pueden promover el SCC en sistemas metal/medio ambiente se enlistan en la tabla 2.4b y en la figura 2.4i se esquematiza una máquina de deformación constante.

Sistema	Velocidad de deformación aplicada, 1/seg
Aleaciones de aluminio en soluciones de cloruro.....	10^{-4} y 10^{-7}
Aleaciones de cobre en soluciones amoniacales y nitratos.....	10^{-6}
Aceros en soluciones de carbonato, hidróxidos o nitratos.....	10^{-6}
Aleaciones de magnesio en soluciones de cloruro/ cromato.....	10^{-5}
Aceros inoxidables en soluciones de cloruro.....	10^{-6}
Aceros inoxidables en soluciones a elevadas temperaturas.....	10^{-7}
Aleaciones de titanio en soluciones de cloruro.....	10^{-5}

Tabla 2.4b Velocidades críticas de deformación que promueven SCC en varios sistemas metal/ medio ambiente.

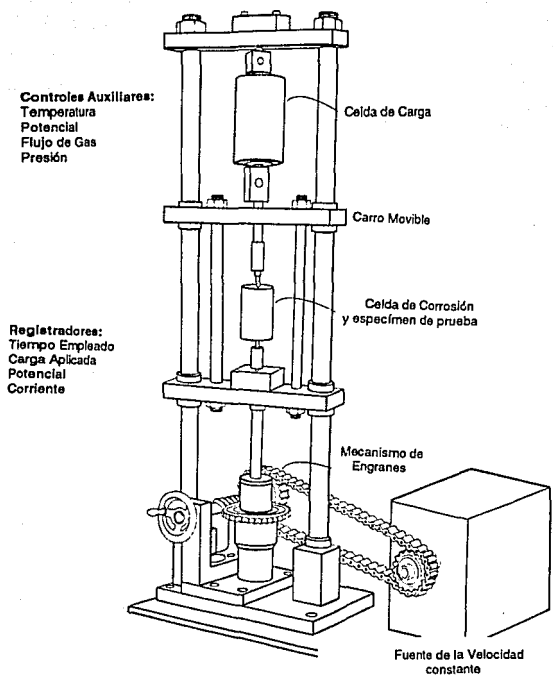


Figura 2.41 Aparato de prueba típico para velocidades de deformación lenta.

Validez de Resultados

Para eliminar lo que no afecta a la SCC, pruebas paralelas son conducidas en un medio inerte y una relación del resultado obtenido en el medio corrosivo dividido por el resultado obtenido en el medio inerte es comunmente usado como un índice de susceptibilidad a SCC. (ver figura 2.4j)

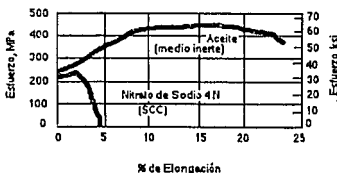


Figura 2.4j Curvas de esfuerzo nominal contra elongación para un acero al carbono - manganeso en pruebas de velocidad de deformación lenta en Nitrato de Sodio 4N caliente y en aceite a la misma temperatura.

Los resultados de SSRT en un medio amargo generalmente manifiestan cinco clases de comportamiento:

Categoría 1 - Inmune.- El material no muestra evidencia del efecto del medio ambiente sobre el crecimiento de la grieta en un examen microscópico. La relación de ductilidad es igual o mayor a 0.9.

Categoría 2 - Prácticamente inmune.- No se muestra prácticamente algún efecto sobre la grieta al examinarse microscópicamente y la relación de ductilidad es de 0.65 a 0.9.

Categoría 3 - Ligeramente susceptibles en condiciones extremas.- Los materiales son ligeramente susceptibles en

condiciones extremas y muestran un ligero agrietamiento secundario únicamente en la región de "encuellamiento" de la sección medida de la probeta. La relación de ductilidad es de 0.75 a 0.95.

Categoría 4 - Moderadamente susceptibles.- El medio ambiente induce la fractura frágil sobre la superficie final de la fractura. Un agrietamiento secundario en la sección de medida y en la región de encuellamiento aparece. La relación de ductilidades es entre 0.5 y 0.75.

Categoría 5 - Susceptible.- El medio ambiente induce fractura frágil. El agrietamiento secundario se extiende en la sección de medida y el "encuellamiento" es casi eliminado. La relación de ductilidad es menor de 0.5.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizaron las pruebas mecánicas para los diferentes tratamientos térmicos del acero 4140. Los resultados son mostrados en la tabla 3a.

TRATAMIENTO TERMICO	Rest. Tensión (Kg/mm ²)	Esfuerzo de % Cedencia (Kg/mm ²)	Elongación	%R.A.	Dureza (RWC)
RECOCIDO	73.62	42.57	25	56	25
NORMALIZADO	126.37	66.85	10.9	41.22	38
TEMPLE-REVENIDO A 300° C	168.05	146.36	13.21	42	46
TEMPLE -REVENIDO A 500° C	127.34	89.19	17	56	35
TEMPLE-REVENIDO A 700° C	93.93	72.3	26.42	62	20

Tabla 3a. Resultados de las pruebas mecánicas del acero 4140

Las pruebas gravimétricas, electroquímicas y las de velocidad de deformación lenta ocuparon como solución electrolítica la propuesta en un medio amargo por la norma NACE TMO 177-90, la cual consiste de una solución acuosa acidificada, purgada con nitrógeno y saturada con H₂S. El pH en el inicio de la prueba fue de 2.7 y éste se mantuvo en un valor de 4 durante la prueba. La solución de prueba consiste en una solución al 5% en peso de Cloruro de Sodio y 0.5% en peso de Acido acético en agua desionizada o destilada.

Método Gravimétrico.

La medición de la velocidad de corrosión por pérdida de peso para 15 y 30 días se realizó siguiendo la norma NACE TMO 169-76

la cual se hace por duplicado y puede resumirse en los siguientes pasos:

- Preparación de la muestra.- El acero 4140 cuya composición se muestra en la tabla 3b. se cortó en rodajas de 0.5 plg. de diámetro, para someterlos a los diferentes tratamientos térmicos:

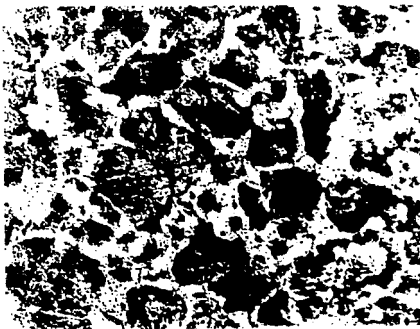
- a) Temple a 900°C y Revenidos a 300, 500 y 700°C
- b) Recocidos a 900°C y enfriados dentro del horno
- c) Normalizado a 900°C y enfriado al aire

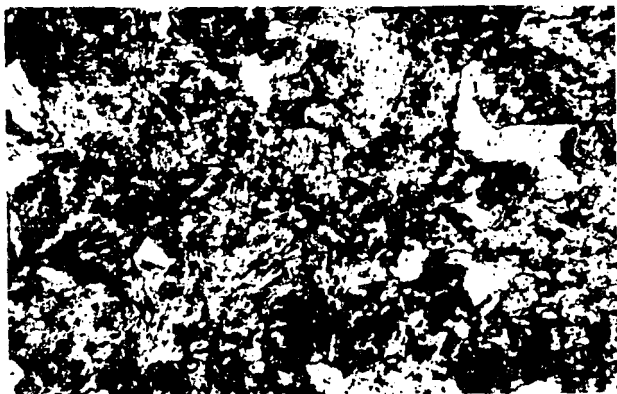
Tabla 3b. Composición química del acero 4140

%C	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%Si	%P	%S	%Cu	%Al	%B
0.45	0.86	0.8	0.08	0.17	0.28	0.018	0.016	0.093	0.044	0.0005

Las estructuras metalográficas son mostrados en la figura 3a.

Recocido
(Ferrita Proeutectoide
+ Períta a 100x)





Normalizado (Ferrita Proeutectoide + Perlita a 400x)



Temple y Revenido a 300°C (Ferrita + Bainita a 100x)



Temple y Revenido a 500°C (Ferrita + Cementita a 100x)



Temple y Revenido a 700°C
(Carburos esferoidizados dispersados en la ferrita a 400x)

Figura 3a. Fotos de las microestructuras de los diferentes tratamientos térmicos aplicados al acero 4140.

Una vez tratadas las rodajas del acero 4140 se hicieron perforaciones en la esquina de las rodajas con una broca de 1/8 de píg.

- Limpieza.- Las piezas se secaron perfectamente, y se eliminaron las grasas y óxidos que pudieran tener, ésto se hizo lijando las rodajas con una lija No. 600 en contacto con agua y luego se enjuagaron con acetona y posteriormente se secaron con aire.

- Pesada.- Las muestras se pesaron en una balanza analítica. La pesada se hizo con pinzas para no dejar grasa en las muestras. Se registró el peso de cada una por triplicado y se les anudó hilo nylon etiquetándose cada probeta.

- Inmersión.- Se utilizó un vaso de precipitado con tapón de hule, a éste se le agregó la solución de prueba se sumergieron las probetas en la solución y posteriormente se purgó la solución con nitrógeno durante una hora para eliminar el oxígeno de la solución. (ver fig. 3b)



Figura 3b. Prueba de pérdida de peso.

El método de la pérdida de peso se utiliza para determinar la velocidad de corrosión de los metales en un medio de prueba de un electrolito. Utilizado como método básico de evaluación, puede ser aplicado con gran precisión, cuando se conocen los cambios de peso de los metales. El método de pérdida de peso química - agua - muestra de agua dulce puede ser usado para medir la pérdida de peso de los metales en soluciones acuosas de sales de ácidos inorgánicos.

$$V_{corr}(mpy) = \frac{W}{D \cdot A \cdot T}$$

donde:

W = pérdida de peso (mg)

D = densidad del espécimen (g/cm³)

A = área del espécimen (plg²)

T = tiempo de exposición (hrs)

Los resultados de los cálculos de la velocidad de corrosión por pérdida de peso se muestran en el Anexo I.

Pruebas Electroquímicas (Medición del Ecorr, Ip y extrapolación de Tafel)

Para llevar a cabo las pruebas electroquímicas se utilizó un potencióstato VIMAR PG - 2 EV, un matraz de 5 litros al cual se llenó con el electrolito de prueba purgado con nitrógeno y saturado con H₂S. Se utilizaron como electrodos, el de trabajo, el cual consistía de las piezas de acero con su respectivo tratamiento térmico montados en resina epoxi de color negro en frío (las muestras fueron previamente limpiadas con papel lija 400 y 600); un electrodo auxiliar hecho de carbono, quien se usó como cátodo y un

Al término de los tiempos elegidos (15 y 30 días) se retiraron las muestras y se sometieron a una limpieza química por intervalos de 1 minuto de tiempo con ácido clorhídrico y utilizando como inhibidor cloruro de antimonio, luego se enjuagaron con agua desionizada y acetona y se secaron con aire, posteriormente se pesaron las muestras. La operación de limpieza química - agua - acetona se repitió varias veces hasta que el peso de la muestra se mantenía constante, después se aplicó la fórmula:

$$V_{\text{corr}}(\text{mpy}) = 534W/\text{DAT}$$

donde:

w = pérdida de peso (mg)

D = densidad del espécimen (g./cm^3)

A = área del espécimen (plg^2)

T = tiempo de exposición (hrs)

Los resultados de los cálculos de la velocidad de corrosión por pérdida de peso se muestran en el Anexo I.

Pruebas Electroquímicas (Medición del E_{corr} , R_p y extrapolación de Tafel)

Para llevar a cabo las pruebas electroquímicas se utilizó un potencióstato VIMAR PG - 2 EV, un matraz de 5 bocas el cual se llenó con el electrolito de prueba purgado con nitrógeno y saturado con H_2S . Se utilizaron como electrodos, el de trabajo, el cual consistía de las piezas de acero con su respectivo tratamiento térmico montados en resina epóxi de colado en frío (las muestras fueron previamente lijadas con papel lija No. 600); un electrodo auxiliar hecho de carbón grafito de alta pureza y un

electrodo de calomelanos saturado de KCl como electrodo de referencia el sistema es mostrado en la figura 3c.



Figura 3c. Sistema de prueba para evaluación de las propiedades electroquímicas.

Mediciones.

E_{corr}: diariamente se midió el E_{corr}, el cual se graficó contra tiempo para cada tratamiento térmico. Ver Anexo II.

R_p: una vez determinado el E_{corr} se utilizó la técnica de 3 puntos para determinar R_p, la cual se realiza polarizando la pieza más menos 20 mV desde el sentido catódico al anódico y se procedió a determinar la relación $\Delta E/\Delta I$ la cual nos da la medida de la resistencia de polarización, éstos datos se graficaron contra tiempo. Ver Anexo III.

Extrapolación de Tafel: Una vez determinado el potencial de reposo para cada probeta, se realizó la polarización desde menos a más 300 mv a partir de cada E rep. para cada tratamiento térmico. Estos valores se registraron al graficar sobrepotencial vs. logI para de ahí determinar la velocidad de corrosión usando la siguiente ecuación:

$$V_{corr}(m\text{py}) = 0.13I(E.W)/D$$

donde:

I = densidad de corriente ($\mu\text{amp}/\text{cm}^2$)

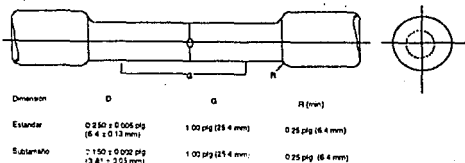
E.W = peso equivalente (g)

D = densidad (g/cm^3)

Las V_{corr} determinadas se encuentran tabuladas en el anexo IV

Pruebas de Corrosión Bajo Esfuerzo.

Para realizar las pruebas de corrosión bajo esfuerzo se tuvieron que fabricar probetas de tensión con las dimensiones que se muestran en la figura 3d y someterse a los diferentes tratamientos térmicos.



a)

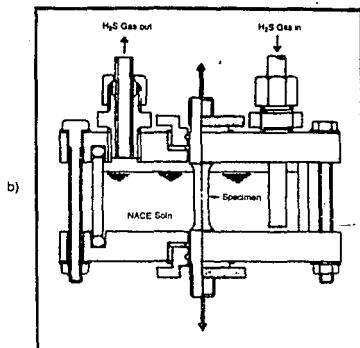


Figura 3d. a) Dimensiones de la probeta estándar; b) Probeta de tensión colocado en el recipiente de prueba.

Se llevaron a cabo pruebas en medio inerte y en H_2S con la solución de prueba propuesta por NACE. El sistema es mostrado en la figura 3e.

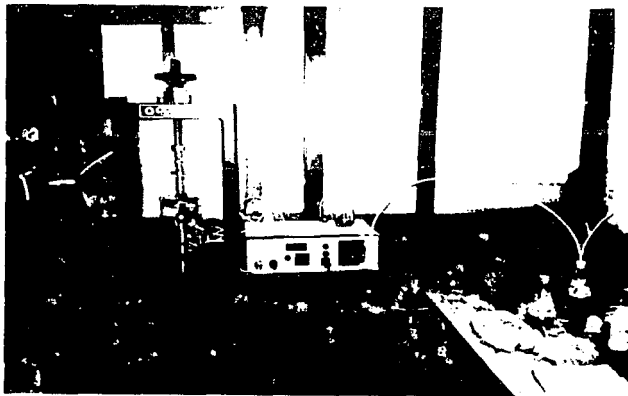


Figura 3e. Sistema de corrosión bajo esfuerzo.

Esto se realizó aplicando un esfuerzo dinámico a la probeta de tensión utilizando una velocidad constante de 5.78×10^{-7} $\mu\text{g}/\text{seg.}$, llevando la prueba hasta el punto de ruptura. Los resultados obtenidos se localizan en el Anexo V y son mostrados sus valores en la tabla 3c y graficados los valores normalizados en las figuras 3f y 3g.

Tabla 3c. Resultados de las pruebas de corrosión bajo esfuerzo en medio inerte y en H_2S

TRATAMIENTO TERMICO	R.T (lb/in ²)	Ec (lb/in ²)	% E	%R.A.	Tiempo de Falla(hrs)
NORMALIZADO	97500	84000	18.4	47	117
RECOCIDO	83036.43	65151.66	20.43	54.55	130.7
TEMPLE - REVENIDO 300°C	78325.2	70500	8.5	38	75.8
TEMPLE - REVENIDO 500°C	92800	78200	13.1	56	84.3
TEMPLE - REVENIDO 700°C	94673	74741	24.43	61	119.5

TRATAMIENTO TERMICO	R.T (lb/in ²)	Ec (lb/in ²)	% E	%R.A.	Tiempo de Falla(hrs)
NORMALIZADO	101072	95264	15.47	10.8	67.3
RECOCIDO	87777	77600	16.96	12	74.6
TEMPLE - REVENIDO 300°C	83729	77400	4.2	72	27.85
TEMPLE - REVENIDO 500°C	105688	98700	8.74	0.87	29.1
TEMPLE - REVENIDO 700°C	106042	89587	15.47	11.15	67.3

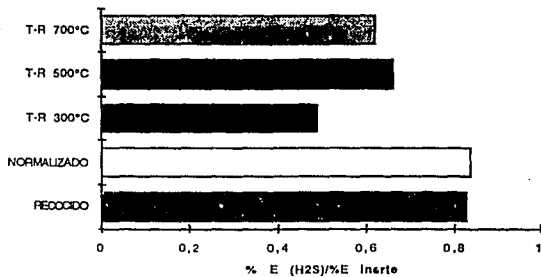


Figura 3f Gráfica de % de elongación normalizado vs. tratamiento térmico.

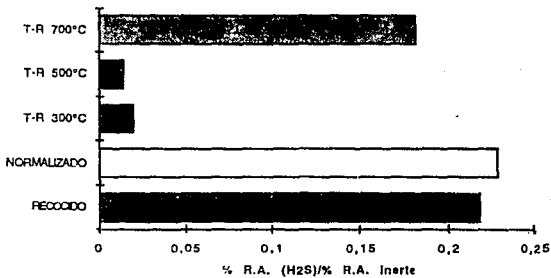


Figura 3g. Gráfica de % de reducción de área normalizada vs. tratamiento térmico.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Pérdida de Peso.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede observar que las velocidades de corrosión para todos los tratamientos térmicos fueron mayores en el período de 15 días. A los 30 días estas velocidades de corrosión disminuyeron. Esto concuerda con lo reportado⁽²⁴⁾.

Las máximas velocidades de corrosión calculadas por pérdida de peso para 15 y 30 días correspondió al tratamiento térmico de Temple y Revenido a 300°C.

También se puede apreciar que existe una similitud en el comportamiento de las velocidades de corrosión obtenidas para 15 y 30 días entre el tratamiento Térmico de Recocido y el Normalizado. Como entre los tratamientos de Temple y Revenido de 500 y 700°C.

Potencial de Corrosión vs. Tiempo.

Todos los potenciales de corrosión de los diferentes tratamientos térmicos parten de un valor negativo (estado activo) y se van haciendo más negativos dentro de los primeros 6 días. (ver anexo II)

Posteriormente del sexto al quinceavo día los potenciales de corrosión alcanzan una cierta estabilidad de valores y después de día 16 al día 28 tienden a disminuir su E_{corr} o mantenerlo casi estable como es el caso del tratamiento Térmico de Temple y Revenido a 500°C.

Resistencia de Polarización.

La R.P.(resistencia de polarización) al inicio del experimento para todos los tratamientos térmicos tiene un valor bajo (que nos indica altas velocidades de corrosión), para los siguientes 5 días esta R.P. tiende a subir, alcanzando un valor máximo entre el sexto y el octavo día y después de bajar su valor hasta el final del periodo de prueba.

Excepto en el caso del Recocido que en los últimos días eleva su R.P. a valores muy altos.

Extrapolación de Tafel.

Las velocidades de corrosión evaluadas por este método para los diferentes tratamientos térmicos excepto para el Temple y Revenido a 700°C que casi su V_{corr} es estable para los primeros 5 días, tienden a aumentar, en el periodo del sexto al catorceavo día las velocidades de corrosión se estabilizan excepto para el tratamiento de Temple y Revenido a 300°C que sigue aumentando en los siguientes días (20 - 28) las velocidades de corrosión siguen en aumento excepto para el Recocido que disminuye drásticamente su V_{corr} .

Susceptibilidad a SCC (Stress Corrosion Cracking).

Para evaluar la susceptibilidad a SCC se evaluaron las propiedades de % de elongación, % de reducción de área y tiempo de falla.

Porcentaje de Elongación.

Todos los tratamientos térmicos que se usaron en el acero 4140 AISI sufrieron una disminución de su % de elongación al ser probados en un medio amargo donde sufrieron una pérdida del 3-7% de su porcentaje de elongación. (Ver anexo V)

Porcentaje de Reducción de Área.

Esta propiedad se vio grandemente afectada ya que la disminución de su % de reducción de área para todos los tratamientos térmicos se encuentra entre el 30 y 50% al ser probados en H₂S. (Ver anexo V)

Tiempo de Falla.

También el tiempo de falla en medio amargo disminuyó en todos los tratamientos térmicos ya que sus tiempos de falla bajaron de 50 a 60 hrs. (Ver anexo V)

5. DISCUSION DE RESULTADOS

Velocidades de Corrosión por Pérdida de Peso y Tafel.

Estas velocidades de corrosión sirvieron para evaluar el efecto que tienen las microestructuras en un medio amargo describiendo el esfuerzo de tensión que se aplicó en las pruebas de corrosión bajo esfuerzo.

Como se ha mencionado en diversos trabajos^(21,22) resulta difícil obtener una similitud en resultados por ambos métodos ya que como se sabe la prueba de corrosión por pérdida de peso determina la velocidad promedio de corrosión y no da la información acerca del mecanismo de corrosión a diferencia de las pruebas electroquímicas.

En éste trabajo se realizó la prueba de pérdida de peso para un periodo de tiempo de 15 y 30 días, obteniéndose resultados que asemejan en algo a lo obtenido por vía electroquímica. Por ejemplo las máximas velocidades de corrosión obtenidas por ambas técnicas fueron alcanzadas por los tratamientos de Temple y Revenido a 300°C y el Normalizado. También se observó que las velocidades de corrosión fueron mayores en el inicio del experimento.

Una de las diferencias que se notaron entre las dos técnicas fue que la velocidad de corrosión por pérdida de peso disminuyeron para todos los tratamientos térmicos a los 30 días, mientras que por Tafel éstas velocidades de corrosión aumentaron a excepción del tratamiento térmico de Recocido el cual muy posiblemente se pasivó, los comportamientos de las velocidades de corrosión para los tratamientos de Temple y Revenido a 500 y 700°C fueron las que mejor se comportaron en promedio durante todo el periodo de prueba con respecto a los demás tratamientos térmicos.

A continuación se tratará de dar explicación al comportamiento que tuvieron los diferentes tratamientos térmicos en las pruebas de corrosión por el método electroquímico.

Temple y Revenido a 300°C

Es el tratamiento térmico que alcanzó las máximas velocidades de corrosión, ésto se puede explicar si entendemos el proceso de Revenido a 300°C.

Cuando la martensita es calentada a bajas temperaturas y enfriada al aire, la martensita empieza a perder su tetragonalidad y la descomposición del carburo epsilon (carburo de transición hexagonal compacto), a cementita ortorrómbica (Fe_3C) ocurre; así mismo la transformación de la martensita de bajo carbono a ferrita (bcc) y cualquier austenita retenida se transforma a bainita inferior.

Esta gran heterogeneidad de fases es posiblemente la causa de las altas velocidades de corrosión ya que estas fases establecen celdas galvánicas que aceleran las reacciones de corrosión.

Recocido y Normalizado.

Las velocidades de corrosión obtenidas para estos tratamientos térmicos fueron algo semejantes obteniéndose una mayor velocidad de corrosión para el Normalizado. Esto puede explicarse así:

En ambos tratamientos térmicos la austenita se transforma en ferrita proeutectoide y perlita, donde se obtiene aproximadamente un 50% en peso de ferrita proeutectoide a 727°C para el acero 4140 AISI.

En el Recocido la ferrita proeutectoide es equiaxial y el grano es relativamente engrosado, la perlita tendrá a su vez un espaciamiento interlaminal engrosado lo que ocasiona una dureza y esfuerzo de tensión bajo y por lo tanto una mayor ductilidad.

En el Normalizado se produce una estructura uniforme de ferrita proeutectoide y perlita, en éste tratamiento se obtiene un refinamiento de grano en la ferrita y el espaciamiento interlaminal de la ferrita, lo que da al acero un mayor esfuerzo y dureza y una disminución ligera de la ductilidad a comparación de un acero totalmente recocido.

Como se aprecia en ambos tratamientos, las estructuras obtenidas son ferríticas perlíticas, y si el Normalizado alcanza mayores velocidades de corrosión se puede deber a que al tener una mayor velocidad de enfriamiento se obtiene un menor tamaño de grano y por lo tanto un mayor límite de grano, éste límite de grano es una zona de

alta inestabilidad ya que ahí se encuentra un alta concentración de esfuerzos e impurezas que pueden actuar como microceldas y aumentar la velocidad de corrosión. Otro factor que puede influenciar a la diferencia de velocidades de corrosión obtenidas entre ambos tratamientos es la cantidad de ferrita y perlita obtenida en ambos tratamientos térmicos.

Temple y Revenido a 500 Y 700°C

Ambos tratamientos fueron los que mejor resistencia a la corrosión presentaron un un medio amargo.

En el rango de temperaturas de Revenido(400-650°C) existe el crecimiento de las partículas de cementita, la unión de las partículas de carburo permite que se vea una mayor parte de la matriz ferrítica y a temperaturas más altas de Revenido (650 a 720°C) se alcanzan a producir partículas globulares de cementita. Yoshino⁽⁸⁾ menciona que al crecer la cementita en este rango de temperaturas existe una pérdida considerable de sitios de trampa en el acero, (ya que la interfase del carburo tiene una gran energía de enlace con el hidrógeno) por lo que la cementita no es tan importante como sitio de trampa a elevadas temperaturas como son los carburos de cromo y molibdeno, que se forman y actúan como sitios de trampa del hidrógeno.

La precipitación de carburos afecta el hidrógeno tomado debido al cambio de condiciones de superficie. Aún permanece incertidumbre sobre cual etapa determina la reacción catódica en soluciones conteniendo H_2S , si la descarga del protón, la recombinación química o la recombinación electroquímica.

El hidrógeno tomado varía en buena armonía con el cambio de dureza, la cantidad de hidrógeno absorbido comienza a incrementarse al comienzo del endurecimiento secundario por los carburos de molibdeno y cromo y éste continúa incrementándose hasta que toma lugar el sobrevejecimiento y entonces la precipitación de carburos tiene un papel importante en la toma de hidrógeno.

La interfase del carburo tiene una gran energía de enlace por lo que actúa como sitio de trampa.

Es por eso que el tratamiento térmico de Revenido a 700°C resultó ser el de mejor comportamiento, debido a los carburos que se forman

a esa temperatura lo cual es corroborado por el trabajo de Yoshino y se muestra en las figuras 2.2.2a y 2.2.2b.

Pruebas de Velocidad de Deformación Lenta (SSRT).

Los resultados que se obtuvieron para evaluar la susceptibilidad a SCC del acero 4140 en un medio amargo por SSRT demostraron como las propiedades mecánicas (% de elongación y % de reducción de área) y el tiempo de falla fueron disminuidos drásticamente sus valores, al exponerse el acero con sus diferentes tratamientos térmicos a un ambiente agresivo (H_2S en solución). Así también se puede apreciar el tipo de fractura frágil que ocasionó dicho ambiente. (ver figuras 5a-d).

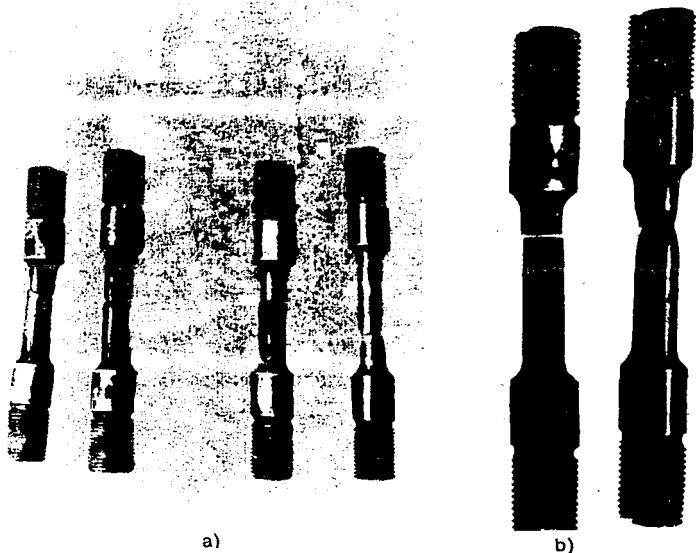
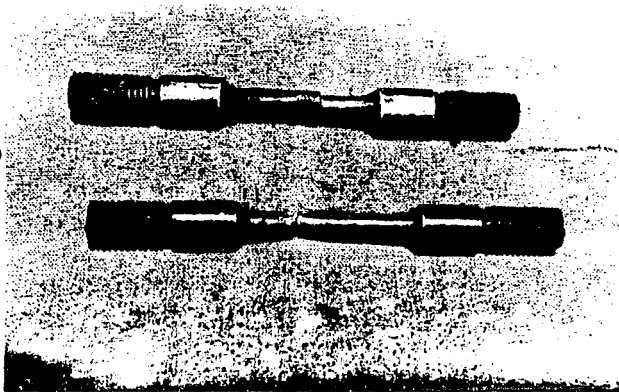


Figura 5 a) Probetas Normalizadas y Recocidas;
b) Probeta Templada y Revenida a 300°C

c)



d)

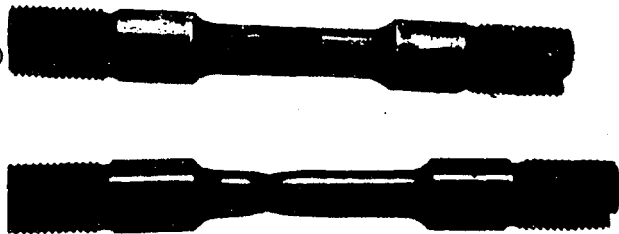


Figura 5 c) Probeta Templada y Revenida a 500°C;

d) Probeta Templada y Revenida a 700°C

La evaluación de la susceptibilidad a SCC se realizó utilizando los valores normalizados de % de reducción de área y % de elongación (ver figura 3f y 3g) y utilizando las categorías de susceptibilidad a SCC usadas por McIntyre⁽²³⁾, con lo que nos encontramos que los materiales caen dentro de la categoría 5, es decir son susceptibles a SCC si son evaluados por la relación de ductilidad del % de reducción de área. Los valores obtenidos muestran que el valor más bajo de la relación de ductilidad es para el tratamiento térmico de Temple y Revenido a 500°C y la relación de ductilidad usando los % de elongación marcan a los tratamientos térmicos de Normalizado y Recocido como ligeramente susceptibles a SCC al tratamiento de Temple y Revenido a 300°C como susceptible a SCC y los Templados y Revenidos a 500 y 700°C moderadamente susceptibles.

Los resultados obtenidos por éste método pueden considerarse buenos hasta cierto punto, si bien por un lado se observa que el acero con sus diferentes tratamientos térmicos es susceptible a SCC y presenta fracturas frágiles al ser expuesto en medio amargo, pero por otro lado no permitió evaluar que tratamiento térmico resulta más benéfico para ser resistente a SCC. Esto puede deberse a:

- 1) Las velocidades de deformación fueron demasiado lentas lo cual propicia la fragilidad por hidrógeno (ver figura 2.4h) lo que ocasiona que no se establezca el balance entre las velocidades de los procesos mecánicos los cuales promueven las fallas dúctiles y las velocidades de los procesos de corrosión los cuales promueven la propagación del agrietamiento de corrosión bajo esfuerzo y la fractura frágil, siendo predominante el aspecto electroquímico.

- 2) El medio de prueba propuesto por NACE, resultó ser demasiado agresivo, es decir propicia en exceso la fragilización por hidrógeno a velocidades lentas de deformación por lo que el proceso electroquímico se mostró predominante con respecto al mecánico.

Algunos trabajos⁽¹⁾ encuentran que una velocidad rápida (1×10^{-5} plg/plg.seg) puede ser buena en ambientes amargos dando un efecto consistente de fragilidad y obteniéndose útiles diferenciaciones entre materiales menos y mas sensibles a SCC.

- 3) La gran pérdida de propiedades mecánicas y la fractura frágil que se obtuvieron en las pruebas de corrosión bajo esfuerzo para todos los tratamientos térmicos, se debió al gran efecto catalítico que tiene el

sulfuro de hierro formado en la superficie del carbón que por su gran cantidad de hidrógeno atrae a más, se genera un fenómeno anómalo a las impenetraciones: ligeros con grandes deformaciones residuales como puede ser en la curva de los gases donde normalmente por la continua deformación plástica el que normalmente experimenta las pruebas, lo cual ocasiona la reducción de energía de elongación de las épocas de metal que están sujetos a una curva de tensión y promueven la pérdida de propiedades mecánicas por fragilidad por hidrógeno.

sulfuro de hierro formado en la superficie que ocasiona que una gran cantidad de hidrógeno entre al metal y se difunde éste hidrógeno atómico a las imperfecciones ó lugares con elevados esfuerzos residuales como puede ser en la punta de una grieta interior formada por la continua deformación plástica al que estuvieron expuestas las probetas, lo cual ocasiona la reducción de energía de superficie de los átomos de metal que estan sujetos a una fuerza de tensión y promueven la pérdida de propiedades mecánicas por fragilidad por hidrógeno.

6. CONCLUSIONES

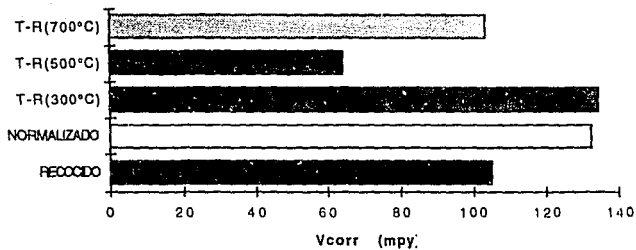
De los resultados experimentales se puede concluir lo siguiente:

- a) Las altas velocidades de corrosión que se obtienen en medio amargo se deben principalmente a la heterogeneidad de fases.
- b) Los tratamientos de Temple-Revenido a 500 y 700°C fueron los que mayor resistencia a la corrosión presentaron, debido a que precipitan carburos los cuales actúan como sitios de trampa de hidrógeno en acuerdo con trabajos anteriores y relacionados a la corrosión bajo esfuerzo en medio amargo.
- c) Todos los tratamientos térmicos que se aplicaron al acero 4140 al ser sometidos a corrosión bajo esfuerzo mostraron fragilidad por hidrógeno.
- d) Al realizar las pruebas de corrosión bajo esfuerzo no se pudo evaluar que tratamiento térmico era más resistente a SCC, esto se debió posiblemente a la baja velocidad de deformación que se utilizó y al medio de prueba tan agresivo que favorece la fragilización por hidrógeno. Por lo que se puede recomendar utilizar velocidades de deformación más altas o posiblemente empezar la prueba desde un 70 a un 90% del esfuerzo de cedencia del material de prueba.
- e) Las pruebas electroquímicas lograron manifestar de una forma más clara el efecto que tienen las microestructuras de los diferentes tratamientos térmicos en las velocidades de corrosión en un medio amargo en comparación con las pruebas de corrosión bajo esfuerzo, las cuales por su naturaleza favorecen altamente la fragilidad por H, debido a la deformación plástica al cual está sometido el espécimen de prueba no permitiendo ver el efecto de las microestructuras y los carburos formados en su resistencia a la corrosión bajo esfuerzo.

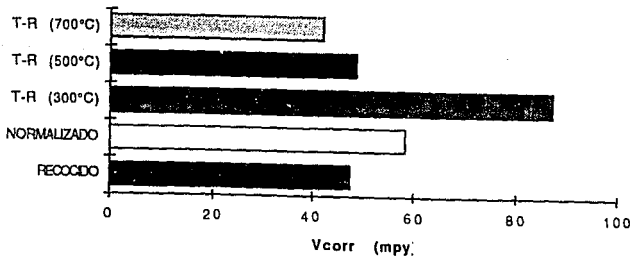
ANEXOS

A N E X O I

15 DIAS

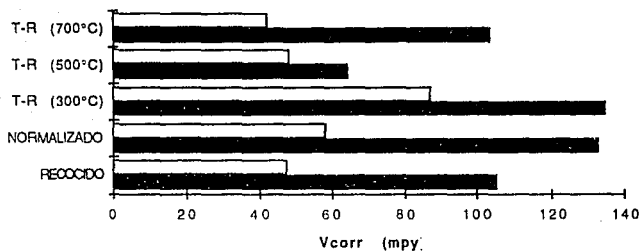


30 DIAS



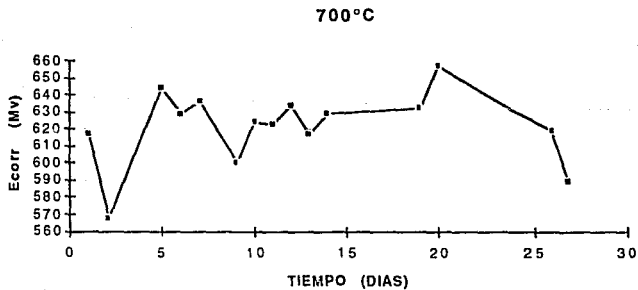
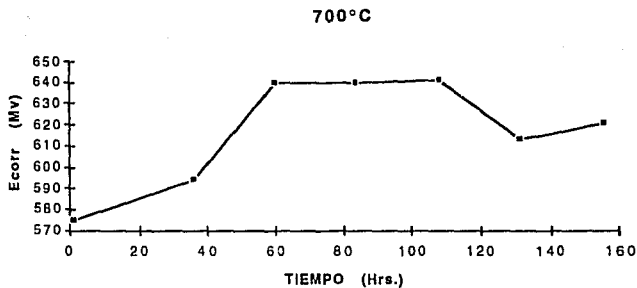
Gráficas de velocidad de corrosión
por pérdida de peso para 15 y 30 días
contra tratamiento térmico.

Vcorr de 15 y 30 días

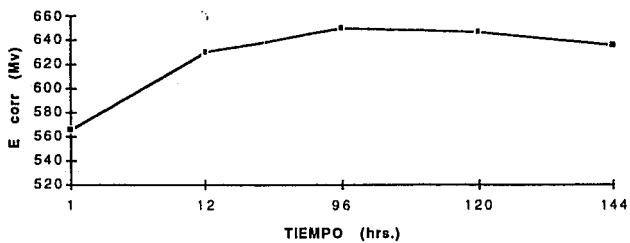


Comparación de las velocidades de
corrosión por pérdida de peso para
15 y 30 días contra tratamiento térmico.

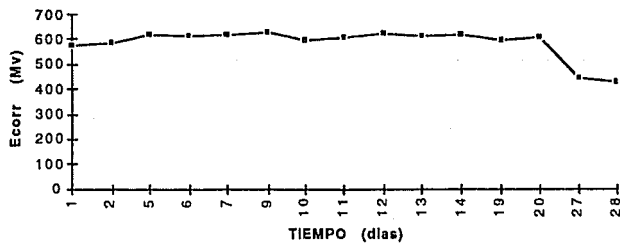
A N E X O I I



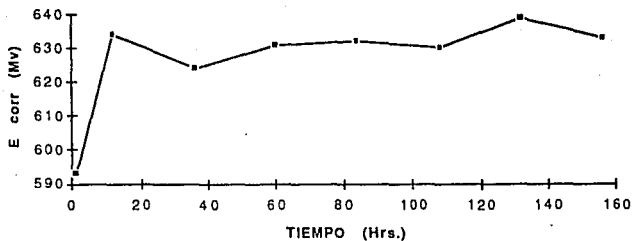
RECOCIDO



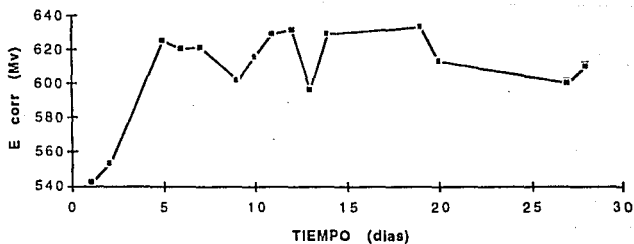
RECOCIDO



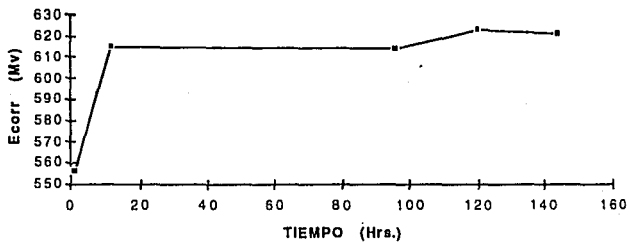
NORMALIZADO



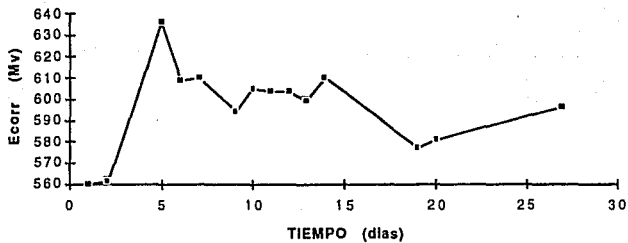
NORMALIZADO

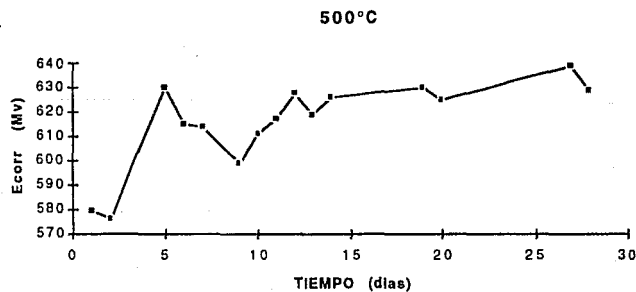
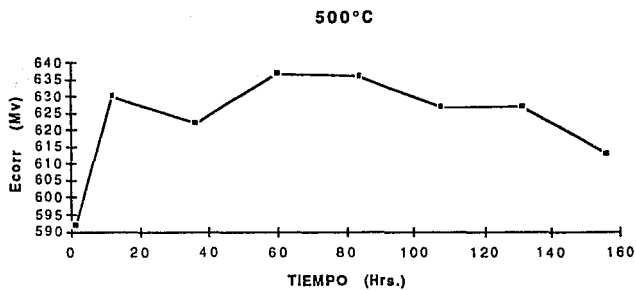


300°C



300°C





ANEXO III

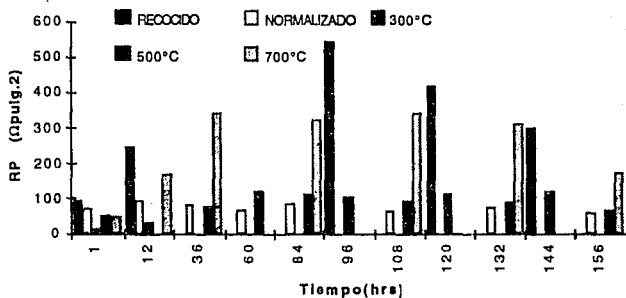


Tabla de Resistencia de polarización contra tiempo(hrs) para cada tratamiento térmico

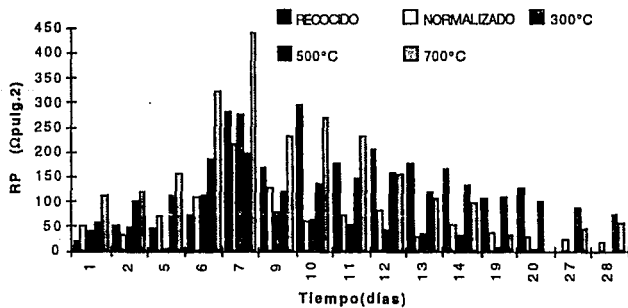


Tabla de resistencia de polarización contra tiempo(días) para cada tratamiento térmico

ANEXO IV

Valores de las velocidades de corrosión determinados por extrapolación de Tafel para a) Recocido, b) Normalizado, c) Temple y Revenido a 300°C, d) Temple y Revenido a 500°C, e) Temple y Revenido a 700°C.

a) Tiempo(hr)	Vcorr (mpy)	b) Tiempo(hr)	Vcorr (mpy)
1	17.29	1	69.57
12	28.16	12	76.28
96	35.23	36	92.99
120	43.28	60	133.10
144	55.51	84	111.70
		108	120.82
		132	117.14
		156	193.75

Tiempo (días)	Vcorr (mpy)	Tiempo (días)	Vcorr (mpy)
1	67.90	1	83.21
2	43.37	2	122.17
5	37.00	5	67.06
6	53.61	6	70.23
7	46.26	7	60.22
9	63.34	9	49.24
10	70.27	10	122.26
11	61.06	11	115.88
12	64.55	12	114.95
13	60.55	13	144.18
14	72.51	14	157.86
19	70.37	19	122.26
20	89.49	20	229.96
27	1.930	27	271.01
28	2.160	28	380.52

c) Tiempo(hr)	Vcorr (mpy)	d) Tiempo(hr)	Vcorr (mpy)
1	40.11	1	26.94
12	72.32	12	36.62
96	63.48	36	45.75
120	106.39	60	41.93
144	76.23	84	60.96
		108	92.66
		132	92.66
		156	115.51

Tiempo (días)	Vcorr (mpy)	Tiempo (días)	Vcorr (mpy)
1	62.27	1	102.00
2	31.70	2	74.79
5	44.80	5	27.18
6	88.24	6	51.66
7	102.06	7	45.33
9	98.15	9	33.51
10	155.58	10	39.88
11	230.00	11	45.33

12	238.00
13	306.94
14	326.44
19	2023.63
20	7381.50
27	9676.00

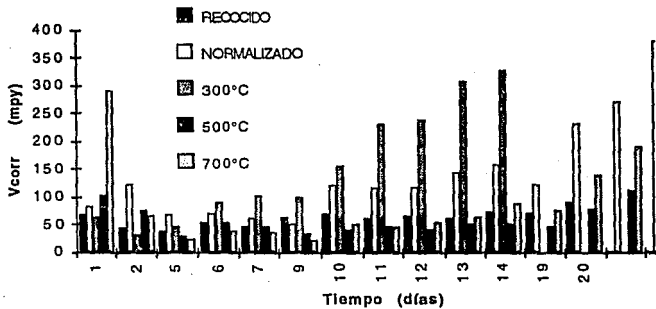
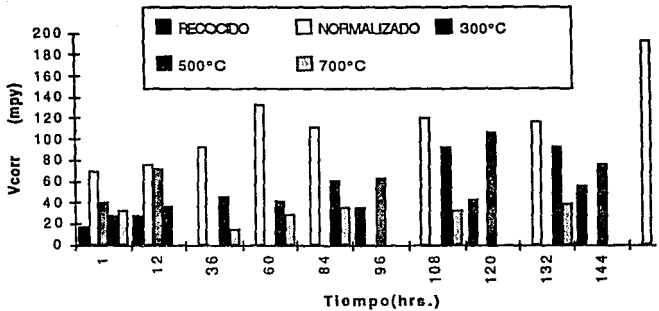
12	41.70
13	49.38
14	50.31
19	45.33
20	76.14
27	110.62
28	115.14

e) Tiempo(hr)Vcorr (mpy)

1	32.00
36	14.84
60	28.62
84	35.18
108	32.90
132	39.46
156	44.00

Tiempo (días)Vcorr (mpy)

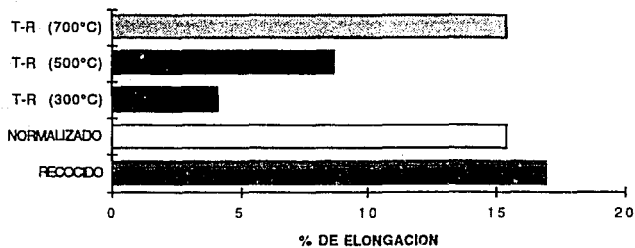
1	288.88
2	64.41
5	23.36
6	38.35
7	35.65
9	21.00
10	49.00
11	46.00
12	53.80
13	63.25
14	85.86
19	73.81
20	138.50
26	188.91
27	113.32



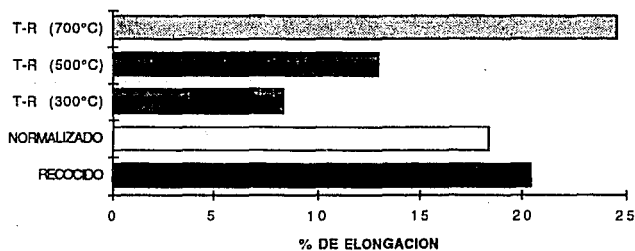
Gráficas de Velocidad de Corrosión por Extrapolación de Tafel por horas y por días vs. Tratamiento Térmico.

ANEXO V

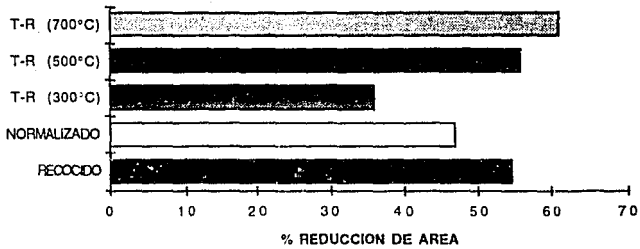
EN ACIDO SULFHDRIICO



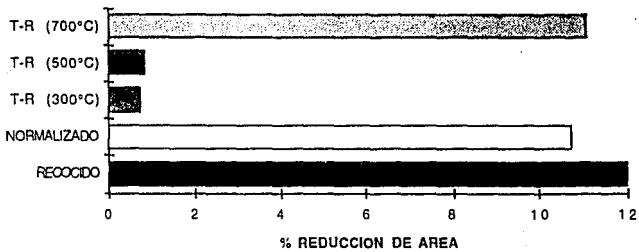
MEDIO INERTE



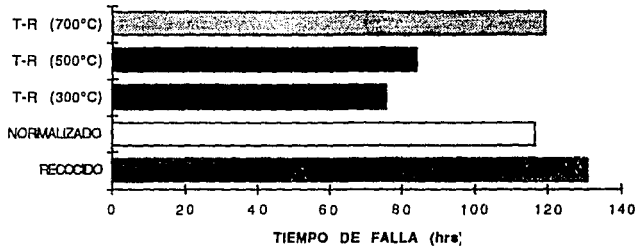
EN MEDIO INERTE



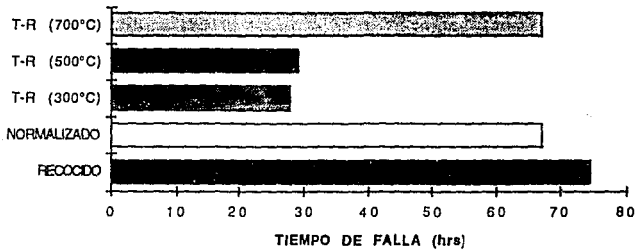
EN ACIDO SULFHIDRICO



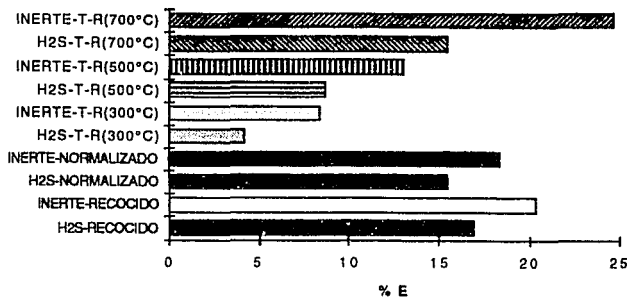
EN MEDIO INERTE



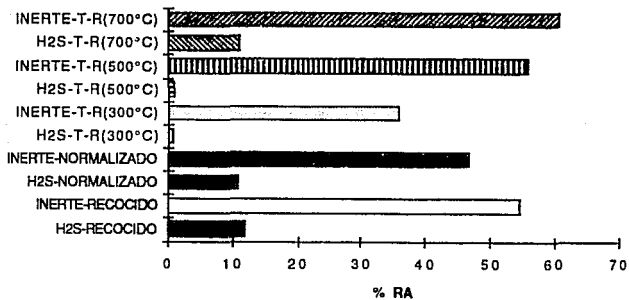
EN ACIDO SULFHDRIDICO



COMPARACION DE % DE ELONGACION

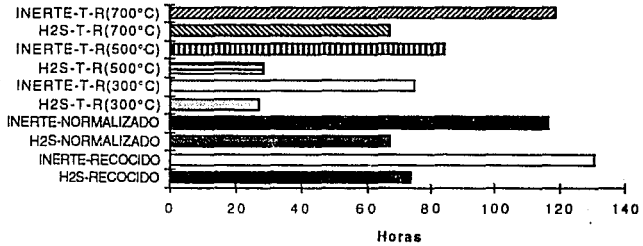


COMPARACION DE REDUCCION DE AREA



Comparación

Tiempo de Falla



7. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Y.Yoshino and Y.Minosaki., **Sulfide Stress Cracking Resistance of Low-Alloy Nickel Steels.** Corrosion NACE,1986.
- 2.- M.O.Speidel and P.M.Fourt., **Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in Industrial Circumstances.**
- 3.- Javier Avila/Joan Genescá., **Más Allá de la Herrumbre;** Co.La Ciencia desde Mexico. Num.9 FCE.SEP.CONACYT México D.F.,1986.
- 4.- José R.Galvele., **Corrosión.** Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico Washington,D.C.1979.
- 5.- José A. González Fernandez.,**Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión.** Consejo Superior de Investigaciones Científicas Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid.,1984.
- 6.- A.Chavane,M.Habashi,G.M.Pressouyre and Galland., **High Strength Steels with Improved Sulfide Stress Cracking Resistance.** Vol.42, No.1 January. Corrosion NACE.1986.
- 7.- Grobner,D.L.Sponeller., **Effect of Molybdenum content on the Sulfide Stress Cracking Resistance of AISI 4130-type Steel with 0.035% Cb.** Vol.35, No.6 June.Corrosion NACE.1979.
- 8.- Yuichi Yoshino., **Metallurgical Influences on the Hydrogen Uptake by Steel in H₂S Environment.**Vol.39,No.11 November. Corrosion NACE 1983.
- 9.- G.V.Karpenko and I.I.Vasilenko., **Stress Corrosion Cracking of Steels.** Freund Publishing House 1979. Trans Tech House CH-4711 Aedermanns Dorf Switzerland 1979, Edited by A.Aladjem D.SC.
- 10.- J.C.Turn,B.E.Wilde,and C.A.Troianos., **On the Sulfide Cracking of Line Pipe Steels.** Vol.39, No.9, September. Corrosion NACE.1983.

- 11.- J.P. Frazer and G.G. Eldredge., **Influence of Metallurgical Variables on Resistance of Steels to Sulfide Corrosion Cracking.** Vol.1,No.14,p. 524t,Corrosion 1958.
- 12.- E.Herzog;**Developing Steels to Resist Hydrogen Sulfide.,** Vol.53,p.6 A.Ind.& Eng.Chem. 1961.
- 13.- P.G. Bastien;**The Phenomena of Cracking and Fracture of Steel in the Presence of Moist Hydrogen Sulfide.Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture;**Met.Soc.AIME Pub Interscience.(1959).
- 14.- J.Dedieu and L.Pennec;**Fracture Test on Steel Specimens After Chemical or Cathodic Charging;** Mem. Sci. Rev.Met, Vol.56, p.582.(1959).
- 15.- R.S. Treseder and T.M. Swanson;**Factors In Sulfide Corrosion of High Strenght Steels;** Vol.24, p.31. Corrosion. (1968).
- 16.- K.Yukawa,Y.Hosoi,H.Okada,and Kinouye;**Study on the Sulfide Stress Corrosion Craking of High Strenght Steel.On the Corrosion Products in Hydrogen Sulfide aqueous Solution;**Vol.15,p.445.Corrosion Eng. (1966).
- 17.- E.Snape;**Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels;**Vol.23,p.154.Corrosion.(1967).
- 18.- E.Snape;**Role of Composition and Microestructure In Sulfide Cracking of Steel;**Vol.24,p.261.Corrosion.(1968).
- 19.- C.N.Bowers,W,J.Mc Guire,and A.E.Wieh;**Stress Corrosion Cracking of Steel Under Sulfide Conditions;** Vol.8, p.333. Corrosion.(1953).
- 20.- M.Watanabe and y.Mukai;**Study on Stress Corrosion Cracking Of High Strenght Steels Due to H S;**Vol.14,p.609.Osaka University Technical Reports.(1964).
- 21.- Rodríguez Patricia, López Walter, Avila Javier, Genesca Joan, **Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión.** Ingeniería Hidráulica en México/ Enero - Abril 1991.
- 22.- Metals Handbook. Corrosion. Vol. 13. 1985

- 23.- Dr.McIntyre, RD. Kane, and S.M. Wilhelm. **Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High - Pressure H₂S Environments**. NACE. Corrosion. December 1988.
- 24.- R.N. Tuttle and R.D. Kane. **H₂S Corrosion in Oil and Gas Production a Compilation of Classic Papers**. NACE 1981