

00574



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

dej

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DE LA TENACIDAD DE FRACTURA EN EL ARRESTO DE GRIETA DE UN ACERO PARA LA CONDUCCION DE HIDROCARBUROS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN METALURGIA
P R E S E N T A :
JORGE ANTONIO GONZALEZ SANCHEZ

ASESOR: DR. ENRIQUE A. MARTINEZ MARTINEZ



MEXICO, D .F.,

1998

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

259317



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Miguel Martínez Madrid.

Primer Vocal: Dr. Jorge Luis González Velázquez.

Secretario: Dr. Julio Cesar Gómez Mancilla.

1^{er} Suplente: Dr. Joan Genescá Llongeras.

2^{do} Suplente: Dr. Pedro Herrera Franco.

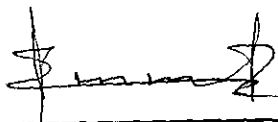
Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Corrosión y protección, y laboratorio de Ensayos mecánicos del

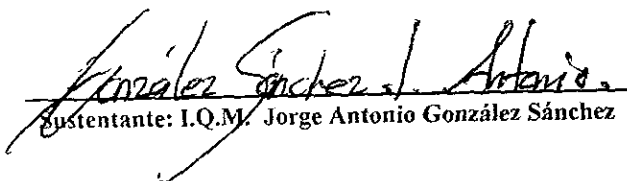
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Facultad de Química

UNAM.



Asesor: Dr. Enrique Augusto Martínez Martínez.



Sustentante: I.Q.M. Jorge Antonio González Sánchez

A mis Padres:

Dorotéa Angélica Sánchez y Bernardo Jorge González.

A mis Hermanos: Carolina, Hector Bernardo y su esposa Alejandra.

A mis queridos Sobrinos: Hector Mauricio y Luis Fernando.

A: Claudia Alcántara Serrano. " Un breve momento que hace que la vida tenga sentido, puede durar para siempre."

A mi Primo: Juan Antonio Torres

A mis amigos:

Enrique Augusto, Tezozomoc, Narciso, Juan Carlos R., Balbina, Toño Díaz, Ted, Adrián, Oscar Albarrán, Oscar Atilano, Pablo I., Gerardo Jiménez Carlos García, Juan J. Sánchez.

A mis compañeros y amigos del Grupo de Corrosión:

Carlitos, Homero, Víctor V., Antonio Alonso, José Mojica, José Daniel, Carlos Poblano, Marco Talavera, José Trinidad.

A mis Ahijados:

Carlos Alberto, María Fernanda, Missael Ivan, Mildred Nicole y Luis Fernando.

Con especial cariño y respeto a la familia González Acuña y a la familia Pérez Jaime por su amistad y apoyo desde siempre y en especial durante mi estancia en Campeche.

AGRADECIMIENTOS.

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por esta invaluable oportunidad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado durante mis estudios de maestría.

Agradezco profundamente al Dr. Enrique Martínez M. por su amistad y enseñanzas académicas durante mis estudios de licenciatura y maestría y confío que también durante el doctorado. Por su interés en formar ingenieros e investigadores honestos y capacitados.

También con especial admiración y respeto al Dr. Joan Genescá LL. por todo su apoyo durante la mayor parte de mi vida Universitaria y por su incansable ánimo de formar investigadores en un ambiente de honestidad, trabajo y camaradería.

A cada uno de los miembros del jurado por sus observaciones y correcciones que contribuyeron a mejorar este trabajo.

Al Ingeniero Carlos Rodriguez por las facilidades y apoyo prestados para hacer uso del laboratorio de corrosión y protección.

Al M.enC. José Gpe. Ramírez V. por el apoyo técnico que siempre estuvo dispuesto a brindar para la realización de los ensayos mecánicos.

Al diseñador Ind. Enrique Hinojosa P. Y al Técnico Pedro Cabrera por su apoyo y asesoría en la fabricación de las probetas y accesorios necesarios para implementar el método de ensayo utilizado en este trabajo.

Al Diseñador Gráfico Luis E. Toriz B. por su apoyo y en las fotografías que aparecen en esta tesis.

INDICE.

Indice	1
RESUMEN	2
ABSTRACT	3
Capitulo 1. INTRODUCCION	4
OBJETIVOS	7
Capitulo 2. REVISION DE LA LITERATURA	8
2.1 Conceptos básicos de mecánica de Fractura	9
2.2 El fenómeno de la corrosión	18
2.3 Técnicas Electroquímicas	30
Capitulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
3.1 Introducción.	
3.2 Características del acero estudiado	43
3.3 <i>Ensayo Mecánico</i>	45
3.4 Ensayo de impacto Charpy	58
3.5 Carga con <i>Hidrógeno de las probetas</i>	59
3.6 Estudio Electroquímico	65
Capitulo 4. RESULTADOS	69
Capitulo 5. DISCUSION DE RESULTADOS	86
Capitulo 6. CONCLUSIONES	95
BIBLIOGRAFIA	96

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la tenacidad a la fractura en el arresto de grieta (TFAG) del acero grado API-X65 de fabricación nacional utilizado para la conducción de hidrocarburos. A partir de tubería proporcionada por el fabricante, se elaboraron probetas compactas modificadas siguiendo los lineamientos establecidos por la norma ASTM E-221-88. Se utilizaron probetas de 19 mm de espesor. En una segunda etapa, cuatro probetas compactas se sometieron a inmersión en un medio amargo simulado durante 98 horas, después de lo cual se evaluó la TFAG.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran la nula acción del hidrógeno sobre la TFAG del acero. Solo los resultados de la prueba de impacto Charpy muestran el efecto del hidrógeno en la energía de impacto, la cual resultó menor para probetas que estuvieron expuestas al medio amargo durante 98 horas. La TFAG del acero en condición de temple sin revenir y a una temperatura de prueba igual a la del nitrógeno líquido es del orden de 53 31 a 56 63 MPa \sqrt{m} . Los ensayos de tenacidad a la fractura realizados con probetas a temperatura ambiente muestran la dificultad de promover el crecimiento inestable de grieta en las probetas compactas de acero API-X65.

En la parte de caracterización electroquímica del acero, las técnicas aplicadas para estudiar el fenómeno de corrosión y los procesos de interfase involucrados en el ataque por hidrógeno en el medio amargo utilizado como electrólito, indican una velocidad de corrosión alta para este acero aún cuando el tipo de corrosión que se presenta es de naturaleza uniforme. La velocidad de corrosión del acero no se ve afectada por la presencia del oxígeno en el electrólito. Se propone que la adsorción y absorción del hidrógeno producido en la reacción de corrosión del acero son procesos influenciados por la formación de sulfuros de hierro que quedan adheridos al acero pero que no lo llegan a pasivar.

ABSTRACT

The crack arrest fracture toughness (CAFT) of API-X65 pipeline steel made in México which is used to transport hydrocarbons was evaluated. From pipeline steel provided by the manufacturer, modified compact crack arrest specimens were made following the guidelines proposed by ASTM standard E 1221 – 88. The thickness of specimens was 19 mm. As a second step, four specimens were immersed in a sour simulated media during 98 hours, after which the CAFT test was performed.

Results obtained in this work show that hydrogen does not affect the steel's CAFT after 98 hours of exposure. However results of Charpy impact test show a detrimental effect of hydrogen on the impact energy, which was lower for specimens that were immersed in the sour media during 98 hours before the test. The CAFT of the steel in the metallurgical condition of quenching without tempering and at a test temperature of liquid nitrogen was 53.31 to 56.63 MPa√m. The CAFT test performed with specimens at room temperature showed the difficulty of start the unstable crack growth, thus the CAFT at this conditions could not be evaluated.

In the electrochemical characterization of steel, the techniques applied to study the corrosion phenomena and the interface's processes involved on damage by hydrogen when the steel is immersed in a sour media gave high corrosion rates even though the corrosion is uniform. Corrosion rate is not affected by oxygen presence in the electrolyte.

It is proposed that corrosion products (iron sulfides) have high influence on the global corrosion process and in hydrogen damage process of steel.

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

La economía y estabilidad de todos los países en el mundo se basa en los recursos estratégicos con los que cuentan. Muchos de estos recursos se dirigen a la producción de energía, siendo ésta la base fundamental para cubrir las demandas de la industria, el transporte, las comunicaciones y demás productos y servicios que hacen la vida más cómoda. Un gran porcentaje de la energía utilizada alrededor del mundo la producen los hidrocarburos.

El 90% de la energía que se produce en México proviene de los hidrocarburos y desde su origen, estos son transportados por tuberías de acero, resultando ser este el medio de transporte más adecuado que existe.

Para 1994 Pemex Exploración y Producción (PEP) producía del orden de 2,668 millones de barriles de petróleo crudo y 3,584 MMPC de gas con lo que estaba satisfecha la demanda nacional además de cumplir con los compromisos de exportación [1]. Para la explotación de hidrocarburos PEP ha dividido el territorio nacional en tres regiones cuya producción diaria de hidrocarburos se lista a continuación:

Ubicación	Crudo MBD*	Gas MMPC**
Región Norte	99,122	464
Región Sur	654,323	1,946
Región Marina	1,914,279	1,174
Total	2,667,724	3,584

* MBD: Millones de Barriles Diarios.

** MMPC:

Para la explotación de hidrocarburos, México cuenta con más de 5500 pozos cuya profundidad varía entre 500 y 7000 metros dependiendo de su ubicación, y con una red de líneas de conducción de acero de **27420 km**, estas tuberías van desde el pozo (origen) hasta los ductos troncales y de estos a sitios de proceso y distribución. Aunque el acero presenta grandes ventajas y cualidades que lo hacen uno de los materiales más utilizados a nivel mundial para una amplia variedad de requerimientos ingenieriles, no es un material

invulnerable, y dependiendo de las condiciones de servicio en las que se encuentre acaba por degradarse y las estructuras dejan de cumplir las funciones para las que fueron diseñadas. Uno de los problemas mas importantes de la industria petrolera mexicana es el efecto nocivo del hidrógeno en el acero de las tuberías y demás equipos de proceso. El hidrógeno aparece como resultado del proceso de corrosión del acero por la presencia de ácido sulfhídrico en el crudo, en el gas o en los procesos de hidrogenación. En México se producen dos tipos de crudo, ambos contienen especies sulfuradas: el crudo Itsmo (crudo ligero o "dulce"), y el crudo Maya, (crudo pesado o "amargo"), el cual contiene el doble de azufre y que es el que se produce en mayor proporción.

Por otra parte, en México, la mayor parte de las tuberías en operación para conducción de hidrocarburos están construidas de acero API X52, y debido a la problemática de las fallas asociadas a la presencia de hidrógeno en el acero, se ha venido dando la producción y uso de aceros como el API X65, buscando una alternativa para resolver dicho problema, debido a que en principio este tipo de acero podría presentar ventajas sobre el acero X-52 respecto a fallas asociadas al daño por hidrógeno.

Además de la innovación y utilización de nuevos aceros, en las etapas de diseño y evaluación de los diversos componentes y estructuras de uso ingenieril, se debe hacer uso del análisis de seguridad basado en los conceptos de la mecánica de la fractura así como de los conceptos de corrosión y protección. La teoría de la corrosión permite el estudio de las reacciones de electrodo que dan lugar a la formación de hidrógeno atómico durante el proceso de corrosión del acero en medios amargos. La mecánica de fractura permite evaluar cuantitativamente el efecto dañino que tienen los defectos presentes en diversos componentes. Específicamente la atención se centra en el comportamiento de grietas, esto es: su tamaño, su posición dentro del componente, su propagación estable, su propagación inestable así como su arresto.

El estudio del arresto de grieta permite evaluar la capacidad que tiene un material para detener el crecimiento de una grieta que se propaga a través de él. Desde un punto de vista, el arresto de una grieta es considerado como el inverso a la iniciación de la misma. Bajo esta consideración, los parámetros experimentales globales se miden cuando la grieta es estacionaria, esto es, antes de su iniciación y justo después de que la grieta se ha arrestado. El otro punto de vista se basa en consideraciones dinámicas

El punto de vista dinámico hace consideración directa al proceso de propagación de grieta. En la condición de comportamiento elástico lineal, un valor de intensidad de esfuerzos K , calculado dinámicamente, conduce a una grieta moviéndose, mientras que un valor crítico de K que depende del material y de la velocidad de la grieta, denotado por convención como K_{ID} es el parámetro de resistencia. El arresto de grieta se presenta cuando la fuerza impulsora K se vuelve menor que la resistencia del material K_{ID} .

El presente trabajo consiste de dos partes. En la primera se evaluó la tenacidad a la fractura en el arresto de grieta (K_{IC}) del acero API X65 siguiendo el método de ensayo ASTM E 1221-88 en probetas sometidas a un medio amargo simulado y, en la otra, se estudió al proceso de corrosión del acero en el mismo medio ácido utilizando para esto las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica, con la intención de conocer más respecto del(los) mecanismo(s) por el cual se da la consecuente presencia de hidrógeno en el acero.

OBJETIVOS.

Los objetivos que se plantearon al estructurar el presente trabajo fueron:

1. Aplicar la metodología propuesta por ASTM (E-1221-88) para evaluar la tenacidad de fractura en el arresto de grieta de acero grado API X65 de fabricación Mexicana utilizado para la conducción de Hidrocarburos
2. Aplicar técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión del acero API X65 en un medio amargo simulado que da origen a los problemas de daño inducido por hidrógeno en este tipo de acero.
3. Evaluar el efecto del oxígeno en el medio saturado con H_2S sobre la reacción catódica de la corrosión y la disminución de la severidad del daño inducido por hidrógeno.

CAPITULO 2

REVISION DE LA LITERATURA.

En trabajos previos [2,3] se ha estudiado la corrosión externa de tuberías para conducción de hidrocarburos construidas con acero grado API X-65 considerando exposición en agua de mar, simulada con agua de mar sintética y, se revisaron los efectos de los esfuerzos mecánicos cíclicos, *condición hidrodinámica*, la temperatura y la concentración de sales en el electrólito, y se observó que la corrosión externa de tuberías fabricadas con este acero no es lo suficientemente alta como para poner en riesgo la integridad de tuberías o equipo por tratarse principalmente de corrosión de tipo uniforme.

El efecto nocivo del medio amargo durante el proceso electroquímico de corrosión que sufren en su parte interna las tuberías de acero se ve reflejado en las propiedades mecánicas de éstas de muy diversas maneras [15,19,22], dependiendo del tipo de *corrosión* y de los mecanismos que controlan de dicho proceso.

La atención se centra en los protagonistas principales del proceso de deterioro del acero en ambiente amargo, el oxígeno y el hidrógeno, debido a que este último causa verdaderos estragos en la estructura y propiedades del acero

El fenómeno de la corrosión en sus diversas formas se estudia con los principios de la electroquímica, para esto es necesario apoyarse en técnicas que proporcionen información respecto a la rapidez del proceso global, estas técnicas llamadas electroquímicas, dos de las cuales se utilizaron en esta trabajo, son las que permiten el estudio cinético del proceso de corrosión.

La otra parte importante en el estudio del deterioro de las tuberías para conducción de hidrocarburos, es la presencia de defectos y/o pequeñas grietas que reducen considerablemente la resistencia de la estructura, el estudio del comportamiento mecánico de estructuras que tienen grietas o defectos se realiza a partir de las herramientas que proporciona la mecánica de fractura. El desarrollo de esta disciplina ha traído consigo la aparición del concepto de tenacidad de fractura, la cual es una propiedad de los materiales que se puede determinar experimentalmente. Menos conocido e igualmente importante es el

concepto de tenacidad de fractura en el arresto de grieta, esto es, la capacidad que un material tiene para frenar el crecimiento de una grieta que se propaga a través de el

Aunque las herramientas que proporciona la electroquímica no tienen relación alguna con las que la mecánica de fractura proporciona, estas dos disciplinas completamente ajenas la una de la otra, se complementan a la hora de estudiar las causas de fallas por fractura de tuberías para conducción de hidrocarburos. Una idea general de dicha complementación se da en el planteamiento que a continuación se presenta

Cuando una superficie metálica en contacto con un electrolito (por ejemplo la pared interior de una tubería de conducción de crudo), se ve afectada por el proceso de corrosión, después de un tiempo, *las propiedades mecánicas del componente se ven mermadas, o se pueden alterar por la formación de pequeñas grietas internas o superficiales, picaduras, etc., cualquiera de estos defectos puede crecer de manera estable por la acción combinada del medio y de las demandas mecánicas en servicio de la estructura hasta un punto en el que el crecimiento se torna inestable, lo cual en un momento dado provoca la falla regularmente catastrófica del componente, el punto importante aquí es, que cualquiera que sea el daño provocado en el metal por su interacción con el medio, específicamente el daño inducido por hidrógeno, este se originó en la interfase metal-electrolito [34,36,42,91], y es precisamente el comportamiento de esta interfase [84,91] el que dicta en primera instancia el rumbo que tomará el proceso de degradación, comportamiento que se estudia a través de técnicas electroquímicas*

2.1 Conceptos básicos de Mecánica de Fractura.

El control de fractura en estructuras de uso ingenieril es la tarea conjunta de diseñadores, metalurgistas, ingenieros de mantenimiento, así como de inspectores, para proveer operaciones seguras sin fallas catastróficas por fractura. De los varios modos de falla estructural, la fractura es sólo uno de estos. Rara vez ocurre que una fractura se presenta como consecuencia de una sobrecarga repentina en una estructura sin daño aparente previo. Usualmente, la fractura de un componente es causada por un defecto estructural o una grieta, la cual, debido a cargas de servicio normales cíclicas o sostenidas, se puede desarrollar a partir de un defecto ó concentrador de esfuerzos y crecer lentamente

en tamaño. Las grietas y los defectos disminuyen la resistencia de las estructuras. Por lo tanto, *durante el desarrollo continuo de una grieta, la resistencia estructural decrece a niveles tan bajos que la estructura no puede soportar más la carga y se presenta la fractura*

El control de fractura tiene como objetivo prevenir la fractura de estructuras provocada por la presencia de grietas o defectos en la estructura cuando ésta se encuentra sometida a diferentes cargas mecánicas durante su operación en servicio

Si la intención es prevenir la fractura, la resistencia de la estructura o componente no debe caer por debajo de un cierto valor. Esto significa que o bien se debe asegurar que las grietas no alcancen un tamaño tal que provoquen la falla, o que la resistencia del material no caiga por debajo de su resistencia mínima asociada con el daño. Con la intención de determinar cuál es el tamaño aceptable de grieta para proveer operación segura, uno debe ser capaz de calcular como es que la resistencia estructural está afectada por grietas presentes (como una función de su tamaño). Y con la idea de determinar la vida de operación segura de la estructura debemos ser capaces de calcular el tiempo que tarda la grieta en crecer hasta el tamaño permisible (tamaño crítico de grieta). Para esto, se debe identificar primero la localización en donde las grietas podrían desarrollarse. El análisis debe proporcionar entonces información respecto a los tiempos en que tarda en crecer una grieta así como respecto a la resistencia estructural como una función del tamaño de grieta. Este tipo de análisis se llama **Análisis de Tolerancia al Daño** [41]

La tolerancia al daño es la propiedad que una estructura tiene para soportar la presencia de defectos y grietas y comportarse de manera segura, hasta el momento en que se lleven a cabo las correcciones adecuadas para eliminar los defectos.

Las fracturas inducidas por pequeñas grietas a bajos niveles de esfuerzo, son en muchos aspectos, muy similares a las fracturas frágiles de estructuras soldadas de acero de baja resistencia. Muy poca deformación plástica está involucrada; la fractura es entonces *frágil desde el punto de vista ingenieril, aunque el micromecanismo de separación sea el mismo que en la fractura dúctil* [40,41]. El hecho de que se presenten fracturas de componentes y estructuras de alta resistencia a bajos niveles de esfuerzo, provocó el desarrollo de la Mecánica de Fractura.

La Mecánica de fractura puede proveer la metodología para compensar y eliminar los errores en los conceptos convencionales de diseño, los cuales están basados en la

resistencia a la tensión del material de construcción, esto es, el esfuerzo de cedencia, el esfuerzo de ruptura, etc. Este tipo de criterios aplican adecuadamente para muchas estructuras ingenieriles, pero son insuficientes cuando existe la posibilidad de grietas presentes en la estructura. Ahora después de cuarenta años de desarrollo, la mecánica de fractura se ha convertido en una herramienta muy útil y poderosa en el diseño de estructuras y componentes sometidos a las mas complejas y demandantes condiciones de operación

2.1.1 El principio de energía.

Considerese una placa infinita de espesor unitario que contiene una grieta de longitud $2a$, la cual atraviesa la placa de lado a lado y que la placa está sometida a un esfuerzo de tensión uniforme, σ , aplicado remotamente respecto a la posición de la grieta. La figura 2.1 representa una aproximación a esta placa.

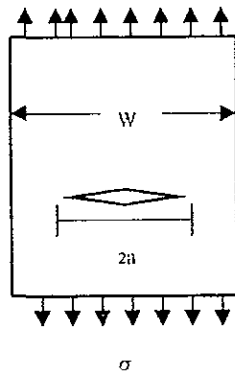


Figura 2.1 Placa de espesor unitario atravesada por una grieta de longitud $2a$.

Griffith [40,62] propuso que la energía total de la placa con grieta podía ser escrita como

$$U = U_0 + U_a + U_f - F \quad 2.1$$

donde U_0 = energía elástica de la placa sin grieta sometida a carga,

U_a = cambio de energía elástica causado por la introducción de la grieta en la placa,

U_f = cambio en la energía elástica de superficie causada por la formación de las superficies de la grieta,

F = trabajo efectuado por fuerzas externas ($F = \text{carga} \times \text{desplazamiento}$).

Griffith utilizó un análisis de esfuerzos desarrollado por Inglis para mostrar que el valor absoluto de U_a por unidad de espesor esta dado por

$$U_a = \pi\sigma^2 a^2 / E. \quad 2.2$$

La energía elástica de superficie, U_f , es igual al producto de la energía elástica de superficie del material, γ_s , y las nuevas áreas superficiales de la grieta:

$$U_f = 2(2a\gamma_s). \quad 2.3$$

Para el caso en donde no hay trabajo realizado por fuerzas externas, la así llamada condición de sujetadores fijos, $F = 0$ y el cambio de energía elástica U_a causado por la introducción de la grieta en la placa, es negativa hay un decremento en la energía de deformación elástica de la placa debido a que ésta pierde rigidez y la carga aplicada por los sujetadores fijos por ende cae. Consecuentemente, la energía total U de la placa agrietada es

$$\begin{aligned} U &= U_0 + U_a + U_f \\ &= U_0 - \pi\sigma^2 a^2 / E + 4a\gamma_s \end{aligned} \quad 2.4$$

Puesto que U_0 es una constante, su derivada respecto a la extensión de grieta es cero, y la condición de equilibrio para la extensión de grieta es

$$d/da (-\pi\sigma^2 a^2 / E + 4a\gamma_s) = 0. \quad 2.5$$

Cuando el desprendimiento de energía elástica debido a un incremento potencial de crecimiento de grieta, da , sobrepasa la demanda de energía de superficie para el mismo crecimiento de grieta, la introducción de un agrieta provocara su propagación inestable

A partir de la condición de equilibrio se obtiene

$$2\pi\sigma^2 a^2 / E = 4\gamma_s \quad 2.6$$

La cual puede ser rearrreglada para dar

$$\sigma\sqrt{a} = (2E\lambda_s / \pi)^{1/2}. \quad 2.7$$

Esta última ecuación indica que la extensión de la grieta en materiales idealmente frágiles está gobernada por el producto del esfuerzo remotamente aplicado y la raíz cuadrada de la longitud de la grieta y por la propiedades del material. Debido a que E y λ_s son propiedades del material el lado derecho de la ecuación es igual a un valor constante característico de un material frágil dado. Entonces la ecuación 2.7 dice que la extensión de una grieta en materiales frágiles ocurre cuando el producto $\sigma\sqrt{a}$ alcanza un valor crítico constante.

La ecuación 2.6 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\pi\sigma^2 a / E = 2\gamma_c \quad 2.8$$

El lado izquierdo de la ecuación 2.8 ha sido designado como la rapidez de desprendimiento de energía, G , y representa la energía elástica por unidad de área superficial de grieta que esta disponible para una extensión infinitesimal de grieta. El lado derecho de ecuación 2.8 representa el incremento de energía de superficie que podría ocurrir dependiendo de la extensión infinitesimal de grieta y se designó como la resistencia al agrietamiento, R . Se estableció entonces que G debe ser al menos igual a R para que se presente el crecimiento estable de grieta. Si R es una constante, esto significa que G debe exceder un valor crítico G_c . Por lo tanto la fractura ocurre cuando:

$$\pi\sigma^2 a / E > \pi\sigma_c^2 a / E = G_c = R \quad 2.9$$

Irwin sugirió que la teoría de Griffith para materiales idealmente frágiles podía ser modificada [62] y que podía aplicar para materiales frágiles y para materiales que exhiben deformación plástica. Una modificación similar fue propuesta por Orowan. La modificación planteaba que la resistencia de un material a la extensión de grieta es igual a la suma de la energía elástica de superficie y al trabajo de deformación plástica, γ_p , que acompaña a la extensión de grieta. Entonces la ecuación 2.8 fue modificada a

$$\pi\sigma^2 a / E = 2(\gamma_e + \gamma_p) \quad 2.10$$

Para materiales relativamente dúctiles $\gamma_p \gg \gamma_e$, esto es, R es principalmente energía plástica.

Los parámetros más importantes de un material obtenidos a partir del análisis proporcionado por la mecánica de fractura en condiciones de comportamiento elástico lineal (Mecánica de Fractura Elástico - Lineal MFEL), son:

a - El factor de intensidad de esfuerzos K , el cual gobierna la magnitud del campo de esfuerzos alrededor de una grieta. Una vez conocido K , el campo de esfuerzos queda definido por completo. Este último postulado establece un principio de similitud [59], el cual indica que: Si dos grietas diferentes en estructuras diferentes, poseen el mismo valor de K , su comportamiento será idéntico.

b - La capacidad de un material para resistir el crecimiento y propagación de una grieta presente en el en condiciones de deformación plana, se puede asociar a un valor crítico del factor de intensidad de esfuerzos (K_{Ic}) por arriba del cual se presentara la falla

del componente o estructura, a este se le denomina Tenacidad de Fractura del material en condiciones de deformación plana

Para cuando la fractura ocurre después de que el cuerpo ha sido deformado plásticamente, circunstancia bajo la cual la Mecánica de Fractura Elástico-Lineal no puede ser aplicada, se desarrolló un análisis para determinar la energía de fractura de un cuerpo involucrando deformaciones tanto elásticas como plásticas, campo de la Mecánica de Fractura Elástico-Plástica (EPFM), la cual define la “Integral J”.

Desde el punto de vista físico, se trata de un balance de energía en la vecindad de la punta de la grieta

Al igual que la MFEL, J también establece un principio de similitud, esto es, que si dos grietas tienen la misma J, el balance de energía alrededor de cada una de estas será el mismo. De igual manera, cuando una grieta alcance un valor crítico de J, sobrevendrá la fractura

Regresando a la MFEL, se describe un parámetro igualmente importante que mide la capacidad que tiene un material para detener la propagación de una grieta que se desarrolla a través de él, (K_{Ic}) “la tenacidad de fractura en el arresto de grieta.”

2.1.2 Principios básicos del Arresto de Grieta.

La razón de que se desarrollaran un gran número de métodos para evaluar los parámetros de mecánica de fractura a través del tiempo y que estos métodos pasaran a ser de actividad de investigación a metodologías estandarizadas, es debido a que ha quedado muy claro que la fractura y su “primer asistente” la grieta es el peor enemigo de las estructuras de uso ingenieril y, por consiguiente, del hombre. Entonces es apropiado preguntar: Como se puede frenar una fractura?, ¿Como es que se puede detener la propagación de una grieta?

Queda claro hasta aquí, que tratar con este tema no es en absoluto un tema simple, pero se intentará atacar el problema recordando algunas propiedades de una grieta. Primeramente, una grieta se mueve rápidamente a una velocidad de cientos de metros por segundo. A estas velocidades, la fractura es frágil y no necesita mucha deformación plástica. Por lo tanto, la propagación de grieta se da con solo una mínima cantidad de energía proveniente del cuerpo del objeto que está siendo fracturado y de las cargas.

Frenar una grieta solo implica que se retarde su crecimiento, no que desaparezca. Por lo tanto, el propósito de las medidas preventivas está limitado a: parar rápidamente una grieta con la intención de prevenir catástrofes; ganar unos cuantos minutos de operación de algún equipo con la intención de completar un ciclo industrial; para reparar una parte mecánica, etc [60].

Al igual que el crecimiento dinámico de grieta, el arresto de grieta puede ser considerado en términos de un balance de energía. En primera instancia, el fenómeno de arresto de grieta se debe estudiar como un balance de rapidez de desprendimiento de energía, el cual establezca que una grieta se detendrá si G (rapidez de desprendimiento de energía) de alguna manera decrece hasta valores menores que R (resistencia al agrietamiento). Si R es constante, este criterio es exactamente el inverso del que aplica para la extensión inestable de grieta. La situación para condiciones de deformación plana se presenta en el esquema de la figura 2.2a.

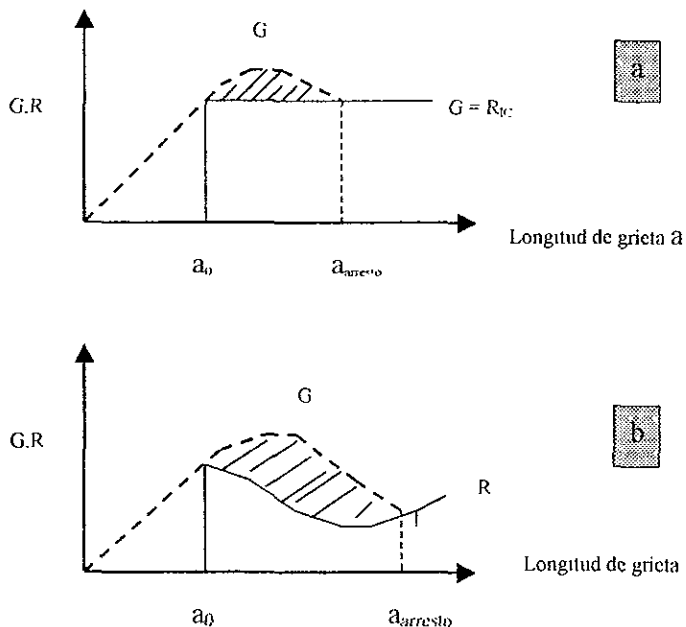


Figura 2.2. Arresto de grieta en términos de un balance de energía ($G = R$ en el arresto) para condiciones de deformación plana con: R (a) insensible y (b) sensible a la velocidad de crecimiento de grieta.

Sin embargo, para algunos materiales es muy probable que R no sea constante sino que dependa de la velocidad de propagación de la grieta. La razón es como sigue. El material que se encuentra en el frente de una grieta que se propaga rápidamente estará sometido a aplicación de carga a muy alta rapidez de deformación, y para materiales que son sensibles a la velocidad de deformación, el esfuerzo de cedencia se incrementa con el aumento en la velocidad de deformación. Una elevada resistencia a la cedencia disminuye la plasticidad en la punta de la grieta, y como consecuencia disminuye R , la cual es principalmente energía plástica [62]. Para este caso el criterio del balance de energía para una grieta que se arresta se esquematiza en la figura 2.2b.

El criterio del balance de energía es de hecho una simplificación. Se argumenta que el exceso de energía después de que se presenta la inestabilidad, se convierte en energía cinética [40]. Si esta energía puede ser utilizada para la propagación de la grieta, la situación representada en la figura 2.2 se invalida, y el problema debe ser resuelto considerando también la energía cinética en el balance global de energía. Lo anterior se muestra esquemáticamente en la figura 2.3 para condiciones de deformación plana.

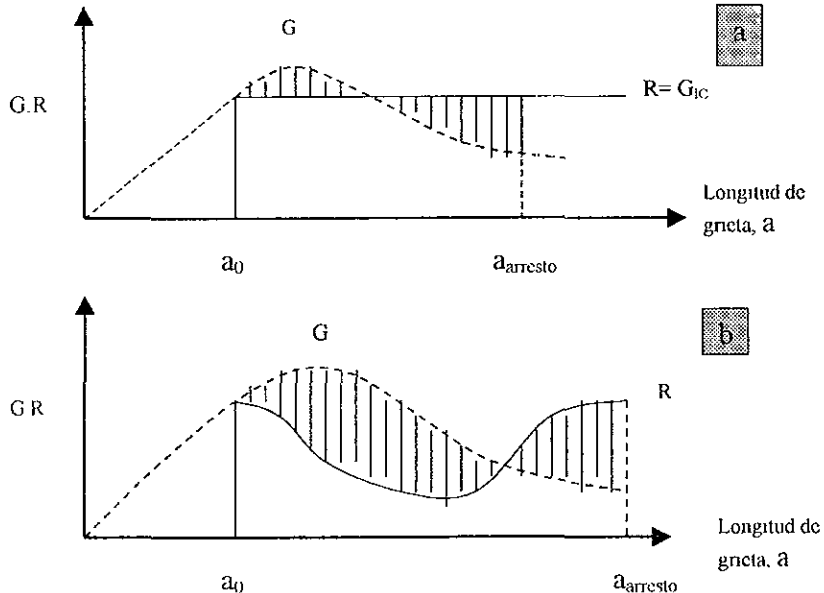


Figura 2.3. Arresto de grieta en términos de un balance de energía total para condiciones de deformación plana con (a) R sensible y (b) R insensible a la velocidad de propagación de grieta.

Debe notarse que para un material sensible a la rapidez de deformación (situación de la figura 2 3b), R se incrementa conforme se aproxima el punto del arresto. Esto se debe a que el decremento en energía cinética estará acompañado por una disminución de la velocidad de propagación de la grieta y por consecuencia bajara la rapidez de deformación así como la resistencia a la fluencia delante de la grieta.

Aunque es difícil asegurar que toda la energía cinética de una grieta que se mueve rápidamente está disponible para la propagación de la misma, las situaciones ejemplificadas en la figura 2 2 generalmente se consideran representativas del comportamiento real en el arresto de grieta de muchos materiales, debido a que estas son cualitativamente consistentes con los resultados experimentales.

La experiencia ha mostrado que algunas estructuras tienen la capacidad de frenar el crecimiento de una grieta, y se observó que esa capacidad depende de alguna propiedad del material con el que se construyó dicha estructura, pero una consecuencia potencialmente importante del arresto de grieta visto a partir del criterio del balance de energía, es que el valor de G en el arresto no es una constante del material, puesto que ésta depende de la variación tanto G como de R con la longitud así como de la velocidad de propagación de la grieta. Dicha propiedad de los materiales se llama tenacidad de fractura en el arresto.

Dado que realmente existe esta propiedad de los materiales, la tarea que sostuvieron muchos investigadores al rededor del mundo, fue el desarrollar métodos para evaluarla [44,48,49,50].

La literatura publicada en la década de los 70's sobre el desarrollo de la metodología del arresto de grieta, es muy compleja y hasta cierto punto se torna contradictoria para quien se inicia en el tema. Afortunadamente, han aparecido publicados los trabajos de Kanninen (1985) [48], RaviChandra y Knauss (1984) [48], los cuales hacen una revisión y mas clara explicación sobre el fenómeno de arresto de grieta. Bajo esta concepción del fenómeno, los parámetros experimentales globales son medidos cuando la grieta es estacionaria, esto es, antes de la iniciación de su crecimiento y justo después de que se ha arrestado. Según este enfoque, no es necesario considerar el proceso de propagación rápida que precede al arresto de grieta. El otro punto de vista sobre el tema es el enfoque dinámico [51-53,63,64,65].

El punto de vista dinámico da consideración directa a la velocidad de propagación

de grieta. En la condición elástico-lineal, un valor de la intensidad de esfuerzos K calculado dinámicamente, conduce el movimiento de la grieta, mientras que un valor crítico dependiente del material y de la rapidez de la grieta, por convención denotado K_{ID} , es el parámetro de resistencia. El arresto de grieta se presenta cuando la fuerza impulsora K se torna menor que la resistencia del material K_{ID} . Bajo este enfoque, la relación entre K_{ID} y la velocidad de propagación de grieta ($K_{ID} - \dot{a}$) se considera como una propiedad del material dependiente de la temperatura [48,52,55]

Algunos investigadores han encontrado que los valores de K_{ID} son razonablemente independientes de la geometría [44,46,48]

De acuerdo con el análisis dinámico, K_{ID} puede depender de K_0 , la intensidad de esfuerzos en el inicio de la propagación rápida de la grieta. La naturaleza de esta relación está gobernada por la propiedad del material ($K_{ID} - \dot{a}$) y por el tamaño del salto de grieta en el arresto relativo a las dimensiones de la probeta o estructura.

De acuerdo al enfoque cuasi-estático, una grieta se arresta a un valor de tenacidad, K_{Ia} , durante un evento de arranque - arresto [47-49]. K_{Ia} es considerado como una propiedad del material. En aceros ferríticos, K_{Ia} es relativamente independiente de K_0 . K_{Ia} es un parámetro de mecánica de fractura elástico-lineal en condiciones de deformación plana y está caracterizado en términos de valores estáticos de fuerza impulsora de la grieta, y en la longitud de la grieta arrestada unos cuantos milisegundos después del evento de arresto.

El método propuesto por ASTM: "Ensayo para determinar la Tenacidad de Fractura en el Arresto de Grieta K_{Ia} en condiciones de deformación plana de Aceros ferríticos" (E- 1221), presenta un medio para relacionar directamente y cuantitativamente el comportamiento de fractura de componentes cargados rápidamente.

2.2 El Fenómeno de corrosión.

Se considera a la corrosión metálica como el proceso de degradación de los metales por el contacto con el ambiente. De entrada entonces se está tratando con un fenómeno de superficie en el que intervienen procesos de transferencia de carga además de los de reacción química. La mayoría de los metales en contacto con el ambiente forman un

sistema termodinámico inestable debido al valor negativo del cambio de energía libre, con excepción de los metales nobles (Au, Pt, etc.), lo que indica que los metales como el hierro y sus aleaciones son muy susceptibles a presentar corrosión si se tratan de utilizar en una atmósfera como la terrestre, aunque termodinámicamente es posible que se presente una reacción de formación de especies más estables que frenen el proceso de corrosión del metal. La termodinámica con todas sus bondades no puede dar información respecto a la velocidad a la que se lleva a cabo el proceso de corrosión, y utilizarla para tal fin es un grave error que puede traer graves consecuencias [39].

Son los estudios de cinética los que permiten conocer la rapidez de las reacciones involucradas en un proceso de corrosión, de aquí la gran importancia que tiene esta disciplina en la ingeniería e investigación de la corrosión [71].

La investigación de los procesos de corrosión se centra fundamentalmente en el estudio de la cinética del proceso, para estar en posición de controlarla y prevenirla. La corrosión es compleja porque existe más de una forma en que esta se presenta, y porque involucra varias variables como por ejemplo la composición química del metal o aleación, su microestructura, las características del medio corrosivo, la temperatura, la concentración de especies agresivas, etc.

Se considera que la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica, debido a que involucra la transferencia de carga eléctrica a través de la interfase formada por el material conductor (metal) y el electrolito. En todo proceso de corrosión están involucrados los siguientes elementos:

- Una superficie conductora en la que se lleva a cabo la reacción de oxidación (**ánodo**).
- Una superficie conductora en la que se lleva a cabo la reacción de reducción (**cátodo**).
- Unión eléctrica entre ambas superficies
- Un conductor iónico o electrolito
- Una diferencia de potencial que se establece entre el ánodo y el cátodo

La diferencia de potencial que se genera en la interfase electrodo - electrolito da como resultado transferencia de carga (una corriente eléctrica) a través de dicha interfase, y es precisamente la relación corriente - potencial la que dicta el comportamiento del sistema. El potencial que adquiere una interfase la caracteriza tanto termodinámica como cinéticamente, el conocimiento de esta relación se logra a través de las técnicas

electroquímicas [38,39] las cuales se tratan con más detalle más adelante.

La corrosión se presenta de varias formas, algunas de las cuales se describen brevemente a continuación

2.2.1 Corrosión Uniforme. Se caracteriza por el adelgazamiento progresivo y uniforme del metal como consecuencia de la generación de micropilas galvánicas distribuidas uniformemente en tiempo y en espacio sobre toda la superficie metálica en contacto con el electrolito. Una de las ventajas que presenta la corrosión uniforme para la ingeniería y ciencia de la corrosión es que la velocidad del proceso de deterioro se puede determinar utilizando cupones del mismo metal para evaluación de pérdida de peso, y con esto se pueden hacer predicciones adecuadas de la vida remanente de la estructura.

2.2.2 Corrosión selectiva. Este tipo de corrosión se presenta en aleaciones en las que los principales metales que la conforman tienen una gran diferencia de actividad electroquímica entre ellos. El metal más electronegativo se comporta como ánodo y se corroe quedando una estructura esponjosa constituida principalmente por el metal menos electronegativo que se comporta como cátodo y no sufre corrosión. La estructura que queda tiene muy malas propiedades mecánicas.

Uno de los casos más representativos de este tipo de corrosión es la deszincificación que presenta el latón amarillo. En este caso el zinc se disuelve selectivamente debido a que es más electronegativo que el cobre y queda un material esponjoso principalmente de cobre con muy pobres propiedades mecánicas.

2.2.3 Corrosión por picaduras. Como su nombre lo indica es un tipo de ataque muy localizado y profundo que se manifiesta por la presencia de hoyuelos de diámetro pequeño (picaduras: del inglés pits). Se considera ataque localizado y muy peligroso debido a que el área de metal que actúa como ánodo es mucho más pequeña comparada con la gran área catódica de la demás superficie donde no hay picadura.

Las picaduras siguen un crecimiento que obedece las leyes de la gravedad, esto es se presentan mayormente en el fondo de recipientes y tuberías y con menos frecuencia en superficies superiores. El problema de la picadura es que puede avanzar muy rápido y perforar la estructura sin apenas ser visualizada debido a que regularmente está cubierta por productos de corrosión. La naturaleza autocatalítica de este tipo de corrosión es la que la hace tan peligrosa para ciertos sistemas metal-electrolito.

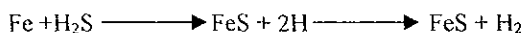
2.2.4 Corrosión intergranular. Este tipo de corrosión se favorece en sistemas en los que el metal presenta una gran heterogeneidad entre la matriz metálica y los límites de grano. Dicha heterogeneidad se presenta por aspectos metalúrgicos principalmente por la formación de precipitados y la difusión de estos hacia los límites de grano como es el caso específico de los carburos de cromo en los aceros inoxidable austeníticos. En la corrosión intercrystalina o intergranular solo las zonas cercanas a las fronteras de grano son atacadas debido a que se comportan como ánodos respecto a la demás mas metálica. La corrosión intergranular es en muchas ocasiones el preámbulo para fallas por corrosión asistida por esfuerzos en donde el agrietamiento que se genera es precisamente intergranular. Una de las aleaciones que son mas susceptibles a este tipo de daño son los aceros inoxidable austeníticos con menos de 12% de cromo y tratados térmicamente en contacto con electrolitos que contienen cloruros o nitratos

2.2.5 Corrosión galvánica. Cuando dos metales de diferente naturaleza que no estén formando una solución sólida están en contacto e inmersos simultáneamente en el mismo electrolito conforman lo que se llama una celda galvánica. Esto es, el metal mas electronegativo actuará como ánodo y se corroerá mientras que el metal menos electronegativo actuará como cátodo y no sufrirá daño por corrosión

El principio de la corrosión galvánica tiene utilidad para la ingeniería de la corrosión en la protección catódica con ánodos de sacrificio. Un metal, por ejemplo el acero, se protege catódicamente al unirlo eléctricamente a una determinada masa de zinc, magnesio o aluminio, metales todos estos mas electronegativos que el acero, al estar en contacto estos dos metales e inmersos simultáneamente en el mismo electrolito, el metal menos electronegativo se comportará como un gran cátodo y se protegerá a expensas de la disolución (sacrificio) de la mas de metal mas electronegativo o ánodo.

2.2.6 Corrosión en ambientes amargos. El daño por hidrógeno se da principalmente en estructuras de acero al carbón en contacto con ambientes con altos contenidos de especies sulfuradas (ambientes amargos)

La corrosión del hierro en soluciones salinas saturadas con H_2S se puede representar por la siguiente expresión



La recombinación del hidrógeno se inhibe por la presencia de los sulfuros de hierro formados durante el proceso. Esto facilita la penetración del hidrógeno en el acero. En la sección 2.2.7 se da una explicación más detallada del daño inducido por hidrógeno.

2.2.7 El Daño Inducido por Hidrógeno.

Es conveniente mencionar para comenzar, que actualmente se habla mucho del daño inducido por hidrógeno, esto es, de la fragilización y el agrietamiento por hidrógeno así como del ampollamiento inducido por hidrógeno, y sin embargo, no se ha podido resolver el problema de por qué el soluto intersticial "átomo" de hidrógeno reduce tanto la ductilidad del acero, y en cambio este fenómeno no se observa con el oxígeno, nitrógeno u otros intersticiales (carbono, boro, silicio, etc.)

El daño inducido por hidrógeno es un fenómeno conocido desde hace mucho tiempo, y cada día que pasa, muchos de los centros de investigación más importantes del mundo dedican parte de su investigación a este fenómeno. En una revisión general realizada a la literatura científica sobre el daño inducido por hidrógeno [4,5,6,8] queda claro que el fenómeno citado se presenta en metales y/o aleaciones de una manera muy diversa según sea el metal y el medio. Para centrar la problemática del daño inducido por hidrógeno y entender el fenómeno, debemos examinar en detalle de donde es que viene el hidrógeno, es decir, como se origina y penetra en el metal, Troiano [5,9], Thompson [20] y otros [10,11,12,21] han sentado las bases que permiten de manera ordenada, realizar el estudio del fenómeno considerando la siguiente secuencia de etapas fundamentales

1. El origen del Hidrógeno

Esto es, fuentes y/o procesos que dan lugar a la formación y presencia del hidrógeno.

2. Los fenómenos de superficie implicados.

Estos son: la adsorción, la reacción de transferencia de carga, las reacciones químicas y la desorción del hidrógeno

3. Transporte de Hidrógeno dentro del metal

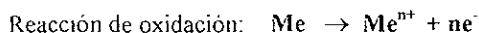
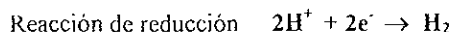
El proceso de transferencia de masa (hidrógeno atómico) dentro del metal, se considera a la difusión como mecanismo principal

4. Los fenómenos que se presentan en el seno del metal

Aquí se contempla la disolución del Hidrógeno en el metal en estado sólido, el atrapamiento del H en sitios de mayor energía dentro de la red metálica, la contradifusión o difusión reversible

En este caso la atención se centra en el Vía electroquímica asociada al fenómeno de corrosión.

Todo proceso de corrosión involucra una reacción de oxidación o anódica y una reacción de reducción o catódica. En medio ácido y en ausencia de oxígeno la reacción de reducción es la del hidrógeno, esta reacción consume la carga eléctrica (electrones) generada durante la reacción de oxidación del metal. Lo anterior se puede representar de manera simplificada y general como sigue:



Ambas reacciones presentan mecanismos muy complejos y en ocasiones es muy difícil establecer cual es la o las etapas controlantes de la velocidad de la reacción [76], la mayoría de estudios de la disolución de metales en medio ácido indican que el proceso está controlado por la reacción de reducción, la cual para sobrepotenciales catódicos altos ($\eta_c > 800$ mV), presenta una densidad de corriente límite asociada a control por transferencia de masa (difusión) de hidrógeno a través del espesor de la interfase metal-electrólito

2.2.7.1 Adsorción y absorción(difusión) de Hidrógeno.

De las variables macroscópicas más importantes para la adsorción, absorción y posterior difusión del hidrógeno en el acero, la vía química/electroquímica es una de estas. Para la vía electroquímica podemos mencionar como variables más importantes a:

- Potencial de carga
- Propiedades catalíticas del hierro o acero (inclusiones, rugosidad, productos de corrosión, aniones de hidrogenación)
- pH.
- Temperatura del sistema

La tensión mecánica dilata la red cristalina y favorece estas tres etapas adsorción, absorción y difusión.

La extraordinaria característica del hidrógeno que lo sitúa aparte de las otras causas de fragilización del hierro y del acero, es su gran difusividad. Aunque la difusividad del hidrógeno realmente varía significativamente en los metales y aleaciones de uso ingenieril, esta es no obstante, siempre varios ordenes de magnitud mayor que la difusividad de otras especies [7, 13].

Consecuentemente, el tema del transporte de hidrógeno a través de un metal es un tópico de discusiones y divergencias respecto a la cinética global del proceso y su relación con el daño que provoca. En 1960, el profesor Troiano[4,5,9] introdujo el concepto de que el hidrógeno degradaba al material por acrecentar la decohesión dentro de este. El hidrógeno podría difundir dentro de regiones de esfuerzos tensiles triaxiales delante de una grieta y alcanzar una combinación crítica de esfuerzo y concentración de hidrógeno para promover el agrietamiento. Desde entonces un número de teorías para explicar la degradación inducida por hidrógeno han aparecido, incluyendo teorías de decohesión muy específicas para el rompimiento de enlaces en la punta de una grieta, y otras menos específicas, como la decohesión de fronteras de grano e interfases internas influenciando un proceso de fractura global.

Varios autores que han dado revisiones concisas de las teorías para explicar la degradación de metales por efecto del hidrógeno han mostrado que una sola teoría no puede explicar todos los fenómenos de degradación que se presentan.

La susceptibilidad del acero a sufrir daño por hidrógeno se incrementa conforme aumenta su resistencia [34]. A groso modo se puede establecer que una baja susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno se espera en aceros de niveles de resistencia de alrededor de 345 MPa (50 ksi), una respuesta moderada para resistencias del orden de 552 MPa (80 ksi), y una gran susceptibilidad para aceros de resistencias de 827 MPa (120 ksi); desde este punto de vista, la aplicación de protección catódica a tuberías de acero de alta resistencia debe considerarse altamente peligrosa, a diferencia de lo que sucede con el comportamiento de tubería de acero de baja resistencia, la cual prácticamente se manifiesta inmune a los efectos del hidrógeno

2.2.7.2 Ampollamiento por hidrógeno.

Se conoce como ampollamiento inducido por hidrógeno al daño provocado por la generación de hidrógeno molecular dentro de la masa del metal o aleación. El hidrógeno molecular o gas se forma como consecuencia del movimiento del hidrógeno atómico a través del acero, el "átomo intersticial" hidrógeno llega a los defectos de la red cristalina como son huecos, inclusiones o laminaciones, y se acumula en éstos. Cuando la concentración de hidrógeno atómico acumulado en dichos defectos es suficientemente alta sobreviene la formación de gas H_2 con la consecuente generación de altas presiones dentro de la masa del metal, lo cual provoca que, dependiendo de la ubicación de los defectos, se formen ampollas, se creen y se propaguen grietas además de la posible explosión de la ampolla y la liberación del hidrógeno a la atmósfera.

La fugacidad del hidrógeno generada durante el proceso de corrosión en el medio amargo es extremadamente alta, frecuentemente del orden de 10^3 MPa (10,000 atm.) [28]. Las ampollas formadas pueden también convertirse en grietas dentro de la masa del metal siguiendo una orientación que coincide con la de los defectos metalúrgicos como las inclusiones. El ampollamiento inducido por hidrógeno es más probable que se presente en aleaciones de baja resistencia y se observa en metales que han sido expuestos a condiciones de carga de hidrógeno como es la inducida por el proceso de corrosión en medio amargo (ambiente que contiene ácido sulfhídrico).

Es también común que se presente el ampollamiento del acero cuando éste ha sido cargado electrolíticamente con hidrógeno. En este caso se promueve la reacción catódica de reducción de hidrógeno sobre la superficie del metal, y se favorece la evolución de grandes cantidades de hidrógeno, y dependiendo del sobrepotencial catódico aplicado, el hidrógeno tendrá suficiente tiempo para penetrar en el metal ó de formar moléculas de H_2 y abandonar la superficie metálica saliendo del electrólito como gas.

2.2.7.3 La Fragilización por Hidrógeno.

Cuando un acero de alta resistencia conteniendo hidrógeno es sometido a un esfuerzo tensil, aún si la carga aplicada es menor al límite elástico del material, este puede fallar

prematuramente de una manera frágil. Este tipo de daño inducido por hidrógeno se presenta más frecuentemente en aceros de alta resistencia, principalmente en aceros templados y revenidos así como en aceros que endurecen por precipitación. La presencia de hidrógeno en el acero reduce la ductilidad tensil y causa falla prematura bajo condiciones de carga estática, lo cual depende de la carga y del tiempo. Este fenómeno es conocido como fragilización por hidrógeno.

El acero puede llegar a fragilizarse con una pequeña cantidad de hidrógeno, frecuentemente unas cuantas partes por millón, y el hidrógeno puede originarse por diversas fuentes.

A diferencia del agrietamiento inducido por corrosión y esfuerzos, las grietas causadas por fragilización por hidrógeno usualmente no presentan ramificaciones y la morfología de la grieta puede ser tanto transgranular como intergranular. El mecanismo de falla por fragilización por hidrógeno está acompañado por muy poca deformación plástica.

Definitivamente el problema del estudio de la fragilización por hidrógeno es aún muy amplio y confuso. Por ello para sistematizar el tema, y siguiendo a la ASTM [4], consideraremos que toda la fenomenología de la fragilización por hidrógeno se le puede agrupar en tres grandes líneas (grupos) [4,6,8,10]:

Grupo 1 - Problemas de fragilización interna reversible por hidrógeno (internal reversible hydrogen embrittlement).

Grupo 2 - Problemas de fragilización por reacción con hidrógeno (hydrogen reaction embrittlement).

Grupo 3 - Problemas de fragilización por hidrógeno ambiental (hydrogen environment embrittlement)

“Teorías de la Fragilización por Hidrógeno”

Siguiendo con la misma pauta con la que se ha venido exponiendo el tema, es conveniente, antes de hablar de posibles teorías, de explicar algunas preguntas:

- a) ¿Cómo está el hidrógeno dentro del metal/aleación?
- b) ¿Dónde se sitúa el hidrógeno dentro del metal/aleación?
- c) ¿Cómo es una fractura debida al hidrógeno?

a) - Naturaleza del hidrógeno en el interior del metal/aleación. En primer lugar se establece que el hidrógeno dentro de un metal/aleación puede estar en forma molecular, atómica o protónica [9,17,19]. Solo es difusible en la forma protónica y atómica. Este campo del conocimiento de la naturaleza íntima entre el enlace metal-hidrógeno forma parte de la física cuántica y está fuera de lugar en esta exposición general.

b) - Localización del hidrógeno en el interior del metal/aleación. La solubilidad natural del hidrógeno en la red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) es de 10^{-3} ppm. Evidentemente cuando se alcanza la saturación de hidrógeno en la red cristalina (5.53×10^{-8} átomos de H/átomos de Fe) éste es expulsado del retículo perfecto y va a los defectos

- Huecos.

- Dislocaciones de toda especie y conjuntos de éstas

- Interfases de alta energía (inclusiones, límite de grano, etc.)

- Microfisuras creadas por dislocaciones

- Microcavidades (deformación en frío, sopladuras, etc.)

- Combinado (carburos, nitruros, etc.)

La posibilidad de fragilización depende de la naturaleza de la interacción del defecto con el hidrógeno y de su estado, es decir, el papel de la microestructura es fundamental y la fragilidad no aumenta porque el metal tenga más cantidad de hidrógeno dentro

c) - Estructura debida al hidrógeno. El proceso de fisuración se inicia en aquel punto en donde coinciden altas tensiones mecánicas y concentraciones de hidrógeno. El relieve fractográfico puede ser transcristalino o mixto, es decir, trans-intercristalino. No hay especificidad. En piezas moldeadas y de forja es característico el "Flaking". Esta palabra la traducen por copos, y consiste en una fisuración interna alrededor de un núcleo que se extiende de forma parecida a la fatiga.

Las explicaciones teóricas más importantes que se han dado para esclarecer el fenómeno de la fragilización por hidrógeno son

a) Modelo de la presión - supone que el hidrógeno se acumula en los huecos y microfisuras alcanzando presiones P_{H_2} , muy grandes que reducen la tensión de fractura.

b) Modelo de la adsorción - El hidrógeno adsorbido en los defectos reduce la energía

superficial de la pared atómica a la que puede estar quimisorbido. La tensión de fractura queda muy reducida y en estos defectos se inicia la grieta. Fue propuesta por Petch [4,27]

- c El modelo electrónico de la decohesión - En este modelo propuesto por Troiano [4,9,12], presupone que el hidrógeno se comporta de una manera electropositiva y cede su electrón a las bandas "d" parcialmente llenas (caso del Fe) de los núcleos metálicos. El incremento en la densidad electrónica origina una repulsión entre los núcleos atómicos adyacentes lo cual se traduce en una debilitación en la cohesión del retículo y una fisura por clivaje en el plano correspondiente.

2.2.7.4 El Agrietamiento Inducido por Hidrógeno.

Las tuberías de acero para conducción de gas amargo pueden verse afectadas por agrietamiento inducido por hidrógeno en las paredes. Cuando las tuberías de acero están expuestas a una salmuera amarga en ausencia de esfuerzos aplicados, se pueden desarrollar un gran número de grietas paralelas al eje longitudinal de la tubería, y la puntas de estas grietas se unen con otras puntas dando lugar a lo que se conoce como agrietamiento escalonado, cuando esto ocurre reduce significativamente el espesor de la pared del tubo dando lugar a la generación de esfuerzos que sobrepasan la resistencia de la tubería, lo que provoca la ruptura de ésta. Se cree que una sola grieta longitudinal y recta es menos nociva que un arreglo de grietas escalonadas.

Las grietas generadas por hidrógeno en tuberías de acero están siempre asociadas a ciertas características metalúrgicas como inclusiones, grandes partículas de precipitados, bandas de martensita, etc. Las inclusiones elongadas tales como las de sulfuro de manganeso del tipo II y los silicatos vítreos, son particularmente nocivos en la resistencia de los aceros al agrietamiento inducido por hidrógeno [11,14,27]. Los aceros semicalmados usualmente contienen sulfuros de manganeso del tipo I (elipsoidales) y generalmente presentan una mayor resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno, que la que presentan los aceros calmados en los cuales los sulfuros de manganeso presentes son del tipo II (alargados o elongados). Aunque la resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno de los aceros se incrementa con la disminución del contenido de azufre, si se

baja aisladamente el nivel de S en el acero, esto no proporciona ni asegura inmunidad al agrietamiento inducido por hidrógeno.

Los términos de. Agrietamiento inducido por hidrógeno (*hydrogen-induced cracking* HIC), Agrietamiento por presión de hidrógeno (*hydrogen pressure cracking*), Agrietamiento por ampollamiento (*blister cracking*), y Agrietamiento escalonado inducido por hidrógeno (*hydrogen-induced stepwise cracking*) son usados para describir el agrietamiento de tuberías de acero [58]. El agrietamiento escalonado está relacionado con el ampollamiento inducido por hidrógeno, el cual, como ya se mencionó anteriormente se presenta en recipientes que contienen productos amargos. Aunque el agrietamiento inducido por hidrógeno en tuberías de acero puede darse en ausencia de esfuerzos mecánicos aplicados y/o residuales, es precisamente este último factor el que agudiza el efecto del hidrógeno en el acero. Se ha probado que el agrietamiento del acero en soluciones que contienen H_2S está asociado con la fragilización por hidrógeno, además se ha visto que bajo el efecto de pequeñas cargas, las grietas generadas las cuales son normalmente perpendiculares a la dirección del esfuerzo, se propagan a cierto ángulo de la dirección del esfuerzo y se inician donde aparecen los ampollamientos inducidos por hidrógeno en el metal

Ahora se ha establecido que el proceso de agrietamiento debido al hidrógeno es uno que comprende una etapa de nucleación de grieta y una etapa de propagación de la misma, y que además la presencia del hidrógeno puede promover ambas etapas. Teniendo esto en mente, se puede inferir que el proceso global de agrietamiento por hidrógeno está controlado por la difusión de éste dentro del metal, y como todo proceso de difusión, el del hidrógeno dentro del metal depende fuertemente de la temperatura y en este caso especial, del esfuerzo aplicado. El proceso de propagación de la grieta está determinado por un número de procesos que se dan en serie y/o en paralelo para la producción y transporte del hidrógeno atómico hasta la punta de la grieta y para la fragilización de la región que se encuentra en el frente de la grieta.

2.3 Técnicas Electroquímicas.

Para estudiar el comportamiento de un sistema cabe la posibilidad de fijarse en alguna propiedad representativa de él, que según sea el caso, podrá ser la temperatura, la presión, el pH, etc., y concretamente, en un metal que se corroe, el potencial de electrodo, ruido electroquímico, ruido acústico, peso de la probeta, volumen de hidrógeno desprendido, etc. Pero también existe una segunda posibilidad cuando se intenta estudiar el o los procesos que se llevan a cabo en el sistema desde el punto de vista de la cinética, que es deducir la información a través de la respuesta del sistema a una señal que se le aplica, en el caso de los sistemas electrodo – electrolito, como es un metal que se corroe, a partir de la respuesta a una señal eléctrica [38,39,68].

Es necesario que la señal no perturbe excesiva ni irreversiblemente al sistema. A menudo se persigue que la respuesta del sistema sea lineal, pues así se simplifican enormemente los cálculos. En electroquímica es frecuente determinar los parámetros cinéticos a partir del análisis de los procesos de relajación de las reacciones electrónicas desplazadas del equilibrio o del estado estacionario. Este desplazamiento, de una amplitud variable, puede estar motivado por la aplicación de una señal función escalón (recordemos que la función escalón está definida por las condiciones: $t < 0$, $f(t) = 0$; $t > 0$, $f(t) = \text{cte.}$), de una señal función rampa o función senusoidal, de señales rectangulares, triangulares, etc. Aunque es posible utilizar otros tipos de perturbaciones, no siempre aportan ventajas especiales.

Cuando la perturbación de potencial aplicada es una función tipo escalón, nos encontramos ante los métodos potencioestáticos. En cambio, si la intensidad de corriente es la que se ajusta a una señal tipo escalón se habla de métodos galvanostáticos. Cuando la señal aplicada de potencial sigue una función tipo rampa respecto al tiempo, se está utilizando el método potenciodinámico, y cuando es la señal de corriente la que sigue la función tipo rampa con el tiempo se habla de método galvanodinámico [68]. Los métodos mencionados anteriormente utilizan corriente directa para la aplicación de la señal al sistema, pero existen también técnicas o métodos que utilizan corriente alterna, lo cual involucra que la perturbación que promueven en el sistema sea a través de una función senoidal de potencial o de corriente respecto a la frecuencia. Los aspectos más importantes

de cada método utilizado en este trabajo se detallara mas adelante

Las técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de los fenómenos de corrosión permiten analizar las múltiples etapas y procesos involucrados en las reacciones que se presentan en la interfase metal-electrolito, y como se mencionó en la sección 2.1 para el caso que nos ocupa, el daño inducido por hidrógeno, son precisamente las reacciones electroquímicas en la superficie del acero las que dan origen al hidrógeno, y lo que sucede después con éste tiene mucho que ver con las características y cambios propios del sistema acero-medio acuoso. Las reacciones de corrosión en ambientes acuosos se consideran de naturaleza electroquímica debido a que involucran una etapa de transferencia de carga a través de la interfase metal-electrolito. Las mediciones electroquímicas realizadas sobre el sistema de interés se intentan para que proporcionen información acerca de:

a). La velocidad de corrosión general y la posibilidad de identificar fenómenos de corrosión localizada así como formas de ataque que involucren diferentes etapas, mismas que en un momento dado pueden ser identificadas y separadas para su estudio

b). La posibilidad de identificar y estudiar mecanismos de reacción en un proceso de electrodo como puede ser la presencia de elementos de aleación en el acero que mejoran su resistencia al daño por hidrógeno

La transferencia de carga a través de una interfase metal-electrolito se presenta después que se ha dado una sucesión de fenómenos elementales mas o menos acoplados

◆ Transporte de especies reactivas en el seno de la solución, asociadas frecuentemente con reacciones químicas en la fase acuosa

◆ Adsorción de las especies reactivas en el electrodo (metal).

◆ Reacciones químicas y electroquímicas en la interfase

◆ Procesos de desorción y transporte de especies desde la interfase al seno del electrolito

La adsorción y las reacciones químicas y electroquímicas tienen lugar en la superficie del electrodo, pero la transferencia de masa es un fenómeno de fase homogénea que debe analizarse con mucho cuidado. El propósito del que estudia electroquímica es el de ser capaz de estudiar cada fenómeno elemental que participa en las reacciones de electrodo de manera aislada. Por lo tanto, se deben utilizar técnicas capaces de extraer datos que

permitan que los diversos fenómenos involucrados sean separados para su estudio

2.3.1 Técnicas de polarización y la Extrapolación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel fue usado por Wagner y Traud para verificar la teoría del potencial mixto [38,71]. Esta técnica usa datos obtenidos a partir de mediciones de polarización anódica y catódica. Los datos de la polarización catódica son preferidos, debido a que estos son fáciles de medir experimentalmente. Un diagrama esquemático para la realización de una polarización catódica se muestra en la figura 2.9.1. La muestra de metal bajo estudio se denomina electrodo de trabajo, y la corriente catódica o el sobrepotencial catódico es generado o suministrado al cerrarse el circuito eléctrico por medio de un electrodo auxiliar compuesto de algún material noble como el Platino o el Grafito, el cual se encuentra inmerso en la solución electrolítica al igual que el electrodo de trabajo. La corriente eléctrica es medida por medio de un Amperímetro (A), y el potencial del electrodo de trabajo es medido con respecto a un electrodo de referencia por medio de un voltámetro (V).

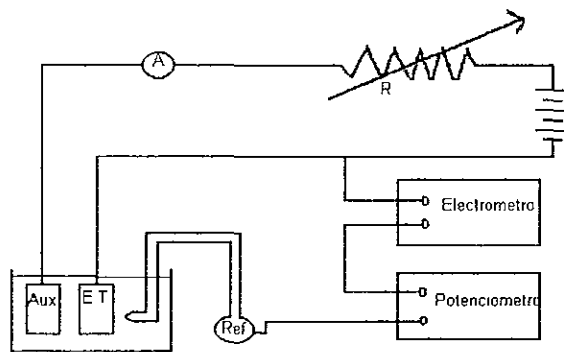


Figura 2.3.1 Circuito eléctrico para mediciones de polarización

Consideremos ahora los resultados obtenidos durante la polarización catódica y anódica de un metal M inmerso en una solución ácida deaireada. Previo a la aplicación del sobrepotencial catódico y luego anódico, el voltámetro indica el potencial de corrosión del

metal en la solución con respecto al electrodo de referencia. Si el logaritmo (base 10) de la corriente se gráfica en función del sobrepotencial aplicado, se obtiene un gráfico similar al mostrado en la figura 2.3.2.

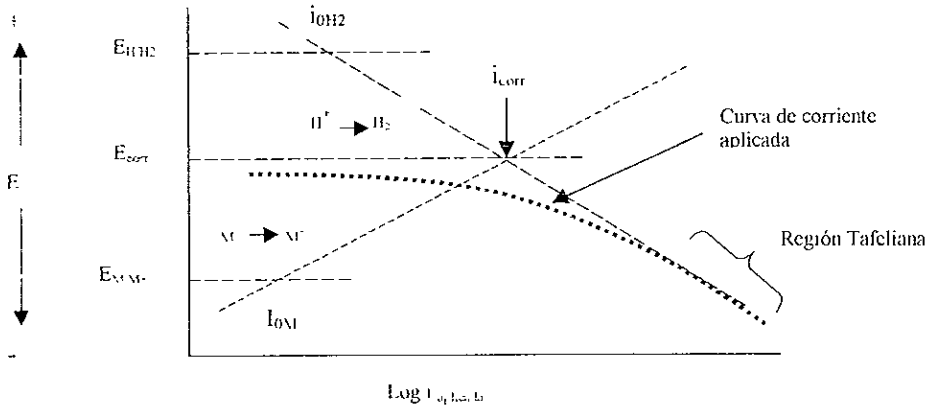


Figura 2.3.2 Curva de polarización de un metal que se corroe mostrando la extrapolación de Tafel.

La curva de polarización obtenida está indicada por los puntos unidos por una línea, la parte de la curva que se encuentra por arriba del potencial de corrosión se llama rama anódica, mientras que la parte de la curva que se encuentra por debajo, se le llama rama catódica de la curva de polarización. Como se puede observar en la figura 2.9.2, la rama catódica de la curva es no lineal a bajos sobrepotenciales, pero para sobrepotenciales aplicados mayores, ésta se torna lineal en una gráfica semilogarítmica. La corriente eléctrica provocada en el sistema durante la polarización catódica es igual a la diferencia entre la corriente correspondiente al proceso de reducción y la correspondiente al proceso de oxidación o disolución del metal en el medio de prueba. Apoyándonos en la ecuación: $i_{(catódica)} = i_{red} - i_{oxid}$ y en la figura 2.9.2, se aprecia que a sobrepotenciales catódicos relativamente grandes, la corriente obtenida se va aproximando a una corriente catódica total real, puesto que el otro proceso (el anódico), se torna despreciable, el caso inverso se presenta cuando se aplican sobrepotenciales anódicos grandes sobre el sistema, esto es lo que se conoce como aproximación de alto campo.

En la práctica real, una curva de polarización presenta el comportamiento lineal en un gráfico semilogarítmico aproximadamente a 120 mV mas negativos o menos positivos que el potencial de corrosión. Esta región de linealidad es referida como la Región de Tafel. Como puede verse, a relativamente altos sobrepotenciales catódicos, la densidad de corriente obtenida y la correspondiente a la de evolución de hidrógeno tienden a ser prácticamente la misma. Para determinar la velocidad de corrosión a partir de las mediciones de polarización, la región de Tafel se extrapola al potencial de corrosión. Al potencial de corrosión, la velocidad de evolución de hidrógeno es igual a la velocidad de disolución del metal, y este punto corresponde a la velocidad de corrosión del sistema expresado en términos de densidad de corriente.

Bajo condiciones ideales, la exactitud del método de extrapolación de Tafel es igual o mayor que la de los métodos gravimétricos de pérdida de peso. Con esta técnica es posible medir velocidades de corrosión extremadamente bajas, y puede ser usado para hacer seguimiento continuo de la velocidad de corrosión de un sistema.

Aunque la técnica se realiza rápidamente y con gran exactitud, existen numerosas restricciones que deben considerarse con la intención de este método pueda ser utilizado satisfactoriamente. Para asegurar una exactitud razonable, la región de Tafel debe extenderse por lo menos una década en la gráfica semilogarítmica. En muchos sistemas esto no puede lograrse debido a interferencias por efectos de: polarización por concentración, fenómenos de transporte de masa, y otros efectos externos. Además, el método puede ser aplicado solo a sistemas que presentan un solo proceso de reducción, puesto que la región de Tafel se distorsiona si mas de un proceso de reducción ésta presente. Si se tiene cuidado a la hora de analizar los resultados obtenidos con este método, puede ser usado en ciertas circunstancias para medir velocidades de corrosión rápidamente.

2.3.2 La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

2.3.2.1 Introducción

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica ha sido ampliamente aplicada a sistemas que se corroen, en un esfuerzo por determinar el mecanismo del

proceso de corrosión para un sistema dado, especialmente la naturaleza de la etapa controlante de la rapidez del proceso [74,76,81], así como de medir la velocidad de corrosión considerando a esta como un proceso de ataque general o localizado. Las ventajas de la técnica son principalmente la precisión con la cual una pequeña perturbación de onda senoidal puede ser medida en un ambiente por sí mismo “ruidoso eléctricamente”, la celda electroquímica [69,70]. Además, el tipo de señal aplicada al sistema bajo estudio, es de una magnitud tal que no perturba demasiado al sistema de su condición de estado estacionario.

El fundamento general de la técnica de EIS (de su nombre en inglés), es el de aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocido) al sistema electroquímico estudiado y observar la respuesta (voltaje o corriente resultante). Virtualmente siempre se asume que las propiedades del sistema electrodo-electrolito son invariantes respecto al tiempo, y esto es precisamente uno de los propósitos básicos de la espectroscopia de impedancia para determinar sus propiedades e interrelaciones, así como la dependencia que el sistema bajo estudio guarda con las variables controlantes como son la temperatura, el pH, la concentración de oxígeno, presión hidrostática aplicada y el voltaje o corriente estáticos aplicados.

Una multitud de procesos microscópicos fundamentales toman lugar en todo el sistema electroquímico cuando éste es estimulado y, de acuerdo a esto se provoca una respuesta eléctrica global. De los diferentes tipos de estímulos eléctricos usados en los estudios de impedancia, el más común y que es utilizado en este trabajo consiste en medir la impedancia directamente en el dominio de la frecuencia por la aplicación de un voltaje a una frecuencia sobre la interfase, y medir el cambio de ángulo de fase y la amplitud, o las partes real e imaginaria de la corriente resultante a esta frecuencia [72].

Cualquier propiedad intrínseca que afecte la conductividad de un sistema electrodo-electrolito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea, o un estímulo externo puede ser estudiado utilizando EIS. Los parámetros derivados a partir del espectro de impedancia caen generalmente en dos categorías [72,73].

- a) Aquellos asociados sólo al material mismo, tales como la conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentraciones de equilibrio de especies cargadas; y
- b) Aquellas concernientes a la interfase electrodo – electrolito, tales como la adsorción, constantes de rapidez de reacción, capacitancia en la región de interfase, y coeficientes de

difusion de especies reaccionantes así como de especies neutras en el electrólito mismo.

2.3.2.2 Respuesta a una pequeña señal de estímulo en el dominio de la frecuencia.

Una señal monocromática.

$$V(t) = V_m \text{Sen}(\omega t) \quad (1)$$

involucrando la frecuencia única:

$$f = \omega / 2\pi \quad (2)$$

se aplica a una celda electroquímica y se mide la corriente resultante en estado estacionario

$$i(t) = I_m \text{Sen}(\omega t + \theta) \quad (3)$$

Aquí θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, la cual se hace cero para comportamiento puramente resistivo. Se puede ahora definir a la Impedancia convencional como

$$Z(\omega) = V(t) / i(t) \quad (4)$$

su magnitud o módulo es

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m \quad (5)$$

y su ángulo de fase es: $\theta(\omega)$.

La impedancia es un concepto más general que el de resistencia debido a que la primera toma diferencias de ángulo de fase en consideración, y se ha convertido en un concepto fundamental en la teoría electromagnética. La Espectroscopia de Impedancia es por lo tanto justamente una rama específica de las mediciones eléctricas.

La magnitud y dirección de un vector planar en un sistema ortogonal de ejes puede ser expresado por el vector suma de los componentes a y b , a lo largo de los ejes, esto es, por medio del número complejo:

$$Z = a + bj \quad (6)$$

donde el número imaginario j es igual a: $j = \sqrt{-1} = \text{Exp}(j\pi/2)$, e indica una rotación en sentido inverso a las manecillas del reloj por $\pi/2$ relativo al eje x . Por lo tanto, la Impedancia Z , tiene una parte real " a " a lo largo del eje x , y la parte imaginaria " b ", a lo largo del eje y . Una Impedancia $Z(\omega) = Z' + jZ''$, como toda cantidad vectorial puede ser graficada en el plano de coordenadas polares, como lo muestra la figura 2.3.3

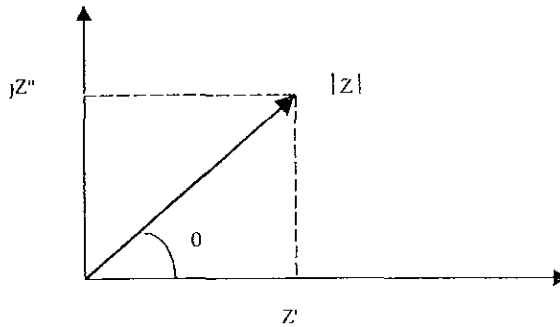


Figura 2.3.3 Representación vectorial de la Impedancia.

Aquí los valores de las dos coordenadas rectangulares son.

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \theta \tag{7}$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin \theta \tag{8}$$

con ángulo de fase: $\theta = \tan^{-1}(Z'' / Z')$ (9)

y el módulo de la Impedancia será: $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ (10)

Lo anterior define el diagrama de Argand [72-74] o plano complejo, ampliamente utilizado en análisis matemático y en ingeniería eléctrica

Se puede notar que las variaciones con el tiempo, que originalmente se presentaron para el voltaje aplicado y para la corriente resultante han desaparecido, y la Impedancia es invariante con el tiempo. Ya se ha mencionado que la Impedancia tiene un componente real y uno imaginario, esto se debe a que la Impedancia cuantifica las contribuciones de los diversos elementos resistivos involucrados, esto es

- a) La reactancia Capacitiva... $X_C = 1 / j\omega C$
- b) La reactancia Inductiva... $X_L = j\omega L$
- c) Resistencia... R

donde ω es la frecuencia angular, ($\omega = 2\pi f$, f en hertz), R es la resistencia, C es la

capacitancia y L es la Inductancia, siendo así, cualquier termino involucrado en la Impedancia es una función de la frecuencia angular. Por lo tanto, la magnitud y ángulo de fase del vector Impedancia representando la respuesta de un circuito que contiene elementos resistivos varía conforme varía la frecuencia angular ω .

Una vez que la experimentación con Impedancia esta completada, los datos en bruto obtenidos a cada frecuencia medida consiste de los siguientes componentes:

- *El componente real de voltaje (E')
- *El componente imaginario de voltaje (E'')
- *El componente real de la corriente (I')
- *El componente imaginario de la corriente (I'')

A partir de estos se puede calcular el cambio de angulo de fase (θ) y la magnitud de la Impedancia total (Z) para cada frecuencia aplicada, así como muchas otras funciones de Impedancia

Así mismo se pueden utilizar una variedad de formatos para representar gráficamente estos datos. Cada formato ofrece ventajas específicas que permitan revelar ciertas características de un sistema químico dado, esto es, que se tiene la posibilidad de descubrir el comportamiento verdadero de un sistema químico real analizando los diversos formatos de presentación de resultados de las mediciones de Impedancia

El Diagrama de Nyquist.

La figura 2.3.4 muestra un formato muy común para evaluar los datos de Impedancia electroquímica, el "Diagrama de Nyquist". Este formato es conocido también como "Diagrama de Cole-Cole ó diagrama de Impedancia en plano complejo En este caso se gráfica el componente imaginario de la Impedancia (Z'') contra el componente real de la Impedancia (Z') para cada frecuencia a la que se aplico la señal senoidal de voltaje La figura 2.3.4 ilustra la respuesta de Impedancia esperada de un proceso de corrosión simple.

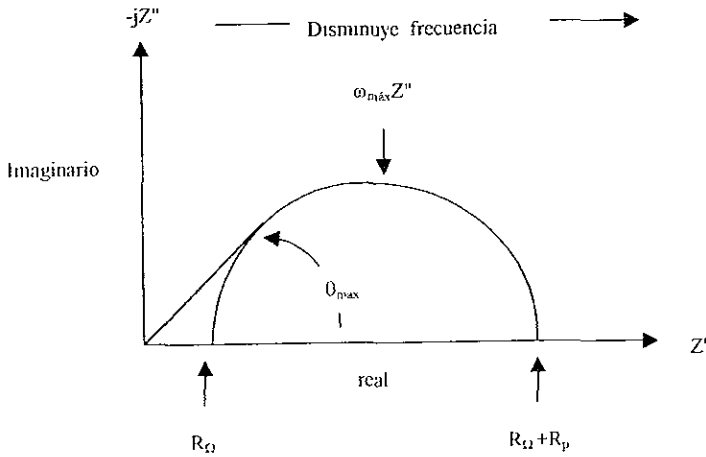


Figura 2.3.4 Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico simple.

Del diagrama se observa que a altas frecuencias, la Impedancia del sistema es casi enteramente causada por una resistencia ohmica, R_{Ω} , la cual se asocia comúnmente a la resistencia del electrolito y productos de corrosión presentes en la superficie del metal que se estudia. La frecuencia angular alcanza su límite superior en el extremo izquierdo del semicírculo en donde éste toca al eje real. En el límite de bajas frecuencias, extremo derecho del semicírculo, la Impedancia se aproxima nuevamente a una resistencia ohmica, pero ahora el valor es $(R_p + R_{\Omega})$.

Un circuito eléctrico equivalente que puede utilizarse para modelar una interfase electrodo - electrolito simple se muestra en la figura 2.3.5, en esta representación "eléctrica" de la interfase electrodo - electrolito, R_p representa la resistencia de polarización y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa.

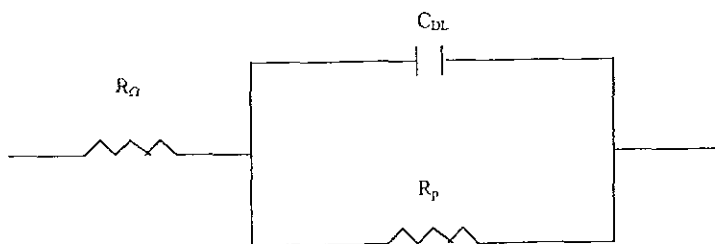


Figura 2.3.5 Circuito eléctrico equivalente para un sistema electroquímico simple.

Las principales ventajas de los diagramas de Nyquist son primeramente que este formato hace fácil ver los efectos de la resistencia ohmica del sistema influenciada fuertemente por el diseño de la celda electroquímica. Otra ventaja de este diagrama es que enfatiza el efecto de los diversos “elementos eléctricos” que componen el circuito y así relacionarlos con las características propias del sistema electroquímica bajo estudio. La desventaja del diagrama de Nyquist es que la variable importante “frecuencia” no aparece explícitamente.

El Diagrama de Bode.

La figura 2 3 6 muestra el diagrama de Bode obtenido a partir de los mismos datos graficados en el diagrama de Nyquist de la figura 2.3.4, y por lo tanto representa información modelable con el circuito eléctrico equivalente mostrado en la figura 2.3.5. El diagrama de Bode permite examinar la Impedancia absoluta, $|Z|$, como se calcula con la ecuación (10), así como el cambio de ángulo de fase, θ , en función de la frecuencia.

El diagrama de Bode tiene algunas ventajas distintas a las que presenta el Nyquist. Dado que la frecuencia aparece como uno de los ejes, es fácil analizar a partir del diagrama como es que la Impedancia depende de la frecuencia. Este diagrama utiliza el logaritmo base 10 de la frecuencia para proporcionar un amplio intervalo de frecuencias que se puedan graficar en una sola representación.

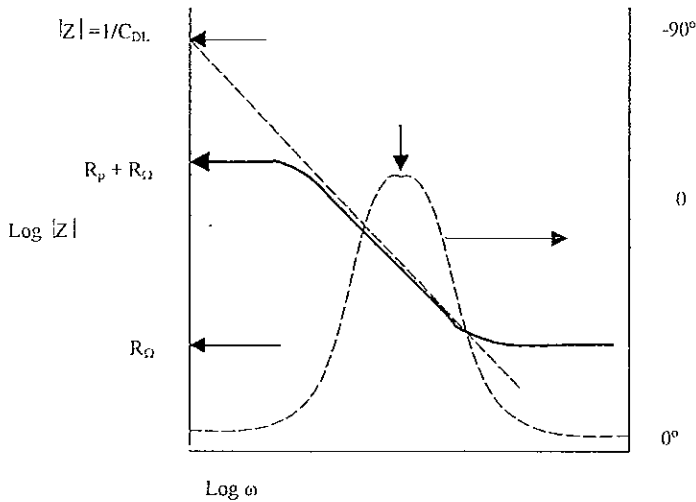


Figura 2.3.6 Diagrama de Bode para un sistema electroquímico simple.

El diagrama de Bode también muestra la magnitud de la norma de la Impedancia en un eje $\log |Z|$, tal que se puede fácilmente graficar un amplio intervalo de valores de Impedancia. Esto puede ser una ventaja cuando la Impedancia depende fuertemente de la frecuencia, como es el caso con un capacitor

La curva de $\log |Z|$ vs $\log \omega$ puede proporcionar los valores de R_p y R_Ω . A altas frecuencias el diagrama de Bode la figura 2.3.6 muestra que las resistencias ohmicas dominan la Impedancia y el $\log(R_\Omega)$ puede ser leído a partir de la meseta horizontal a altas frecuencias. A bajas frecuencias la resistencia de polarización también contribuya, y $\log(R_p + R_\Omega)$ puede ser leída a partir de la meseta horizontal a bajas frecuencias. A frecuencias intermedias, la curva debería mostrar una línea recta con pendiente (-1). Extrapolando esta línea al eje de $\log |Z|$ para $\omega = 1$ ($\log \omega = 0, f = 0.16$ Hz) se obtiene el valor de C_{dl} a partir de la relación: $|Z| = 1/C_{dl}$.

CAPITULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Introducción.

Respecto al método de ensayo mecánico utilizado en esta Tesis, se debe aclarar que éste proporciona un análisis no dinámico para la determinación del factor de intensidad de esfuerzos a un pequeño lapso de tiempo después de que una grieta que se propaga de manera inestable y a gran velocidad, se detiene (se arresta) Dicho estimado se denota K_{Ia} . Cuando se satisfacen ciertos requerimientos de dimensión de las probetas ensayadas, el resultado del ensayo proporciona un estimado, denominado K_{Ia} , de la tenacidad de fractura en el arresto de grieta en condiciones de deformación plana

La parte inicial de este trabajo consistió en fabricar todos los aditamentos y dispositivos necesarios, así como acoplarlos al equipo de ensayos mecánicos con el que cuenta la Facultad de Química para el desarrollo del método propuesto por ASTM E-1221 para la evaluación de la tenacidad de fractura en el arresto de grieta K_{Ia} (TFAG), el equipo es una máquina universal para pruebas mecánicas MTS de 25 toneladas con control analógico

Igualmente importante y fundamental fue el proceso de maquinado de las probetas compactas modificadas a partir de los cortes de tubo que proporcionó la empresa TAMSA, el cual se realizó en el taller mecánico del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química, cuidando que se cumplieran las condiciones que establece la norma ASTM 1221-88 [50]. La citada norma propone utilizar dos configuraciones alternativas para la muesca iniciadora en las probetas y deja abierta la posibilidad de utilizar cualquier otro método que promueva la propagación rápida de grieta durante el ensayo

En este trabajo las probetas compactas se fabricaron con una muesca maquinada con un ángulo de 30° como iniciador de grieta

Se realizaron ensayos preliminares para la evaluación de la TFAG a tres probetas del acero bajo estudio. Los ensayos preliminares se llevaron a cabo a la temperatura de nitrógeno líquido utilizando probetas que se sometieron previamente a un tratamiento térmico de temple sin revenir

Durante los primeros ensayos para determinar la TFAG del acero a temperatura

ambiente. se observó la dificultad de promover el crecimiento rápido de grieta. Entonces como método alternativo se indujo la penetración de hidrógeno en el acero, lo cual se realizó de dos maneras: usando el método propuesto por NACE [62], y el método de carga potencioestática, el primero para inducir daño en toda la probeta y el segundo para inducir fragilización por hidrógeno en la región cercana a la punta de la muesca iniciadora

12 probetas compactas modificadas se sometieron a carga electrolytica de hidrógeno durante 20 horas.

Después de la carga electrolytica, las probetas marcadas 3, 4, 5 y 6 se colocaron en el medio amargo simulado en ausencia de oxígeno durante 98 horas.

Una vez concluida la exposición de las probetas, estas se enjuagaron e inmediatamente se sometieron al ensayo de T FAG

El mismo procedimiento se realizó para las probetas compactas 7, 8, 10 y 11 las cuales se sometieron al medio amargo pero en presencia de oxígeno.

Las probetas 9, 12, 15 y 16 no se sometieron al medio amargo, sólo se cargaron electrolyticamente con hidrógeno e inmediatamente después se sometieron al ensayo mecanico para evaluar la T FAG en esa condición.

Se realizaron pruebas de impacto Charpy a 7 diferente temperaturas y considerando dos condiciones. a) con probetas que estuvieron inmersas en el medio amargo simulado durante 98 horas y b) con probetas que no se sometieron a dicho medio

En otra etapa del trabajo, se aplicaron las técnicas de. polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica para estudiar el proceso de corrosión del acero API X65 en el medio amargo simulado. Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando cupones de acero que permanecieron expuestos al medio electrolytico propuesto por NACE [62] en ausencia y en presencia de oxígeno durante 98 horas en ambos casos.

Por último se evaluó la susceptibilidad del acero a sufrir agrietamiento escalonado inducido por hidrógeno (Ensayo HIC) [62]

3.2 Características del acero estudiado.

El acero estudiado fue proporcionado por la empresa Tubos de Acero de México S A (TAMSA), con las siguientes especificaciones

Orden de Producción: 8549

Numero de la colada: 97970

Probeta 5275

Acero. 965/ X - 65

Tipo "Line Pipe" sin costura, Diámetro 323.9 mm x 31 80 mm espesor.

La composición del acero bajo estudio no se reporta por petición de la empresa fabricante, debido a que es una patente, la empresa informó que la composición real del acero se apega a API con algunas modificaciones

La composición química típica del acero API se presenta en la tabla 3 3 1.

Tabla 3.3.1 Composición química del acero.

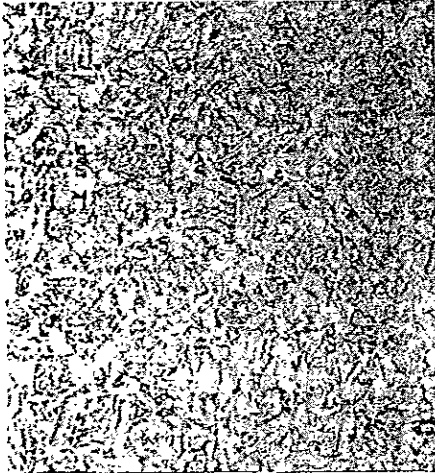
Elemento	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Si	P
API	0.26	1.35	-----	-----	-----	-----	0.04
Elemento	S	V	Cu	Al	B	Nb	
API	0.05	0.02	-----	-----	-----	0.005	

Las propiedades mecánicas de este acero se presentan en la tabla 3 3 2

Tabla 3.3.2 Propiedades mecánicas del acero.

Propiedad Mecánica	Magnitud
Resistencia a la Fluencia (σ_{ys})	453.03 Mpa
Resistencia Tensil (σ_{UTS})	565.84 Mpa
% de Alargamiento	32.0
Dureza HRC	20

La fotografía 3.3.1 muestra la microestructura del acero bajo estudio. a) Corte transversal y b) Corte longitudinal, ambas tomadas a 200X.



a)



b)

Fotografía 3.3.1: Microestructura del acero estudiado (Templado y revenido).

3.4 Ensayo Mecánico.

3.4.1 Generalidades.

Este método de ensayo estima el valor del factor de intensidad de esfuerzos, K , al cual una grieta que se propaga rápidamente se detiene (arresta). El ensayo se efectúa al forzar una cuña dentro de un buje cónico seccionado, la cual aplica una fuerza de apertura a través de la muesca iniciadora de la grieta en una probeta compacta modificada, provocando que se presente un segmento de probeta no fracturado después del crecimiento rápido y posterior arresto de una grieta, cuyo frente es aproximadamente plano. El evento rápido de crecimiento y arresto de una grieta sugiere la necesidad de utilizar un análisis dinámico de los resultados del ensayo. Sin embargo, observaciones experimentales realizadas por Chona,

Barker y Fournery [51], indican que, para el método de ensayo descrito por la norma ASTM E - 1221, es posible obtener un valor aproximado del factor de intensidad de esfuerzos en el momento en que la grieta se arresta a partir de un análisis estático ajustado de los resultados

El cálculo de la intensidad de esfuerzos nominal al inicio del crecimiento inestable de la grieta, K_{0} , está basado en la longitud medida de la muesca maquinada iniciadora y en la apertura de la boca de la grieta al inicio. Por otro lado, el valor de K_{a} está basado en la longitud de la grieta arrestada y en la apertura de la boca de la muesca COD antes de la iniciación del crecimiento inestable de la grieta y unos instantes después de que la grieta se ha detenido, esto es, se ha "arrestado".

Los requerimientos de tamaño de la probeta para el ensayo, los cuales se discuten con profundidad mas adelante, proporcionan dimensiones de probeta lo suficientemente adecuadas para permitir que el comportamiento de la probeta sea modelado utilizando análisis elástico-lineal. Para asegurar condiciones de deformación plana, también se requiere que la probeta tenga un espesor mayor a un valor mínimo preestablecido por la propia configuración de la probeta. Ambos requerimientos dependen de la propia tenacidad en arresto de grieta así como de la resistencia a la fluencia del material. Una serie de probetas de diferente dimensión (espesor) pueden ser requeridas, para la determinación de K_{a} cuando este parámetro se evalúa a temperaturas por arriba de la temperatura de transición dúctil - frágil [48,51].

Si la probeta bajo estudio no presenta el fenómeno de propagación rápida de una grieta así como el arresto de la misma después de uno o varios ciclos de aplicación de carga, el valor de K_{a} , del material, no puede ser determinado.

En éste método de ensayo, sólo se necesita un estimado nominal de la fuerza impulsora. Por esta razón, K_{a} se calcula en base a la longitud original de la grieta maquinada o (muesca) y del desplazamiento de la apertura de la boca de la muesca (COD) en el inicio de la propagación rápida de la grieta.

3.4.2 Descripción del Equipo.

Los ensayos mecánicos para la evaluación de la (TFAG) se llevaron a cabo utilizando una Máquina Universal de Ensayos Mecánicos Servohidráulica marca MTS modelo 810 , de 25 toneladas de capacidad La adquisición de datos de los ensayos mecánicos se realizo con el Software Testlink de MTS Sintex

Para minimizar la adición de energía dentro de la probeta durante el evento de propagación y arresto, se debe utilizar un sistema de carga que tenga una baja “compliance” comparada con la de la probeta. Es por ésta razón que se utiliza un dispositivo compuesto por una cuña la cual se desplaza entre un buje cónico seccionado en 2 partes, las caras internas de cada parte del buje tienen una conicidad cuyo ángulo coincide con el de la cuña, las caras externas del buje ajustan con la pared del orificio de la probeta compacta

Este sistema de carga no permite medir directamente y con facilidad la carga aplicada a la probeta Consecuentemente, se requiere de mediciones del desplazamiento de la abertura de la boca de la muesca (COD), en conjunto con tamaño de grieta, y calibraciones de “compliance” para la determinación de K_o y K_a

Dispositivo de Carga.

Un dispositivo de carga típico como lo propone el método ASTM E 1221-88, se muestra en la figura 3.1 La probeta se coloca en un bloque soporte cuyo espesor debe ser lo suficientemente grande para permitir que el ensayo se complete sin ninguna interferencia entre la cuña y el cabezal inferior de la máquina de ensayo El bloque soporte debe tener un orificio alineado con el orificio de la probeta y cuyo diámetro debe ser 1.05 a 1.15 veces el diámetro del orificio de la probeta. En el presente trabajo se realizó una modificación al dispositivo de soporte de la probeta, la fotografía 3.1 presenta el soporte utilizado El principio de funcionamiento es el mismo sólo que la modificación permite mayor desplazamiento de la cuña sin hacer contacto con la base del pistón inferior de la máquina de ensayo

La carga que se aplica a la cuña dentro del buje se transmite a través de la celda de

carga de la máquina universal

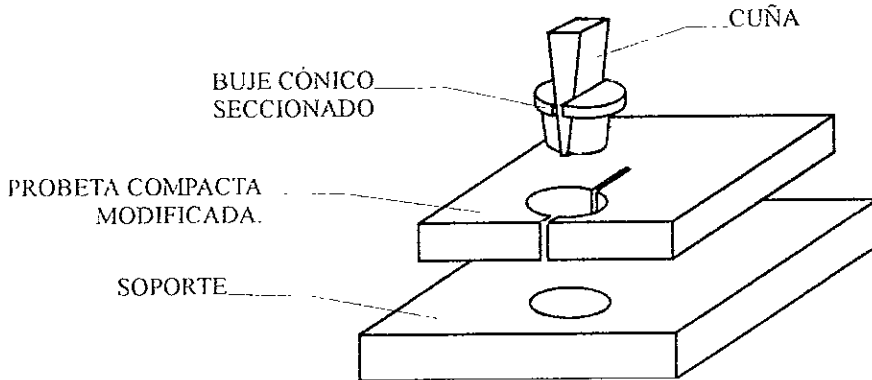
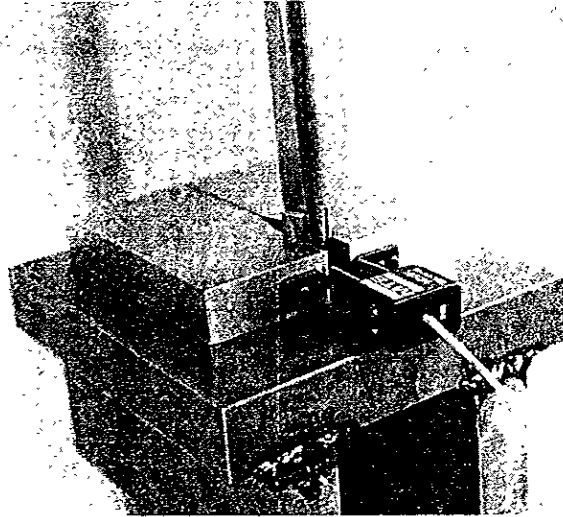


Figura 3.1. Representación esquemática del dispositivo de carga típico para ensayos de Tenacidad de Fractura en el Arresto.

La superficie de la cuña, del buje cónico seccionado, del bloque soporte y del orificio de la probeta deben estar lubricados durante la aplicación de la carga (una tira de 0.13 mm de espesor de TFE-fluorocarbón es lo que recomienda el método), en este trabajo se utilizó un lubricante orgánico para alta presión, el cual se aplicó a todas las superficies que entran en contacto durante la aplicación de la carga. Antes de cada nuevo ciclo de carga se aplicó lubricante a cada una de las superficies metálicas mencionadas anteriormente, con esto se evitó que se presentara embarramiento de los metales que entraban en contacto durante el ensayo.



Fotografía 3.1 Dispositivo soporte modificado y ensamblada a la máquina de ensayos.

El buje cónico seccionado se maquinó lo suficientemente largo para asegurar un contacto total con la superficie del orificio de la probeta a través de todo el espesor de la misma. Para todos los espesores de probeta que se utilicen se recomienda que el diámetro del buje cónico seccionado sea 0.13mm o 0.005 pulg. menor que el diámetro del orificio de la probeta. En la fabricación del buje se siguieron estos lineamientos propuestos por ASTM 1221-88.

La cuña se fabricó de una longitud tal que fue suficiente para desarrollar el máximo desplazamiento de apertura de boca de muesca esperado durante la aplicación de la carga. Este máximo valor lo impuso el límite de medición del extensómetro el cual es de 3 mm

Para la fabricación de la cuña y del buje cónico seccionado se utilizó acero grado herramienta templado en aceite. El temple del buje se efectuó antes de cortarlo y rectificarlo para darle la conicidad adecuada. Después del temple la cuña alcanzó una dureza de 45 Rockwell C, mientras que el buje una dureza de 52 Rockwell C.

Las dimensiones de la cuña y del buje cónico que se utilizaron para realizar los ensayos mecánicos en las probetas de 19 mm de espesor así como un esquema de estas dos piezas se muestra en la figura 3 2

Las dimensiones de éstas dos piezas deben ser escalonadas cuando son utilizadas en probetas de menor o mayor tamaño. Un diámetro de orificio de la probeta de 1 pulg. se ha establecido como satisfactoria para probetas cuyo ancho está entre 125 y 170 mm.

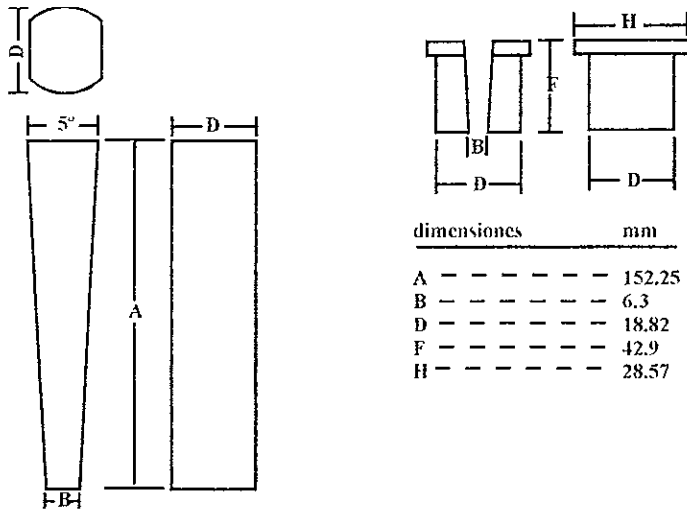


Figura 3.2 Dimensiones y geometría de la cuña y del buje cónico seccionado.

3.4.3. Configuración y dimensiones de la Probeta.

La configuración de la probeta compacta utilizada para evaluar la (TFAG) que es satisfactoria para aceros de baja y mediana resistencia, se muestra en la figura 3 3

En este contexto, un acero de mediana resistencia es uno cuyo esfuerzo de cedencia (σ_{ys}), es del orden de 100 KSI o menos, y para el de baja es de 50 kSI o menos [48,50,52]

Las probetas utilizadas en este trabajo se fabricaron con el plano de fractura normal a la dirección circunferencial y propagación de grieta paralela a la dirección longitudinal de la

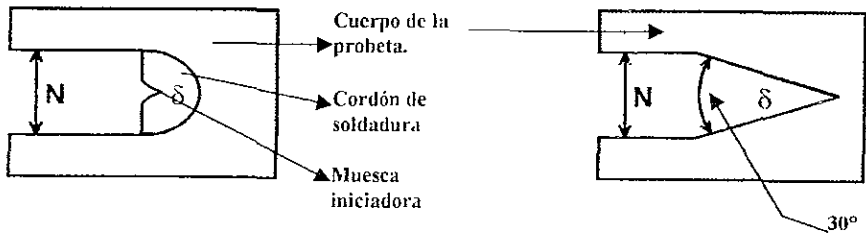


Figura 3.4 Detalles de las dos configuraciones de iniciadores de grieta propuestos por el método.

El uso de canales laterales de profundidad $B/8$ mm, donde B es el espesor de la probeta, por cada costado de la probeta tiene la intención de dirigir el crecimiento de la grieta que se genera por la aplicación de carga. Para aleaciones que requieren de una muesca frágil con soldadura, los canales laterales deben introducirse después de depositar la soldadura frágil.

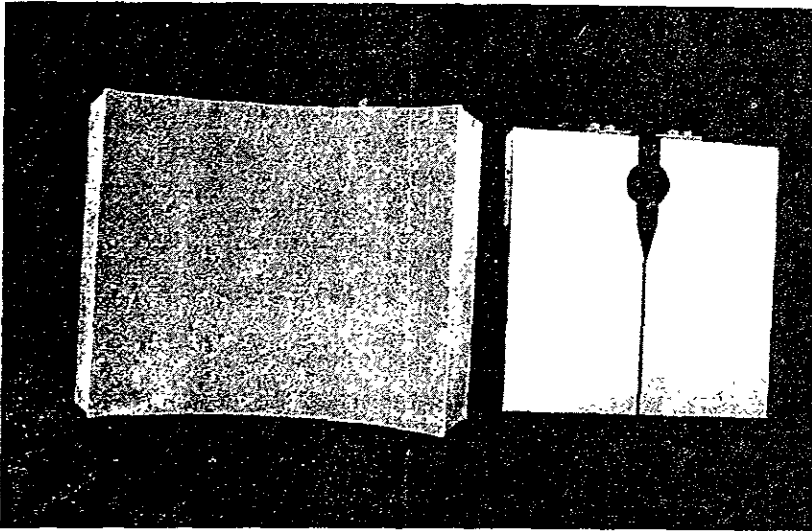
Resultados obtenidos por Underwood Burch y Ritter [55] indican que el valor de la tenacidad en el arresto depende de la profundidad de los canales laterales; para este trabajo no se consideró esta variable y se utilizó solo una profundidad para los canales y esta fue de 2.4 mm.

El ancho de la probeta " W " debe estar dentro del intervalo de $2B \leq W \leq 8B$, para el presente trabajo, debido a las características dimensionales del acero proporcionado por el fabricante, se maquinaron probetas de 19 mm de espesor ($B = 19$ mm) y de 5 B de ancho, resultando una probeta con ancho igual a 93.75 mm ($W = 93.75$ mm).

En la fotografía 3.2 se muestra una de las probetas utilizadas en este trabajo y la pieza de tubería a partir de la cual se fabricaron, para el maquinado de éstas, se partió de piezas de tubería como la mostrada en la fotografía 3.2, las dimensiones promedio de los cortes son 12 cm de altura x 16 cm de largo x 3.2 cm de espesor. Estas dimensiones condicionaron el tamaño final de la probeta, la intención fue desde el principio fabricar

probetas con el máximo espesor posible, al final, el espesor de las probetas quedó restringido a 19 mm

Las dimensiones del espesor y ancho de las probetas fabricadas cumplieron con las siguientes especificaciones: $B \pm 1\%$ de B , $B_N \pm 1\%$ de B y $W \pm 1\%$ de W .



Fotografía 3.2 Probeta utilizada para evaluar K_{Ia} y la pieza de acero de la que se partió

3.4.4. Procedimiento.

En el presente trabajo los ensayos se realizaron por triplicado para cada una de las condiciones de prueba seleccionadas mencionadas en la introducción de este capítulo.

La evaluación de la TFAG llevada a cabo en las tres condiciones mencionadas anteriormente se realizó a temperatura ambiente.

Solo para los ensayos preliminares, tres probetas se evaluaron a la temperatura de nitrógeno líquido. Para esto se utilizó un baño de nitrógeno líquido; las probetas se colocaron una por una en dicho baño durante 20 minutos antes del ensayo, buscando con esto homogeneizar la temperatura en toda la probeta. Para evitar la

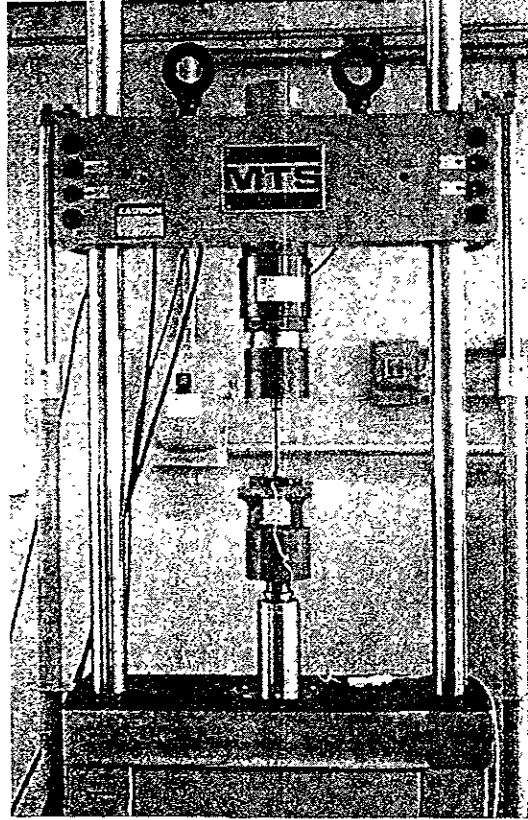
transferencia de calor entre el bloque soporte y la probeta durante el ensayo se utilizó un aislante polimérico.

Además de enfriar a la temperatura de nitrógeno líquido, las probetas antes de ser ensayadas se sometieron a un tratamiento térmico de temple sin revenir

Debe quedar claro que estas condiciones de ensayo solo sirvieron para probar el dispositivo completo de experimentación. Lo anterior se incluyó como parte del trabajo para verificar que el método y el dispositivo de carga se estaban empleando adecuadamente y que se podían obtener resultados satisfactorios

El método de ensayo propone el uso de una técnica de ciclos de carga. En ésta técnica, la carga es aplicada a la cuña hasta que una grieta rápida inicia, o hasta que el desplazamiento de la apertura de la boca de la muesca (medido con un sensor de desplazamiento) alcanza un valor predeterminado. Si un crecimiento rápido de grieta no se ha iniciado antes de que el valor preestablecido de desplazamiento se haya alcanzado, la probeta se descarga. Lo anterior se realiza invirtiendo el movimiento del cabezal hasta que la cuña pierda contacto con el buje cónico. En un siguiente ciclo se aplica carga a la probeta nuevamente de la misma manera que el ciclo anterior, deteniendo el proceso, ya sea en el momento de inicio del crecimiento rápido de grieta, o cuando se alcance el desplazamiento establecido de la apertura de la boca de la muesca.

La fotografía 3.3 muestra una vista general del dispositivo de carga completo, en esta se aprecia el medidor de desplazamiento de la apertura de boca de la muesca, como se coloca este en la probeta, el dispositivo soporte, así como la posición de la cuña y del buje.



Fotografía 3.3 Vista general del dispositivo de carga completo.

Los factores diversos que pueden influir en el desplazamiento de la abertura de boca de muesca que son ajenos a la carga aplicada, pueden ser eliminados en el primer ciclo de carga por la imposición de un límite máximo de desplazamiento de la apertura apropiado. Este límite es pensado y calculado para mantener el primer ciclo de carga elástico-lineal en sentido global. Estas influencias pueden ser eliminadas, con cierto margen de error, si se excluye del desplazamiento usado para calcular K_a el registro de la compensación del desplazamiento a carga cero al final del primer ciclo de carga.

Se debe obtener un registro gráfico automático de la carga aplicada a la cuña vs desplazamiento de apertura de boca de grieta. El registrador no debe ser recalibrado a cero entre cada ciclo de carga debido a que el conocimiento del desplazamiento a carga cero

acumulado es necesario para determinar la apertura total previa al arranque de grieta.

La carga se aplicó a la cuña hasta que el desplazamiento de apertura de boca de muesca, medido con un clip gage alcanzó el máximo valor para el primer ciclo de carga dado por

$$[(\delta_0)]_{\max} = \frac{0.69 * \sigma_{ys} * W * \sqrt{(B_s/B)}}{E * f(a_0/W)} \quad (1)$$

donde

σ_{ys} = Resistencia a la fluencia "estática" del material estudiado

E = Módulo de elasticidad

a_0 = longitud inicial de grieta

W = Ancho de la probeta

B = Espesor de la probeta

B_s = Espesor de la probeta en el plano de la fractura

δ_n = Desplazamiento de apertura de la boca de grieta

El valor de $[(\delta_0)]_{\max}$ que se estableció para el primer ciclo de carga durante los ensayos de este trabajo fue de 0.464 mm

La máquina de ensayo se operó en control de desplazamiento, con una velocidad libre de cabezal de 5 mm/min.

Para los ciclos de carga posteriores, sin ajustar el registrador, se reinsertó la cuña y se le aplicó la carga con la misma velocidad de desplazamiento que en el ciclo anterior. Se continuó la aplicación de carga hasta que el desplazamiento medido con el sensor de desplazamiento alcanzó un nuevo valor predeterminado. El desplazamiento máximo de apertura de la boca de la muesca recomendado para el segundo y subsecuentes ciclos de carga se calculó utilizando la siguiente ecuación.

$$[(\delta_0)_n]_{\max} = \frac{(1.0 + 0.25(n-1)) * 0.69 * \sigma_{ys} * W * \sqrt{(B_s/B)}}{E * f(a_0/W)} \quad (2)$$

donde "n" es el número de ciclo

Los otros términos de la ecuación 2 son los mismos que aparecen en la ecuación 1. En cada ciclo de carga se registró la carga y el desplazamiento junto con el número de ciclo efectuado y se repitió el proceso. Los valores de $[(\delta_o)_n]_{max}$ calculados y utilizados en el presente trabajo, considerando hasta 9 ciclos de carga se presentan a continuación

Número de ciclo	$[(\delta_o)_n]_{max}$ (mm)
1	0 464
2	0 580
3	0 696
4	0.803
5	0 928
6	1.044
7	1 160
8	1.392
9	1 508

Para el presente trabajo solo se efectuaron hasta 5 ciclos de carga para asegurar comportamiento elástico lineal de la probeta durante todo el ensayo. Cuando $[(\delta_o)_n]_{max}$ alcanzó el valor de 0 928 mm correspondiente al quinto ciclo de carga, se observó en todos los casos constricción en la región cercana a la punta de la muesca iniciadora de la probeta

Aunque es muy poco probable que se presente el evento de arranque súbito y posterior arresto de grieta durante el primer ciclo de carga, en el presente trabajo esto se presentó durante las pruebas preliminares. Se realizó el cálculo de K_0 y K_1 de la misma manera que cuando se trata de varios ciclos de aplicación de carga

Para medir K_1 , se debe presentar la aparición de un segmento de extensión de grieta inestable después de la aplicación de varios ciclos de carga. La ocurrencia de una extensión de grieta inestable es perfectamente identificable, tanto por el sonido que produce como por

una caída abrupta de la carga, lo cual se observa en el registrador gráfico automáticamente. Para probetas con cordón de soldadura frágil como iniciador de grieta, se ha observado que una caída de carga de hasta el 60 % puede tomarse como indicador de que una longitud suficiente de extensión de grieta se ha presentado después del crecimiento inestable y posterior arresto de la misma. En este trabajo se observó que para las condiciones en las que se presentó el fenómeno de arresto, la caída de carga fue mayor de 60 % como se detallará en la presentación de resultados.

La posición del frente de la grieta arrestada se determinó utilizando el tintado térmico, calentando la probeta ensayada a una temperatura de 300°C durante un periodo de 90 minutos. Según la norma [47], cualquier combinación tiempo-temperatura que marque adecuadamente el frente de la grieta puede utilizarse. Después de marcar el frente de la grieta, cada probeta se partió completamente en dos partes a lo largo de los canales laterales. Esto se logró enfriando cada probeta en nitrógeno líquido y aplicando una carga.

La superficie de fractura de cada probeta marcada por el tintado térmico se examinó primero para determinar si esta presentaba irregularidades lo suficientemente serias como para invalidar el resultado obtenido del ensayo. El promedio de tres medidas define la longitud de la grieta arrestada a_a . Estas medidas se hacen considerando una en el centro de la sección transversal de la probeta y las otras dos se toman a la mitad de la distancia entre el centro de la sección transversal y el borde lateral de la probeta.

3.5 Ensayo de Impacto Charpy.

Las probetas para ensayo de impacto se fabricaron siguiendo la orientación CL (circunferencial- longitudinal) como se muestra en la figura 3.6, que corresponde con la orientación de las probetas compactas para arresto.

Después de someter las probetas Charpy a inmersión en el medio NACE durante 98 horas, se procedió a realizar el ensayo de impacto a diferentes temperaturas. Para cada

temperatura las pruebas se realizaron por triplicado.

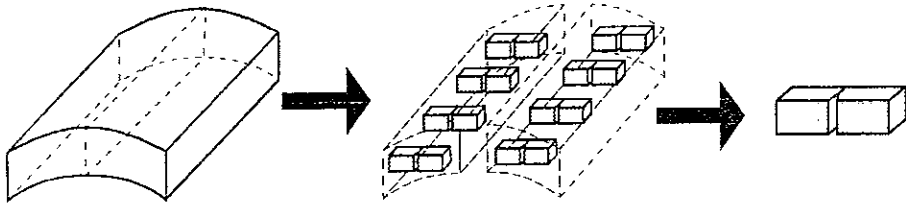


Figura 3.6. Esquema de la obtención de las probetas de impacto Charpy.

La determinación de la energía de impacto Charpy “ C_v ” se realizó utilizando la Máquina de Péndulo para ensayos de impacto marca Mohr & Federhaff AG con masa de péndulo de 15 kgr. y para la evaluación a temperaturas por debajo de 0°C se usaron mezclas de acetona con hielo seco, en condiciones de saturación de la mezcla antes mencionada se logró alcanzar temperaturas de hasta -78°C . Para temperaturas por arriba de 0°C y menores de 25°C se utilizó una mezcla de Acetona, hielo seco y agua; este tipo de mezcla mantenía estable la temperatura del baño por más 10 minutos, lo que aseguraba la homogeneización de la temperatura deseada en toda la probeta antes de realizar el ensayo de impacto.

Las temperaturas a las que se evaluó la energía de impacto son -75 , -55 , -45 , -35 , -15 , 5 y 25°C .

3.6 Carga con hidrógeno de las probetas.

3.6.1 Método NACE

Como se mencionó anteriormente en la introducción de este capítulo, las probetas compactas, las probetas para impacto Charpy y las probetas propias para el ensayo HIC se sometieron al medio agresivo propuesto por NACE [58] durante las 98 horas que propone la norma, tanto en ausencia como en presencia de oxígeno. La intención al hacer esto fue la de provocar daño inducido por hidrógeno en las probetas compactas y facilitar el proceso de

iniciación de crecimiento rápido de grieta durante el ensayo para evaluar la TFAG; y analizar el efecto del hidrógeno en la energía de impacto. La figura 3.7 muestra un esquema de la celda y dispositivo utilizados para la inmersión de las piezas metálicas en la solución.

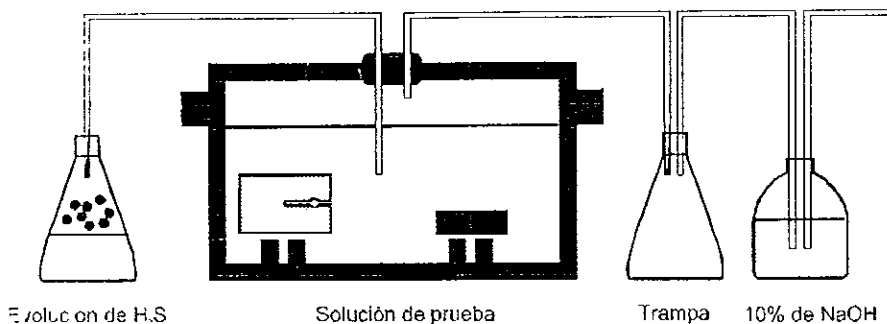


Figura 3.7. Dispositivo y celda para la carga con hidrógeno propuesto por NACE.

La solución de prueba consiste de. Agua de mar sintética saturada con H₂S y deaireada por medio de burbujeo con gas argón la solución se desoxigena con la intención de asegurar que el oxígeno no intervenga en la reacción de reducción, dejando así al hidrógeno como única especie participante en dicha reacción. La saturación de la solución con H₂S se efectuó produciendo el gas al inducir la reacción de su formación a partir de pirita (FeS) y ácido clorhídrico (HCl) diluido. Después de hacer la inmersión de las probetas en la solución, ésta se saturó con gas H₂S durante una hora y posteriormente se siguió burbujando el gas cada 4 horas durante el tiempo que duro la inmersión.

La deaireación de la solución se efectuó antes de la inmersión de las probetas, el burbujeo de gas argón se realizó dos horas antes de vaciar la solución a la celda, y con la intención de mantener mínima la cantidad de oxígeno presente en la solución, ésta se burbujeo con argón por periodos de 20 minutos cada 8 horas durante las 98 horas que duró la inmersión de las probetas.

La temperatura de la solución se midió y registró durante toda la permanencia de las probetas, la temperatura promedio fue de 25° C ± 3.

El pH de la solución se midió diariamente, al inicio de la inmersión se registró un pH de 5.0, siendo al final el valor de pH de la solución de 5.2

La composición del agua de mar sintética fue la propuesta por la norma ASTM D1141-90, la cual indica 3.5 g/l de sales disueltas, a continuación se presenta la composición del agua de mar sintética utilizada

Componente	Composición (3.5 g /l)
NaCl	24.530
MgCl	5.200
Na ₂ SO ₄	4.090
CaCl ₂	1.160
NaHCO ₃	0.1695
KCl	0.2010
KBr	0.1010
H ₃ BO ₃	0.0217
SiCl ₂	0.0250

Para la preparación del agua de mar sintética se hizo uso de agua destilada.

La relación volumen de solución / área de metal, expuesta al medio fue de 5 ml/cm². La norma propone que dicha relación se encuentre en un intervalo de 3 a 6 ml/cm².

Para evaluar el efecto del oxígeno en el fenómeno del daño inducido por hidrógeno en el acero bajo estudio, se sometió otra serie de probetas al mismo medio, sin burbujear argón en la solución, quedando ésta con el contenido normal de oxígeno disuelto. Se utilizó el mismo recipiente que en la primera parte, el cual contó con las dimensiones necesarias para contener las probetas colocadas en posición vertical como lo recomienda la norma. El mismo recipiente fue utilizado para exponer al medio las probetas Charpy y las probetas HIC (stepwise cracking) al mismo tiempo.

Las dimensiones de las probetas para el ensayo HIC fueron.

100 ± 1 mm de longitud

20 ± 1 mm de ancho, y

19 mm de espesor.

La figura 3.8 muestra un esquema de la forma en que se obtienen las probetas a partir de las secciones de tubería, así como la forma en que son cortadas después del periodo de inmersión para el análisis y evaluación de la susceptibilidad al agrietamiento escalonado inducido por hidrógeno. El procedimiento de prueba así como la evaluación y reporte de los resultados del ensayo están completamente definidos en la norma [58]

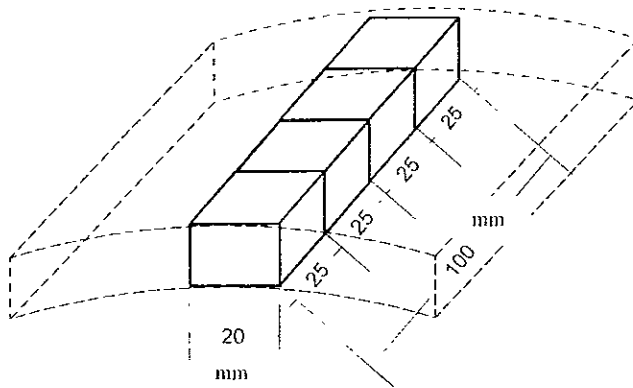


Figura 3.8. Esquema de la obtención de las probetas HIC a partir de la tubería sin costura.

3.6.2 Método potencioestático

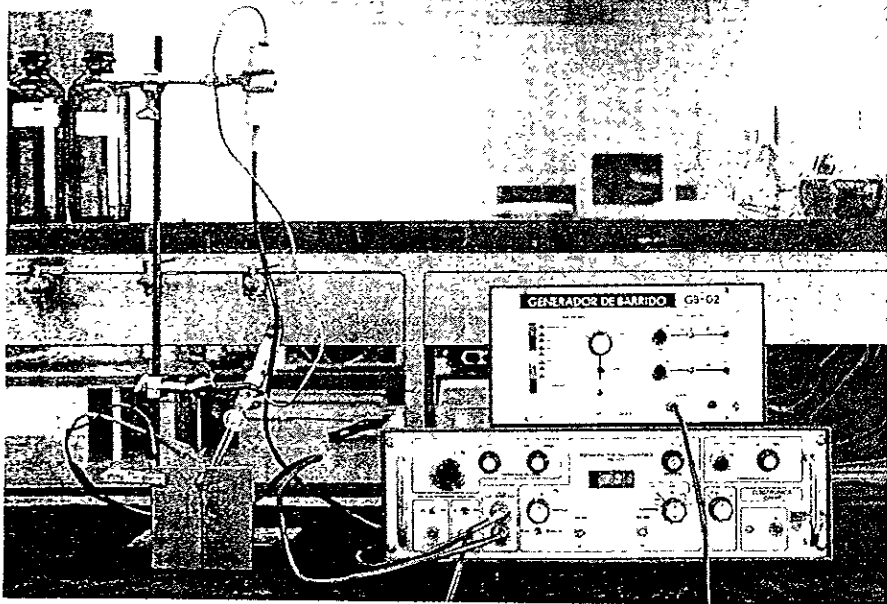
La carga electrolítica de hidrógeno se aplicó a cuatro probetas correspondientes a cada condición de ensayo

La carga de hidrógeno en la punta del iniciador de grieta de las probetas compactas fue realizada como primer etapa. Después de esto, las probetas se sometieron al medio NACE con y sin oxígeno y al cumplirse el periodo establecido inmediatamente se efectuaron los ensayos para evaluar la T FAG

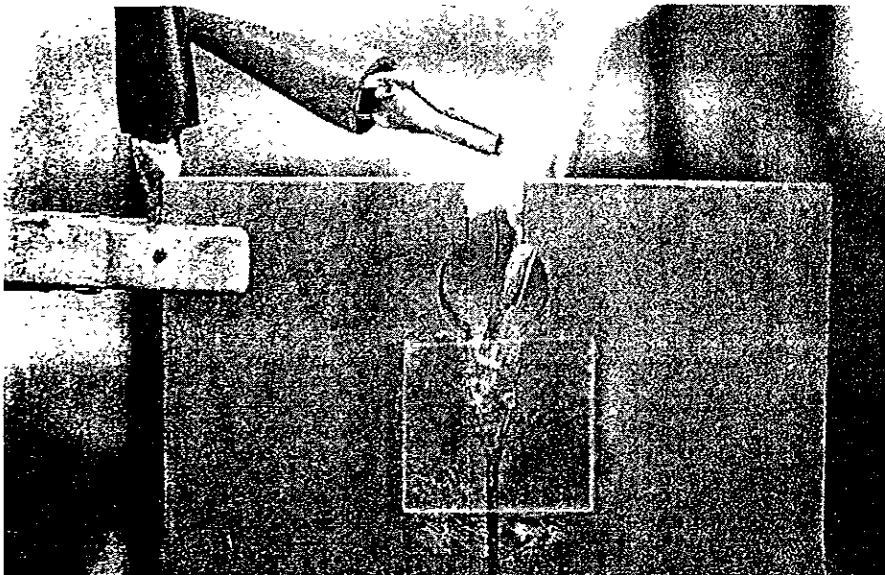
Para la carga electrolítica de hidrógeno en la región cercana a la punta de la muesca, se aisló con pintura vinil-epoxica la superficie de la muesca dejando descubierto solo una pequeña región (1 cm^2) la cual por supuesto incluía la punta de la muesca. Debido a la configuración de la probeta, fue necesario utilizar dos placas de acrílico de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de superficie pegadas a cada costado de la probeta, para conformar la cavidad que contenía el electrolito

La "carga de hidrógeno" se realizó imponiendo un sobrepotencial catódico tal que el potencial del acero en el medio electrolítico llegara a -1000 mV vs ECS (Electrodo de Calomel Saturado), lo cual representa una condición de sobreprotección catódica [68-70], lo que asegura la formación de hidrógeno atómico como resultado de la reducción de hidrogeno en la reacción catódica

Para la aplicación de este método se dispuso de un potencioestado marca VIMAR, una solución 0.01 M de H_2SO_4 ($\text{pH} = 2 \pm 2$), la cual se burbujeo con argón para eliminar el oxígeno disuelto. Para formar la celda electroquímica se utilizó un electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) y como contraelectrodo un alambre de platino. La fotografía 3.4 presenta el dispositivo completo utilizado para la carga electrolítica de hidrógeno en el acero, mientras que la fotografía 3.5 muestra un acercamiento de la región de la punta de la muesca en donde se nota el recubrimiento vinil-epoxico, el contraelectrodo de platino y el puente de Luggin para la conexión del electrodo de referencia



Fotografía 3.4. Dispositivo completo utilizado para cargar hidrógeno electrolíticamente en la probeta.



Fotografía 3.5. Acercamiento de la región de la muesca con los detalles de la celda electrolítica.

Una vez estabilizado el potencial de reposo en valores cercanos a -530 mV , se aplicó un sobrepotencial catódico de 480 mV ($\eta_c = 480\text{ mV}$). De esta manera, el potencial que alcanzaba la interfase electrodo - electrolito era aproximadamente de -1000 mV medido respecto al electrodo de referencia. Se sabe que el criterio de protección catódica para tubería de acero al carbón establece un potencial de la estructura de -800 mV vs ECS [69,70] y que los sistemas que se encuentran sobreprotegidos (a potenciales más negativos que -800 mV) son susceptibles a sufrir daño por hidrógeno. Tomando en cuenta esto se seleccionó el potencial de -1000 mV respecto a ESC para la carga potencioestática de hidrógeno. El potencioestato permite medir la salida de corriente eléctrica que se obtiene del sistema como respuesta a la polarización que se le aplica, entonces se realizó un registro de la salida de corriente durante las 20 horas que duró la polarización del sistema.

La máxima salida de corriente que se obtuvo durante la carga potencioestática con hidrógeno fue de 95 mA/cm^2 .

3.6 Estudio electroquímico.

El estudio del proceso de corrosión del acero en el medio amargo se realizó utilizando las técnicas de: polarización potenciodinámica y de espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.7.1 Polarización Potenciodinámica.

Para la polarización potenciodinámica del acero API X65 inmerso en el medio propuesto por NACE se preparó una celda electroquímica como la que se muestra en la figura 3.8. En una primera etapa se realizó la polarización del acero inmerso en la solución NACE (en ausencia de oxígeno), para después, en una segunda etapa, repetir la serie de polarizaciones al acero inmerso en una solución que no fue deaerada con la intención de estudiar el efecto del oxígeno en la reacción de reducción que acompaña al fenómeno de corrosión. En ambas etapas el tiempo que permaneció el acero inmerso en el electrolito fue 98 horas. La polarización potenciodinámica del sistema permitió evaluar la velocidad de

corrosión del acero en el medio amargo utilizado, en presencia y ausencia de oxígeno por medio de la técnica de Extrapolación de Tafel como se mencionó en 2.9.1.

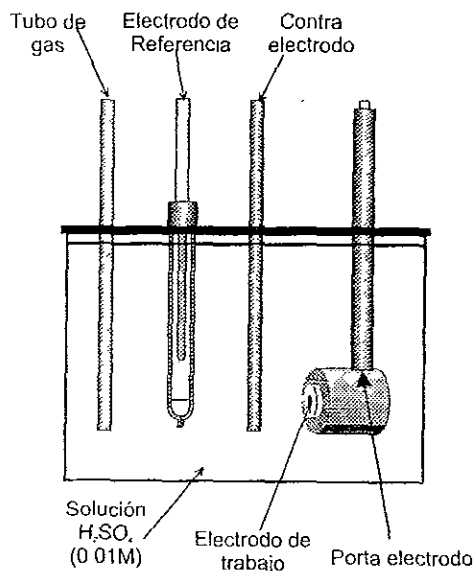


Figura 3.8 Esquema de la celda electroquímica utilizada para el estudio cinético.

La primera polarización potenciodinámica se efectuó después de que el acero permaneció en el electrolito una hora, tiempo en el que el burbujeo con gas H_2S aseguraba la saturación de la solución con éste. Las siguientes polarizaciones se realizaron diariamente hasta completar 98 horas de exposición en el medio amargo.

Una sección del acero de 1 cm^2 de superficie se embebió en resina poliéster para ser usado como electrodo de trabajo. Con la ayuda de un conductor eléctrico embebido en nylacero se realizó la conexión eléctrica del acero bajo estudio con el potencióstato.

Como electrodo de referencia se utilizó un Electrodo de Calomel Saturado

Como Electrodo Auxiliar se utilizó una varilla de grafito

Como recipiente se utilizó un cilindro de plástico cerrado herméticamente por un tapón de hule el cual tenía orificios para cada uno de los electrodos mencionados

anteriormente de los cuales solo el de trabajo permaneció inmerso durante las 98 horas que duro la exposición del acero en ese medio

Cuando se retiraban el electrodo auxiliar y el de referencia, se colocaron tapones de hule en los orificios

Se midió el pH de la solución diariamente antes de la aplicación de la polarización, el valor medido se movió en el intervalo de 4.9 a 5.3

El equipo utilizado es un potencióstato marca ACM Instruments versión o modelo AUTOTAFEL de un canal

La velocidad de barrido de potencial fue de 50 mV/ min

El sobrepotencial catódico aplicado fue $\eta_c = 850$ mV. mientras que el sobrepotencial anódico aplicado fue $\eta_a = 1000$ mV

La adquisición de datos de corriente eléctrica y potencial se realizó por medio del Software que controla al potencióstato, mismos que quedan guardados en un archivo en disco para su análisis posterior.

3.7.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Para el estudio cinético del deterioro del acero en el medio amargo con la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), se utilizo la misma celda electroquímica que en la polarización potenciodinámica

Debido a que la técnica EIE perturba muy poco al sistema por tratarse de una técnica que aplica señales eléctricas de baja amplitud (bajo campo), las mediciones de impedancia se realizaron primero, y en seguida las de polarización potenciodinámica. Las mediciones de impedancia se realizaron diariamente durante las 98 horas que el acero (electrodo de trabajo) estuvo inmerso en el medio amargo propuesto por NACE, en presencia y en ausencia de oxígeno.

El equipo utilizado fue un Analizador de Respuesta en Frecuencia Auto AC marca ACM Instruments, cuyo intervalo de frecuencia es 10 μ Hz hasta 30 kHz

Los parámetros mas importantes para la medición de impedancia quedaron establecidos de la siguiente manera

Amplitud de la señal de voltaje: 10 mV

Intervalo de frecuencias de barrido en Hertz: $f_{inicial}$ 10 kHz , f_{final} 10 MHz

Número de puntos por década de frecuencia 5

Nuevamente la adquisición de datos, esta vez de impedancia, se realizó por medio de el Software que controla al analizador de respuesta en frecuencia a través de una computadora personal, y los datos quedaron guardados en un archivo en disco para su análisis posterior

El software para adquisición de datos de impedancia permite representarlos en los formatos de diagrama de Bode, de Nyquist y de Angulo de fase, los cuales son los mas comúnmente utilizados para el análisis de impedancia

CAPITULO 4.**RESULTADOS**

Como se indicó en la sección de Desarrollo Experimental, en este trabajo se desarrollaron varias actividades experimentales. Los resultados de cada actividad se presentaran en la siguiente secuencia:

- a) Ensayo mecánico para la determinación de K_{Ia} .
 - b) Ensayo HIC
 - c) Ensayo de Impacto Charpy.
 - d) Pruebas electroquímicas
- a) Ensayo mecánico para la determinación de K_{Ia} .

Se implemento la metodología para la evaluación de la tenacidad de fractura en el arresto K_{I1} , de acuerdo a la norma ASTM E 1221-88.

Primeramente se presentan los resultados correspondientes a los ensayos preliminares realizados con probetas templadas sin reventir y a una temperatura de nitrógeno líquido

La fotografía 4.1 muestra dos de las probetas que presentaron el fenómeno de arranque súbito y posterior arresto de grieta. Se puede observar la longitud de la grieta arrestada marcada por tintado térmico en cada probeta.

La figura 4.1 presenta el registro de carga vs COD para las dos probetas. Como se observa, estas probetas presentaron el arranque - arresto de grieta en el primer ciclo de carga



Fotografía 4.1 Probetas fracturadas en los ensayos preliminares
Mostrando la longitud de la grieta arrestada.

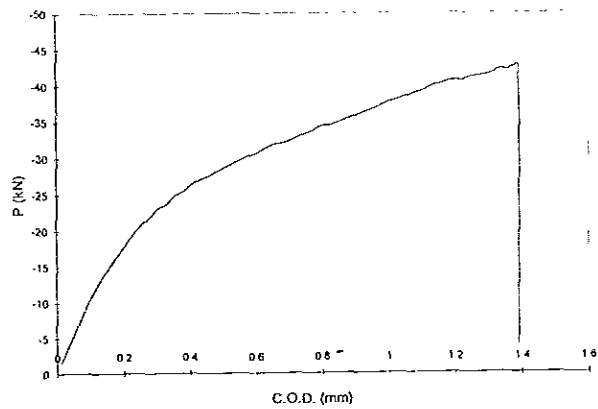


Figura 4.1a Registro de Carga vs COD para la probeta mostrada
en la fotografía 4.1 (Izquierda).

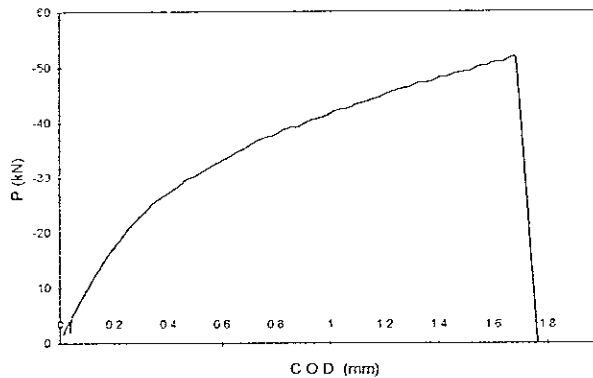


Figura 4.1b Registro de Carga vs COD para la probeta mostrada en la fotografía 4.1 (Derecha).

El valor de K_a , se calcula a partir de las siguientes ecuaciones

$$K = \frac{E \cdot \delta \cdot f(x) \cdot \sqrt{(B_N/B)}}{\sqrt{W}} \quad (4)$$

$$f(x) = \frac{2.24 (1.72 - 0.9 \cdot x + x^2) \cdot \sqrt{(1-x)}}{(9.85 - 0.17 \cdot x + 11 \cdot x^2)} \quad (5)$$

donde $\lambda = a/W$.

Los términos de la ecuación 4 ya han sido definidos anteriormente, solo falta agregar que

a longitud de grieta (inicial a_0) y longitud (final: a_a) .

δ Desplazamiento de apertura de la boca de grieta.

Para evaluar K_0 , se debe utilizar $a = a_0$ y $\delta = d_0$. Para calcular K_a de debe usar

$a = a_a$ y $\delta = d_a$. Las cantidades d_0 y d_a están dadas por

$$d_0 = \delta_0 - (\delta_p)_{n-1} , \text{ y} \quad (6a)$$

$$d_a = [\delta_0 + \delta_a - (\delta_p)_1 - (\delta_p)_{n-1}] \cdot 0.5 \quad (6b)$$

donde

$(\delta_p)_1$ = compensación de desplazamiento al final del primer ciclo de carga

$(\delta_p)_{n-1}$ = compensación total de desplazamiento al final del ciclo (n-1),

= compensación total de desplazamiento al comenzar el último ciclo

(δ_0) = desplazamiento en el comienzo del crecimiento inestable de grieta

(δ) = desplazamiento aproximadamente 0.1 segundos después del arresto de la grieta

$(\delta_a - \delta_0)$ = incremento rápido de la abertura de la boca de la grieta que frecuentemente acompaña el evento de propagación-arresto de grieta

Para aplicar la ecuación (4), la cual proporciona el valor de K_{Ia} , se debe conocer:

- El valor de $\sqrt{(B_N / B)}$, el cual es constante por tratarse de dimensiones propias de las probetas. Entonces se establece que: $\sqrt{(B_N / B)} = 0.8641$

El valor de δ , el cual se obtiene a partir de la ecuación (6b) con ayuda del registro de los datos de Carga vs COD (figura 4.1b), para la probeta B de la fotografía 4.1.

El método ASTM E 1221 - 88 establece que cuando el fenómeno de arranque y posterior arresto de grieta se presenta en el primer ciclo de carga, el cálculo de δ se debe realizar asumiendo que $(\delta_p)_1$ y $(\delta_p)_{n-1}$ son iguales a cero.

En estas condiciones para la probeta B: $\delta = d_a = 0.00085 \text{ m}$

El valor de $f(x)$ dado por la ecuación (5). La extensión de la grieta en el arresto es: $a_s = 0.06903 \text{ m}$.

De aquí que $x = a_s / W = 0.73632$; lo que hace que: $f(x) = 0.118$.

- El valor del módulo de elasticidad "E" del material $E = 200,000 \text{ MPa}$

Siendo así tenemos que

$$K_a = (200,000 \text{ MPa})(0.00085 \text{ m})(0.118)(0.8641) / 0.3061 \sqrt{\text{m}}$$

Por lo tanto: $K_a = 56.628 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$

El valor de K_a para la probeta que presenta menor longitud de grieta en el arresto (probeta izquierda de la fotografía 4.1) se calcula utilizando los siguientes datos experimentales

Extensión de grieta en el arresto $a_s = 0.06437 \text{ m}$.

Entonces $x = a_s / W = 0.6866$, y el valor de $f(x)$ dado por la ecuación (5) es $f(x) = 0.133$.

y a partir de los datos de la figura 4.1a, tenemos: $\delta = d_s = 0.00071 \text{ m}$.

$$K_a = (200,000 \text{ Mpa})(0.00071 \text{ m})(0.113)(0.8641) / 0.3061 \sqrt{\text{m}}$$

Por lo tanto $K_a = 53.31 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

En seguida se presentan los resultados obtenidos con probetas del material en su condición original, esto es, acero templado y revenido, deformado en caliente y sin daño inducido por hidrógeno, se ensayaron 4 probetas, de este lote, la probeta (16) se ensayó sin carga de hidrógeno inducida catódicamente en la región de la punta del iniciador de grieta, y las probetas restantes del lote se sometieron a carga de hidrógeno inducida catódicamente

Lo que se observó después de la aplicación de 5 ciclos de carga, es lo que se presenta en la figura 4.2 que muestra el registro de Carga vs COD en el cual no se aprecia la caída de carga a menos del 60% que caracteriza el momento de arranque inestable de grieta y el posterior arresto de la misma. Una vez terminado el ensayo después de 5 ciclos de carga, en la probeta se observó una grieta que se inició en la punta de la muesca y se extendió solo unos cuantos mm por cada uno de los canales laterales de la probeta, se procedió entonces a realizar el tintado térmico de la probeta y fractura posterior en dos partes para observar la longitud y la morfología de la grieta en el arresto. La fotografía 4.2 muestra las superficie de fractura de la probeta

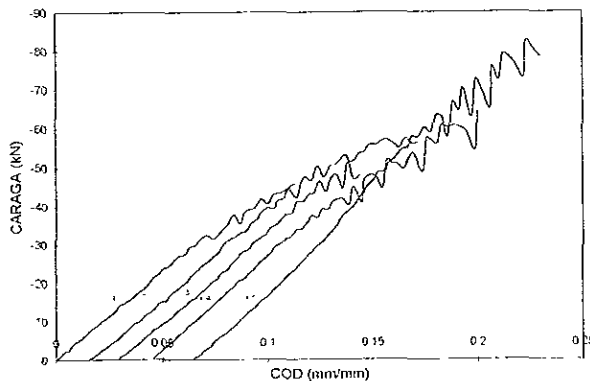
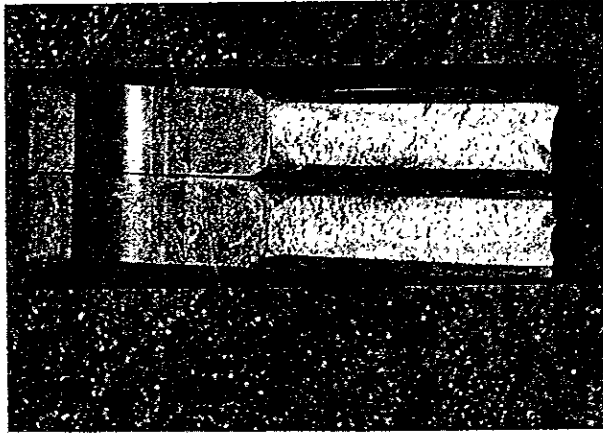
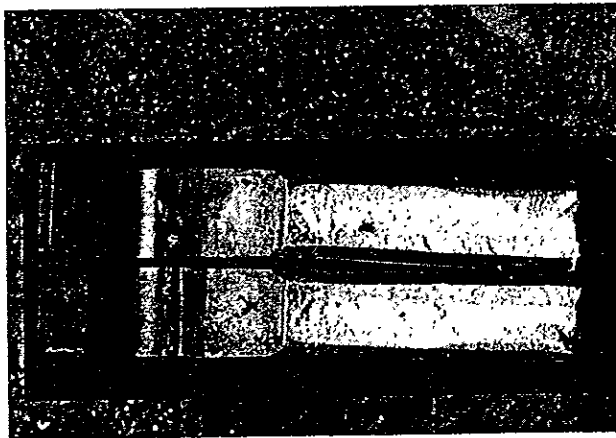


Figura 4.2 Registro de Carga vs COD probeta 16.



Fotografía 4.2 Superficie de fractura probeta 16.

Las probetas restantes del primer lote se ensayaron después de 20 horas de carga de hidrógeno en la punta de la muesca. El comportamiento del material en las tres probetas fue el mismo y muy parecido al que presentó la probeta (16), esto es, después de varios ciclos de carga no se presentó el fenómeno de arranque - arresto de grieta. La figura 4.3 muestra el registro de Carga vs COD de una de las tres probetas restantes (probeta 12) y la fotografía 4.3 muestra la superficie de fractura de la misma, la cual presenta una mejor definición de la grieta que se generó después de la aplicación de los ciclos de carga.



Fotografía 4.3 Superficie de fractura probeta 12.

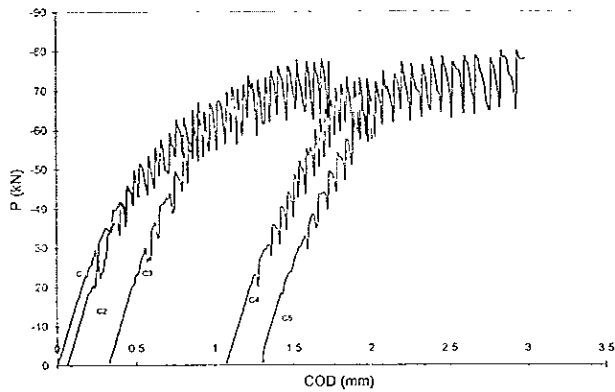
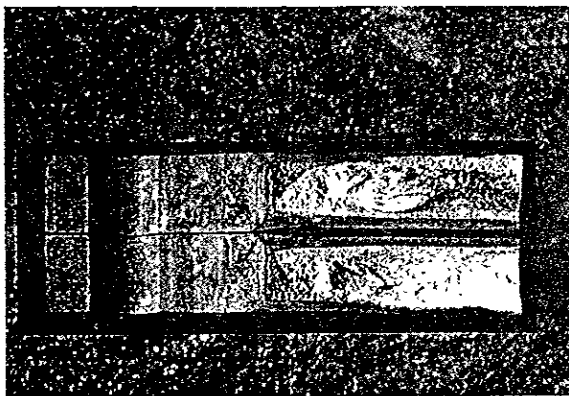


Figura 4.3 Registro de Carga vs COD probeta 12.

El siguiente lote de probetas corresponde a las probetas que estuvieron inmersas en el medio NACE durante 98 horas después de haber sido sometidas a carga potencioestática de hidrógeno en la punta de la muesca durante 20 horas. La figura 4.4 muestra uno de los registros gráficos de carga vs COD, es el correspondiente a la probeta 3; el comportamiento de las cuatro probetas resultó similar y esto se corrobora después de aplicar el tintado térmico a las cuatro probetas y observar la superficie fracturada mostrando la extensión y características de la grieta generada en cada caso por la aplicación de los ciclos de carga; la fotografía 4.4 muestra la superficie fracturada de la probeta (3)



Fotografía 4.4 Superficie de fractura probeta 3.

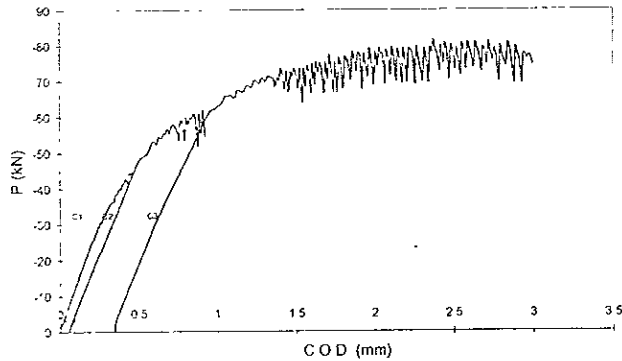
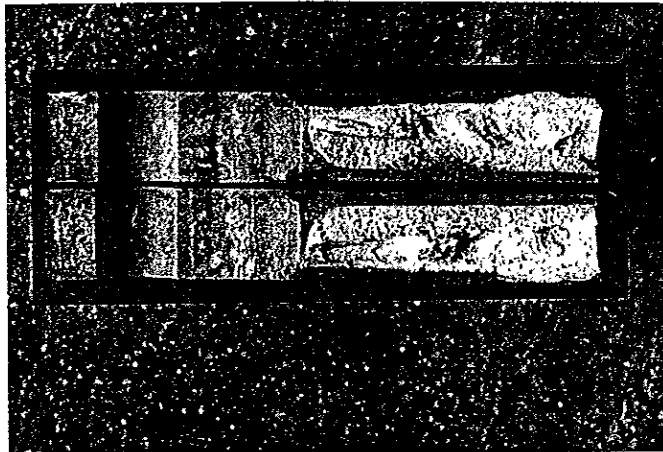


Figura 4.4 Registro de Carga vs COD probeta 3.

La última parte de la serie de ensayos mecánicos para la evaluación de la tenacidad de fractura en el arresto, corresponde a las probetas que estuvieron inmersas en el medio propuesto por NACE durante 98 horas pero en presencia de oxígeno como etapa posterior a la carga potencioestática de hidrógeno por 20 horas. Los datos seleccionados para representar los resultados de este lote corresponden a la probeta 8. La figura 4.5 presenta el registro gráfico de Carga vs COD y la fotografía 4.5 muestra la superficie fracturada después de aplicado el tintado térmico.



Fotografía 4.5 Superficie de fractura probeta 8.

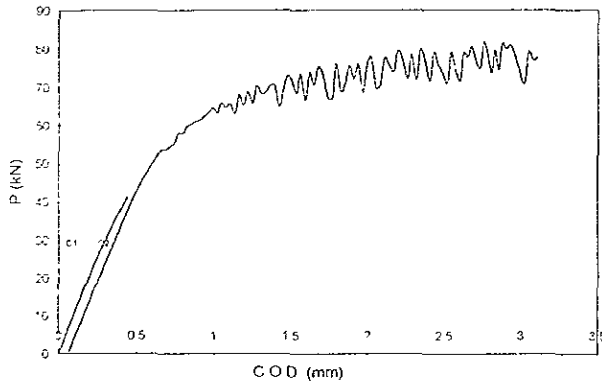


Figura 4.5 Registro de Carga vs COD probeta 8.

b) Ensayo HIC.

Como se mencionó en el desarrollo experimental, este ensayo evalúa la susceptibilidad que tiene un acero a sufrir agrietamiento escalonado inducido por hidrogeno. Las probetas metálicas que se sometieron a inmersión en el medio se sacaron después de 98 horas y se procedió a limpiarlas con fibra y chorro de agua para eliminar los productos de corrosión adheridos. En seguida se procedió a seccionar la probeta como se muestra en la figura 3 6 y se prepararon las superficies para realizar la examinación como lo especifica la norma NACE [58]

Después de la preparación metalográfica de cada una de las superficies a evaluar, se procedió a la examinación en el microscopio intentando observar grietas transversales provocadas por el hidrógeno, **el resultado fue negativo**, esto es, que no se observó grieta alguna en las superficies examinadas

Cabe hacer notar que la empresa fabricante proporcionó en su momento información respecto a la gran resistencia del acero estudiado a sufrir agrietamiento escalonado por hidrógeno (Stepwise Cracking), pero aún así se decidió realizar el ensayo para corroborar la

información y hasta cierto punto para intuir el posible efecto del hidrógeno en la tenacidad de fractura en el arresto del acero estudiado.

En este caso los resultados de la evaluación que se deben reportar según la norma indican que:

- 1 La relación de sensibilidad al agrietamiento:

$$CSR = 100 \times \sum(a \times b) / (W \times T) = 0$$

- 2 La relación de longitud de grieta:

$$CLR = 100 \times \sum(a) / W = 0 \quad y$$

- 3 La relación de espesor de grieta

$$CTR = 100 \times \sum(b) / T = 0$$

donde a = longitud de la grieta.

b = espesor de grieta.

W = ancho de la sección y

T = espesor de la probeta

C) Prueba de impacto Charpy.

A continuación se presenta la tabla de resultados de energía de impacto Charpy vs Temperatura para las probetas que estuvieron inmersas en el medio amargo así como el de las probetas que no se sometieron a tal medio

Tabla 4.1. Energía de impacto Charpy C_v vs. Temperatura

Temperatura (°C)	C _v (Kpm) Condición normal	C _v (Kpm) Medio Amargo
25	25.6	20.8
5	24.8	---
-15	2.4	17.8
-35	21	15.2
-45	21	10.0
-55	19	4.8
-75	5.4	3.2

Al trazar la gráfica con los valores obtenidos de C_v vs temperatura en grados centígrados tabulados anteriormente, se observa la disminución de la energía de impacto para las probetas que se sometieron al medio electrolítico saturado con H_2S , respecto a las probetas que no se sometieron a tal medio. Para cada temperatura de prueba se registró el decremento en C_v en las probetas con H .

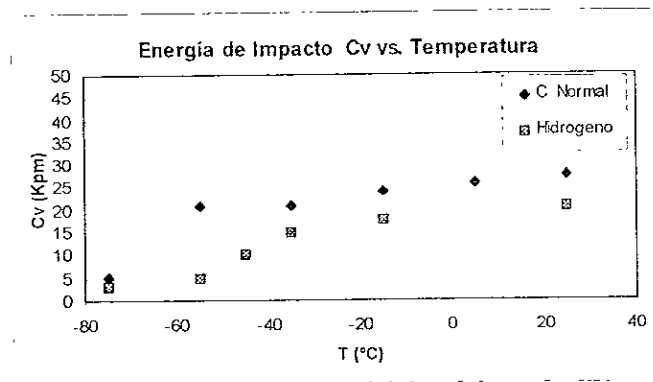


Figura 4.6. Energía de Impacto Charpy C_v vs. Temperatura

d) Pruebas Electroquímicas.

Primeramente se presentarán los resultados obtenidos de la polarización potenciodinámica.

Las figuras 4 7 y 4 8 muestran las curvas de polarización para el acero inmerso en la solución NACE (en ausencia de oxígeno) para 4 y 90 horas de exposición respectivamente.

El potencial de corrosión medido cada 12 horas durante las 98 horas de inmersión se mantuvo en el intervalo de -690 a -708 mV medido respecto al Electrodo de Calomel Saturado

Ambas curvas muestran que el proceso electroquímico de corrosión del acero en ese medio es uno controlado por activación en sentido global. El comportamiento anódico del acero no muestra tendencia a la pasivación aunque es un hecho la presencia de productos de

corrosión sobre la superficie del acero, productos de corrosión que son principalmente sulfuros de hierro. Respecto al comportamiento catódico del acero, se puede observar que la reacción de reducción de hidrógeno presenta control activacional a sobrepotenciales del orden de 350 mV, pero a η_c mayores se manifiesta un cambio en la reacción catódica, lo cual se relaciona con el punto de inflexión de la curva y la tendencia de ésta a alcanzar una densidad de corriente límite. Al aplicar η_c mayores (500 mV) se presenta un nuevo punto de inflexión en la curva indicando que la reacción de reducción vuelve a estar controlada por activación hasta η_c aplicados de 1000 mV.

Se observa también que el acero estudiado en este trabajo inmerso en la solución salina saturada con H_2S presenta corrosión uniforme. Cuando se calcula la velocidad de corrosión aplicando el método de extrapolación de Tafel, esta fue de 14.65 mm/año. Durante las 98 horas de inmersión del acero en la solución, se realizaron polarizaciones y a partir de las curvas de polarización obtenidas se determinaron las velocidades de corrosión, registrándose el valor más bajo para un tiempo de inmersión de 75 horas

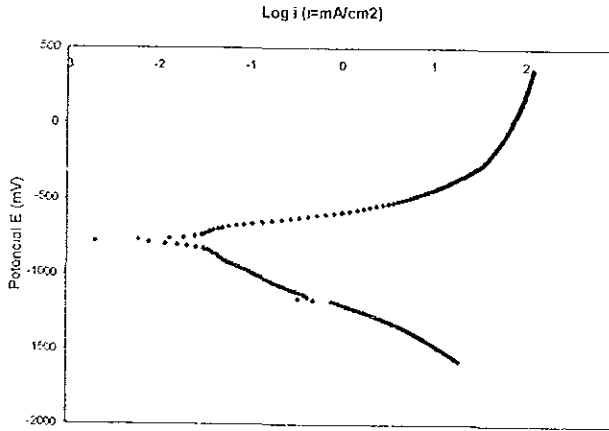


Figura 4.7. Curva de polarización acero en solución NACE en ausencia de oxígeno, 4 horas.

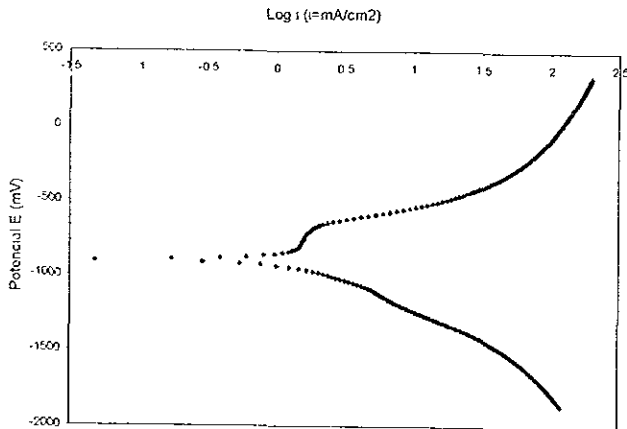


Figura 4.8. Curva de polarización acero en solución NACE en ausencia de oxígeno 90 horas.

Las figuras 4.9 y 4.10 muestran las curvas de polarización para el acero inmerso en la solución NACE pero con oxígeno disuelto después de 4 horas y de 90 horas de inmersión respectivamente. Se esperaba observar la influencia de este elemento tanto en el proceso anódico como en el catódico, esto es, se esperaba que en presencia de oxígeno se presentara la pasivación del acero, y que el control del proceso de corrosión se diera por el transporte de

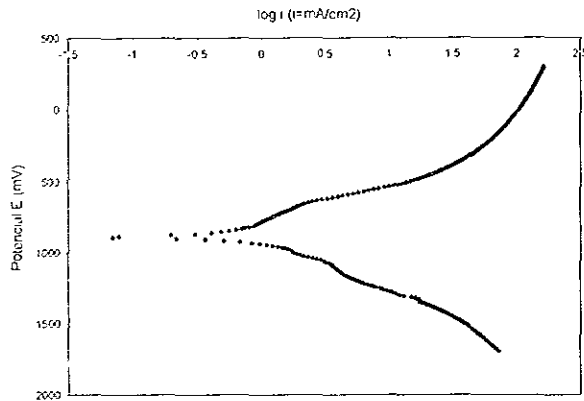
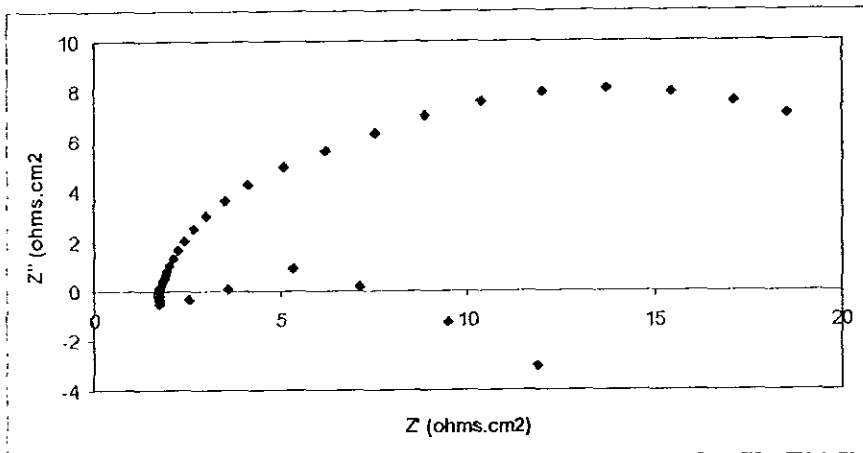


Figura 4.10. Curva de polarización acero en solución NACE en presencia de oxígeno, 90 horas

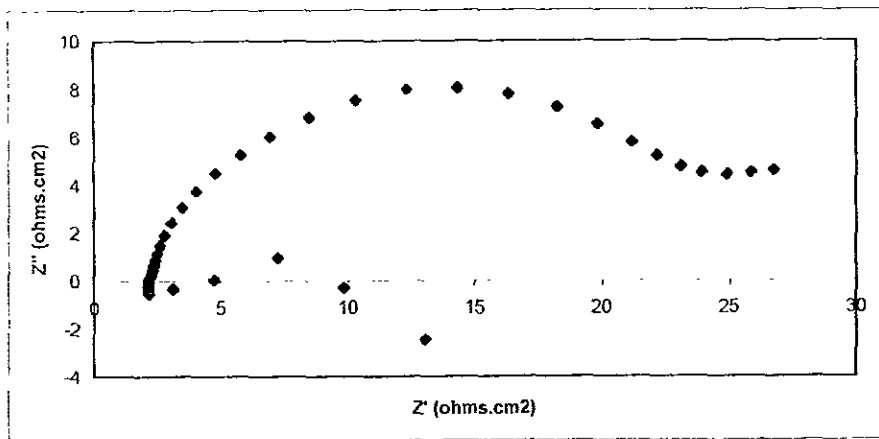
A continuación se presentan los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica en el formato de diagramas de Nyquist

La figura 4.11 muestra los diagramas de Nyquist para 4 (4.11 a) y 90 (4.11 b) horas de inmersión del acero en la solución saturada con H₂S en ausencia de oxígeno. En estos dos diagramas se nota la baja magnitud de la impedancia tanto real como imaginaria. Los valores más altos que registra la parte imaginaria son de 8 ohms cm², mientras que la parte real registra 30 ohms cm² como el valor más alto.

La otra condición de ensayo de corrosión arrojan los valores de impedancia que se presentan en la figura 4.12 en el formato de diagrama de Nyquist. En este caso el acero estuvo inmerso en una solución saturada de H₂S pero con oxígeno presente. En la figura 4.12 a muestra los valores para 4 horas de inmersión, mientras que la 4.12 b muestra los correspondientes a 90 horas de inmersión.

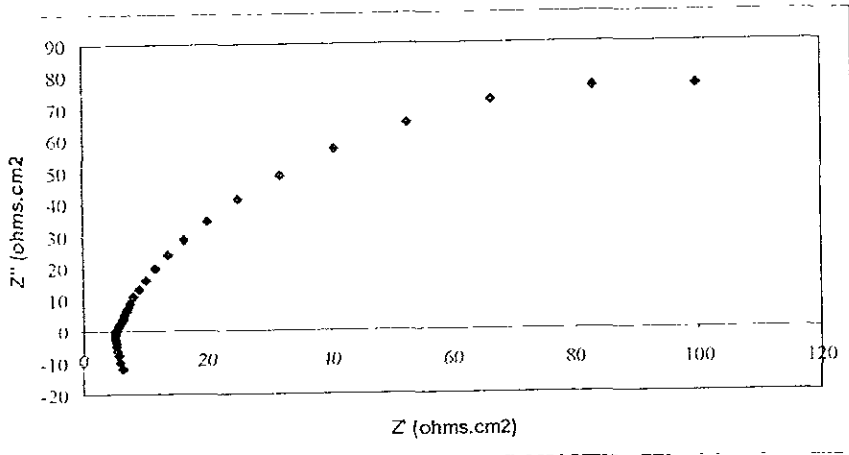


a)

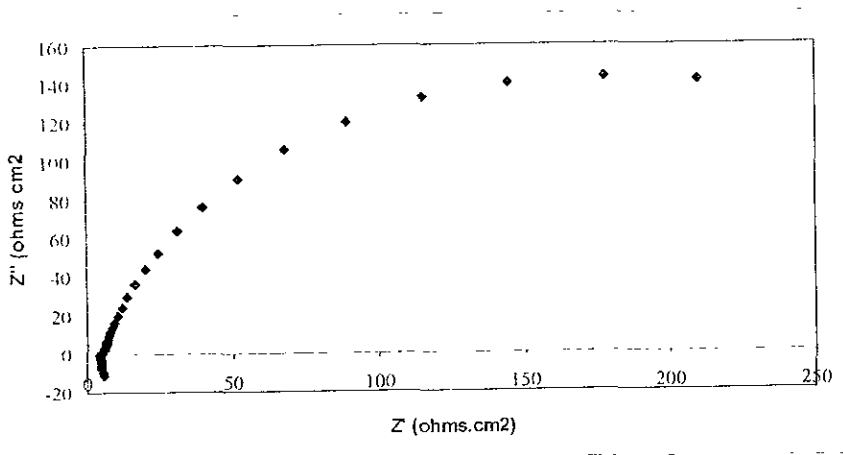


b)

Figura 4.11 Diagrama de Nyquist para acero en solución NACE sin oxígeno, a) 4 y b) 90 horas de inmersión



a)



b)

Figura 4.12 Diagrama de Nyquist para acero en solución NACE con oxígeno, a) 4 y b) 90 horas de inmersión

CAPITULO 5.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los valores de K_a obtenidos en las pruebas preliminares en donde si se presentó arranque y posterior arresto de grieta calculados utilizando la ecuación (4), pueden considerarse como valores obtenidos en condiciones de comportamiento elástico lineal en deformación planar $K_{I,a}$, debido a que cumplen con los requerimientos que establece el metodo ASTM E 1221 - 88, los cuales a continuación se enlistan

A) Probeta derecha fotografia 4.1

$$K_a = 56.63 \text{ Mpa} \sqrt{\text{m}}$$

$$\text{Ligamento no fracturado } W - a_a \geq 0.15 \cdot W, \text{ ó } W - a_a \geq 1.25 \cdot (K_a / \sigma_{ds})^2$$

$$W - a_a = 0.09375 - 0.06903 \text{ m} = 0.02472 \text{ m}$$

$$0.15 \cdot W = 0.01403 \text{ m}$$

$$1.25 \cdot (K_a / \sigma_{ds})^2 = 1.25 \cdot (56.63 \text{ Mpa} \sqrt{\text{m}} / 653 \text{ m})^2 = 0.009401 \text{ m}$$

$$\text{Por lo tanto se cumple que. } W - a_a \geq 0.15 \cdot W, \text{ y } W - a_a \geq 1.25 \cdot (K_a / \sigma_{ds})^2$$

$$\text{Espesor: } B \geq 1.0 \cdot (K_a / \sigma_{ds})^2 \cdot$$

$$B = 0.019 \text{ m}$$

$$(K_a / \sigma_{ds})^2 = 0.00752 \text{ m}$$

$$\text{Este requerimiento se cumple también, esto es: } B > 1.0 \cdot (K_a / \sigma_{ds})^2$$

$$\text{Longitud de salto de grieta: } a_a - a_0 \geq 2 \cdot N$$

$$a_a - a_0 = 0.06903 - 0.03310 = 0.03593 \text{ m}$$

$$2 \cdot N = 0.008 \text{ m}$$

$$\text{por lo tanto se cumple que } a_a - a_0 \geq 2 \cdot N$$

B) Probeta izquierda fotografia 4.1

$$K_a = 53.31 \text{ Mpa} \sqrt{\text{m}}$$

Ligamento no fracturado:

$$W - a_a = 0.09375 - 0.06437 \text{ m} = 0.02938 \text{ m}$$

$$0.15 * W = 0.01403 \text{ m}$$

$$1.25 * (K_{Ia} / \sigma_{ds})^2 = 1.25(53.31 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}/653 \text{ m})^2 = 0.00833 \text{ m.}$$

Por lo tanto se cumple que: $W - a_a \geq 0.15 * W$, y $W - a_a \geq 1.25 * (K_{Ia} / \sigma_{ds})^2$

$$\text{Espesor: } B \geq 1.0 * (K_{Ia} / \sigma_{ds})^2$$

$$B = 0.019 \text{ m.}$$

$$(K_{Ia} / \sigma_{ds})^2 = 0.00667 \text{ m}$$

Este requerimiento se cumple también, esto es $B > 1.0 * (K_{Ia} / \sigma_{ds})^2$

Longitud de salto de grieta $a_a - a_0 \geq 2 * N$

$$a_a - a_0 = 0.06437 - 0.03310 = 0.03127 \text{ m.}$$

$$2 * N = 0.008 \text{ m}$$

por lo tanto se cumple que $a_a - a_0 \geq 2 * N$

En la literatura [55] se reportan valores de K_{Ic} a -60°C para un acero de características similares a las del estudiado en este trabajo, el valor promedio de K_{Ic} es $139.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, y un valor promedio para K_{Ia} del orden de $52.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, para el mismo acero evaluado también a -60°C utilizando una relación $a_0/W = 0.30$ para las probetas compactas, la cual es la misma relación que se uso en el presente trabajo. Estos mismos investigadores han encontrado que la tenacidad de arresto K_{Ia} es una pequeña fracción de K_{Ic} del acero que ellos estudiaron, $0.38 = K_{Ia}/K_{Ic}$. Dado que no se determinó el K_{Ic} del acero API X-65 templado sin revenir utilizado en este trabajo, solo se tomara como referencia un valor de $171.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para K_{Ic} de este acero a una temperatura de prueba cercana a los -190°C

Los valores de K_{Ia} del acero obtenidos en este trabajo indican que el acero estudiado tiene la capacidad de arrestar una grieta a temperaturas del orden de -190°C . Si se compara este resultado con los reportados en la literatura para aceros de características similares, es de notarse que el acero estudiado aquí puede arrestar una grieta que se propaga a través de él a temperaturas muy por debajo de las cuales los otros aceros dejan de mostrar tal capacidad [45,48]

Material	Temperatura (°C)	K_{Ia}	Comentario
API X65	-190	56 63	
20 MnMoNi 55*	-60	30 1	Ligamento muy largo
A533B Clase 1**	-30	N/A	No arresto

*[45], **[48]

Los trabajos de Gillet [46] sobre tenacidad de arresto de aceros de recipientes a presión, muestran un comportamiento de K_{Ia} en función de la temperatura semejante al de la energía de impacto Charpy. Esto sugiere que debe haber una temperatura por debajo de la cual un acero no podría arrestar una grieta y ésta se propagaría a través de él hasta completar la fractura, así mismo una temperatura a la cual la tenacidad de arresto no aumente más. Lo anterior sugiere que el acero estudiado en este trabajo tiene un comportamiento aún dúctil a -190°C para la condición de arresto. Por otra parte, los resultados de la prueba de impacto Charpy para este acero a temperatura de -75°C , muestran que a esta temperatura el acero se comporta de manera frágil.

A diferencia de lo observado en las pruebas preliminares para evaluar K_{Ia} , las pruebas efectuadas a temperatura ambiente, mostraron la dificultad de iniciar el crecimiento súbito de grieta después de cinco ciclos de carga, en los que se alcanzaron cargas de 80 kN. Como se puede observar en los registros de Carga vs COD de las figuras 4.2 a 4.5, cuando se llegaba a estos valores de carga aplicada a la cuña, se apreciaba deformación plástica en la región cercana a la punta de la muesca.

La morfología de las grietas presentes en estas probetas que no presentaron el fenómeno de arresto ni crecimiento súbito de grieta, podría pensarse en primera instancia como asociada a un posible gradiente en las propiedades mecánicas del acero, sin embargo este punto no se considera como una posibilidad. La dificultad de promover el arranque súbito y posterior arresto de grieta en las probetas se debe a que en la punta de la muesca hay una zona plástica de tamaño considerable y durante la aplicación de carga se presenta el abombamiento de la punta de la muesca, como consecuencia de la tenacidad que presenta el material, tenacidad alcanzada por elementos de aleación formadores de compuestos tipo carburo, nitruro, carbonitruro o nitrocarburo cuya presencia es función de la composición.

Además, si se toma como base los datos de energía de impacto Charpy proporcionados por el fabricante, los cuales corresponden a ensayos realizados en las diferentes orientaciones, se observa muy poca variación en la energía de impacto; y aunque estos resultados no son categóricos, de ellos se puede establecer que existe una mínima variación de propiedades a través del espesor del tubo y por ende a través del espesor de las probetas ensayadas. Este hecho lo confirma la microestructura del acero que es prácticamente igual cuando se observa en las direcciones, normal a la dirección longitudinal y normal a la dirección circunferencial.

Por ejemplo, el registro de Carga vs COD para la probeta 12, la cual no se sometió a inmersión en el medio NACE (figura 4.3), presenta caídas de entre 8 y 15 kN desde el segundo ciclo de aplicación de carga, que corresponde al límite de extensión de COD $[(\delta_o)_2]_{max} = 0.508$ mm; los valores límite están calculados como lo establece el método para asegurar comportamiento elástico – lineal en la punta de la muesca iniciadora, pero lo que se observa es que desde el segundo ciclo de carga, ésta llega a un límite para después mantenerse oscilando dentro de una franja de aproximadamente 15 kN en el intervalo de 65 a 80 kN. Por su parte la probeta 3, que si se sometió a inmersión en el medio NACE durante 98 horas y que además se cargó catódicamente con hidrógeno en la punta de la muesca iniciadora, (figura 4.4), presenta el mismo comportamiento, es decir, para $[(\delta_o)_2]_{max}$

0.580 mm, se presentan las caídas de carga de aproximadamente la misma magnitud que en la probeta 12. Las oscilaciones de carga se presentaron nuevamente en el intervalo de carga aplicada de 65 a 80 kN. En estos ensayos no se logró que la fuerza impulsora para la extensión de grieta excediera la resistencia del material. Mas que a la morfología de la muesca iniciadora, la dificultad de provocar la propagación rápida de grieta en probetas de estas dimensiones, se debe a que la tenacidad de fractura, y la tenacidad de arresto se incrementan con la temperatura [45,46,50,55]. Cuando las pruebas para determinar K_{Ia} se realizaron a temperatura ambiente para la misma configuración de probeta, fue imposible provocar el crecimiento rápido de grieta.

El método está diseñado para evaluar la K_{Ia} de aceros de alta resistencia y baja ductilidad, y se ha reportado [48] que para aceros de baja resistencia y alta ductilidad se pueden presentar o un crecimiento estable de grieta o un salto de grieta muy corto en lugar del crecimiento inestable, lo cual provoca un ensayo no válido, como es el caso del presente

trabajo.

Como lo plantea el propio método, la dificultad de iniciar el crecimiento inestable de grieta en aceros de alta K_{Ic} y alta ductilidad como el estudiado aquí, se puede eliminar si se aplica un cordón de soldadura frágil a lo largo de la sección transversal de la probeta en la punta de la muesca iniciadora, sin embargo, este procedimiento requiere equipo sofisticado debido a que el proceso de soldadura empleado es por haz electrónico y en México no se cuenta con este. Por otro lado la misma norma ASTM 1221-88 deja abierta la posibilidad de utilizar cualquier método que asegure alcanzar condición frágil en la muesca para iniciar el crecimiento inestable de grieta.

En el presente trabajo se optó por preparar una muesca con un ángulo de 30° e intentar "fragilizar con hidrógeno" la región cercana a la punta de la misma, sin embargo el resultado no fue el esperado, ya que se siguió observando el mismo comportamiento en probetas que se sometieron a carga catódica de hidrógeno durante 20 horas, esto debido posiblemente a que el contenido de hidrógeno que logro cargarse catódicamente no fue suficiente para fragilizar la región de la muesca y favorecer el arranque y crecimiento rápido de grieta.

Estudios realizados por Burch y Ritter [55], indican que los resultados promedio de K_{Ic} , obtenidos utilizando el método propuesto por ASTM [47], son consistentes y no presentan dependencia con la orientación del material ni con la profundidad de los canales laterales.

En una discusión de resultados, E.J.Ripling [59] establece que es casi imposible establecer una relación entre los valores de (TFAG) y la profundidad de los canales laterales en las probetas compactas, al menos no para el arranque súbito de grieta. Para concluir Ripling dice que siempre que sea posible se debe evitar el uso de canales laterales. En el presente trabajo, las probetas compactas modificadas se fabricaron con canales laterales de B/8 de profundidad, esto es, 0.00475 m, condición dimensional contemplada por el método E 1221-88 de ASTM.

Los gráficos de Carga vs COD de las figuras 4.2 a 4.5 presentan caídas de carga de entre 8 a 15 kN, aún antes de alcanzar el límite de COD preestablecido para cada ciclo de carga. Lo anterior no se observa para las probetas templadas y enfriadas a temperatura de nitrógeno líquido durante la prueba (figura 4.1), estas caídas de carga anunciaban

invariablemente la aparición de las pequeñas grietas mencionadas anteriormente. En un principio se pensó que se trataba de múltiples fenómenos de arranque - arresto de grieta, pero al fracturar completamente la probeta se observó que no cumplían con las características para ser consideradas como tales (según el método). En ningún momento, el salto de grieta inducido por la aplicación de los ciclos de carga, fue mayor al radio de la zona plástica en el frente de grieta. Esto quiere decir que se favoreció crecimiento estable de grieta y que no hubo energía suficiente para vencer la resistencia del material y provocar crecimiento inestable.

La empresa fabricante clasifica al acero estudiado como uno grado API X65, aunque proporciona información respecto a cierta modificación en la composición química del mismo. dicha modificación consistió en adición de Ti y Nb principalmente, en porcentajes menores a 0.1, esto es, en el intervalo de microaleantes. La empresa TAMSA condicionó que no se publicara la composición química del acero, por tratarse de un desarrollo propio de dicha empresa. Estos elementos de microaleación son excelentes formadores de carburos y nitruros. El Niobio, y Titanio se combinan preferentemente con el carbono y/o con el nitrógeno para formar finas partículas de precipitado dispersas homogéneamente en la matriz del acero.

Los carburos, nitruros y carbonitruros son partículas que actúan como trampas para el hidrógeno, permitiendo que la solubilidad de éste en el acero se incremente al mismo tiempo que disminuye la difusividad del hidrógeno en el acero [15,20,21,32]. En principio esta es la causa de que el acero estudiado presente cierta resistencia a sufrir daño inducido por hidrógeno en sus diferentes manifestaciones. Aunque no se observó el efecto del hidrógeno en los ensayos para determinar K_{Ic} , se puede establecer que el acero bajo estudio si es susceptible a daño por hidrógeno como lo demuestra los resultados del ensayo de impacto. Para probetas Charpy que estuvieron inmersas en la solución NACE durante 98 horas previo al ensayo, la energía de impacto fue menor comparada con la obtenida para probetas que no se sometieron a carga por hidrógeno. El hecho de que el efecto del hidrógeno se haya observado en la energía de impacto y no durante los ensayos de tenacidad de arresto, se debe a que la velocidad de deformación involucrada en los ensayos de impacto es mucho mayor a la involucrada en los ensayos de tenacidad de arresto, esto es $\epsilon_{C1} \gg \epsilon_{C1}$. Dado que ambos tipos de probeta se sometieron al mismo medio durante el

mismo tiempo, la penetración y el contenido de hidrógeno debe ser el mismo en las probetas charpy y en las compactas modificadas para arresto. Se ha llegado a establecer que entre menor sea la resistencia mecánica del acero, mayor será su resistencia a sufrir daño por hidrógeno [34]. Cabe mencionar que el acero estudiado tiene una resistencia a la cedencia de 453 Mpa, lo cual lo ubica en esta clasificación cualitativa, como un acero de moderada susceptibilidad al daño por hidrógeno

El buen comportamiento del acero representado por la nula susceptibilidad al agrietamiento escalonado inducido por hidrógeno en las condiciones de prueba evaluadas podría asociarse a aspectos microestructurales previamente establecidos. Y al excelente control de inclusiones no metálicas en la matriz de acero.

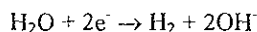
Análisis del comportamiento electroquímico.

Los resultados de los ensayos electroquímicos indican que el comportamiento del acero inmerso en medio amargo está controlado por activación, esto es, por transferencia de carga en la interfase metal – electrolito.

Las curvas de polarización para la condición de electrolito deaireado, figuras 4.7 y 4.8, muestran el comportamiento Tafeliano del proceso de disolución del acero, y de igual modo para el proceso de reducción de hidrógeno. El hecho de que electroquímicamente se observe comportamiento activacional del proceso de corrosión del acero en ese medio, hace pensar que la presencia de sulfuro de hierro sobre la superficie del acero, no actúa como capa pasiva. Las polarizaciones tanto anódicas como catódicas se aplicaron lo suficientemente grandes como para observar desviación a la conducta de Tafel tanto de la reacción de oxidación como en la de reducción, evento que no se presentó en ningún momento durante las 98 horas de inmersión de las probetas de acero en el medio NACE. Se propone que la presencia del sulfuro de hierro evita que el oxígeno participe en la reacción de reducción y por tanto evita la formación de herrumbre al interactuar este último con el sustrato metálico, la estabilidad del sulfuro se ve reflejada en los valores de potencial de corrosión los cuales se encuentran en el intervalo de (-690 a -708 mV vs ECS) para la solución NACE sin oxígeno y entre (-685 a -700 mV vs ECS) para el electrolito con

oxígeno, la diferencia de los intervalos de potencial de corrosión es muy pequeña como puede observarse, lo cual permite proponer que el oxígeno presente en la solución no participa en el proceso de corrosión del acero en el medio salino saturado con H₂S. Al realizar la polarización potenciodinámica del acero inmerso en el medio en presencia de oxígeno, se esperaba de inicio un potencial de corrosión mucho más noble, además de la posibilidad de observar control por transferencia de masa de oxígeno a sobrepotenciales catódicos elevados, lo cual tampoco se observó. Lo anterior hace pensar en la gran estabilidad del sulfuro de hierro formado, el cual, si bien no logra pasivar al acero, si actúa como barrera para el acceso de oxígeno hasta el sustrato metálico.

La curva de polarización presentada en la figura 4.7, para el caso del acero inmerso en la solución NACE en ausencia de oxígeno, presenta una inflexión a potenciales de aproximadamente -1200 mV, se puede plantear la posibilidad de que esta inflexión corresponda a un cambio de mecanismo en la reacción de reducción, si en un principio la reducción tenía que ser la del hidrógeno, el cambio corresponderá al proceso de reducción de agua, esto es.



Que trae como consecuencia la formación de OH⁻, especie que estabiliza al sulfuro de hierro. Esta situación se puede presentar en condiciones reales de servicio de tuberías que estén sometidas a sobreprotección catódica. Huang y Shaw [65] reportaron que la formación de FeS₂ en la superficie del acero resulta en un obstáculo para una posterior corrosión por oxígeno.

Al examinar las curvas de polarización presentadas en las figuras 4.7 y 4.8 correspondientes a 4 y 90 horas de exposición respectivamente en el medio NACE en ausencia de oxígeno y las curvas de las figuras 4.9 y 4.10 correspondientes a 4 y 90 horas de inmersión del acero en el medio NACE en presencia de oxígeno respectivamente, se observa un comportamiento casi idéntico, la velocidad de corrosión del acero en ambos medios es elevada, y aunque en principio el oxígeno no tiene gran influencia en el proceso de disolución del acero, su presencia provoca un ligero incremento en la velocidad de corrosión, la cual para este caso alcanza casi 30 mm/año (en este medio de prueba).

Por otro lado, los resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica si muestran un cambio cuando el oxígeno está presente en el electrolito. Para las pruebas

realizadas en presencia de oxígeno, se incrementa mas de un orden de magnitud la parte real e imaginaria de la impedancia y aunque no se puede asegurar un cambio en el control del proceso, si se observa que la presencia de oxígeno está modificando el comportamiento de la interfase electrodo - productos de corrosión - electrólito. Los diagramas de Nyquist para el acero inmerso en la solución NACE en ausencia de oxígeno presentan un semicírculo el cual corta el eje real en un valor de $25 \Omega \text{ cm}^2$. Este comportamiento es muy parecido al que presenta la disolución de Fe en medio ácido [67,81], de aquí que se pueda pensar en un proceso controlado por activación además de que el valor del diámetro del semicírculo corresponde bien con los valores de velocidad de corrosión obtenidos con la técnica de extrapolación de Tafel, si suponemos que el dicho diámetro es la magnitud de la resistencia a la transferencia de carga.

Para los ensayos con la solución NACE en presencia de oxígeno, el valor de la resistencia a la transferencia de carga aumenta casi en un orden de magnitud, esto debido a que el oxígeno queda atrapado en la película de sulfuro y la hace mas gruesa, pero parece ser que esto ultimo propicia condiciones para un acceso mas directo del hidrógeno hasta el sustrato metalico, que trae como consecuencia el aumento en la velocidad de corrosión.

Por su parte Lin y Say [82] han observado el proceso de oxidación del sulfuro de hierro y proponen la existencia de SO_4^{2-} , Fe(OH)_3 y Fe^{3+} como productos de reacción involucrando la presencia de azufre elemental como producto intermedio. Los diagramas de Nyquist de la figura 4.12 para 4 y 90 horas de inmersión del acero en la solución NACE con oxígeno, muestran el aumento en el diámetro del semicírculo. Se ha reportado [74] que para sistemas electroquímicos como este, lo que se observa en realidad es un semicírculo deprimido y se ha asociado este comportamiento a la presencia de mas de un sustrato en la superficie del electrodo como se ha supuesto anteriormente en esta discusión. Cálculos de pseudo - capacitancias realizados utilizando un circuito eléctrico equivalente en diversos sistemas que presentan este comportamiento [82], arrojan valores muy por arriba de los típicos de capacitancia de doble capa, esto último es un signo característico de la presencia de diferentes capas barrera en la superficie del electrodo.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES.

De los resultados experimentales se concluye lo siguiente.

- 1 Se puede establecer en primer lugar que se logró cumplir con las condiciones experimentales de equipo e instrumentación, para llevar a cabo las pruebas mecánicas para la evaluación de Tenacidad de Fractura en Arresto de Grieta en condiciones de deformación plana como lo propone el Método ASTM E-1221.
- 2 El acero estudiado en una condición de temple y revenido (condición actual de suministro y aplicación) presenta una gran tenacidad de fractura lo cual se vio reflejado en la dificultad de iniciar e crecimiento súbito de grieta, condición necesaria para determinar el valor de K_{Ia}
- 3 En una condición experimental crítica de (temple sin revenir) y a temperatura de nitrógeno líquido se determinó un valor para la tenacidad de fractura en arresto K_{Ia} de $56.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ para el acero estudiado
- 4 No se observó influencia del hidrógeno sobre el comportamiento mecánico del acero durante el ensayo para determinar su K_{Ia} . Pero si se observó el efecto del hidrógeno en la energía de impacto, la cual es menor comparada con la que presentan probetas sin carga previa con hidrógeno.
- 5 El acero de fabricación nacional estudiado es poco susceptible al daño inducido por hidrógeno.
- 6 El comportamiento electroquímico del acero en el medio electrolítico utilizado indica un proceso de corrosión controlado principalmente por activación, en ausencia y en presencia de oxígeno, y un tipo de corrosión uniforme.

BIBLIOGRAFIA.

Referencia General 1 **“Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking”** A Troiano Festschrift

Edited by R. Gibala and R. F. Hehemann, ASM Third printing, August 1986

Referencia General 2. **“Hydrogen Effects In Metals”**, Proceedings of the third International Conference on Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials Edited by I. M. Bernstein and Anthony W. Thompson.

Referencia General 3 **“Fracture Mechanics: Nineteenth Symposium, ASTM STP 969”**, Philadelphia, 1988

Referencia General 4. **“Dynamic Failure of Metals”**; theory, experiments and numerics; Edited by: H. P. Rossmannith and A. J. Rosakis

Referencia General 5 **“Rapid Load Fracture Testing, ASTM STP 1130”**, Philadelphia 1992.

- 1 Aranda L. Agustín y Domínguez Jesús; “Protección Anticorrosiva en Sistemas de Tuberías Empleadas en Transporte de Hidrocarburos.”; MEMORIA Conferencias del III Seminario México-Japón'94, Ciudad de México.
- 2 T. Pérez, “Estudio de corrosión de un acero empleado para transporte de hidrocarburos en zona marina”; TESIS Maestría, Facultad de Química UNAM, 1994.
- 3 J. González, “Estudio del proceso de deterioro de un acero sometido a esfuerzo cíclico en un medio corrosivo, mediante técnicas electroquímicas”, TESIS Lic. Facultad de Química UNAM, Abril 1995
- 4 José C. Beltrán, “Fragilidad por Hidrógeno”, Curso sobre la Influencia de Factores Mecánicos en la Corrosión, Asociación Nacional de Químicos de España, 1982 Madrid España
5. A. R. Troiano, R. P. Fromberg, and W. J. Barnett; “Delayed Failure and Hydrogen Embrittlement in Steel”, Trans. ASM Vol 47, 1995.
- 6 R. A. Oriani, “Hydrogen- The Versatile Embrittler”, CORROSION-NACE, Vol 43, No 7, July 1987: p. 390
- 7 B. R. W. Hinton and R. P. M. Procter; “The Effects of Cathodic Protection and Over Protection on the Tensile Ductility and Corrosion-Fatigue Behaviour of X-65 Pipeline Steel” (Ref. Gral 2)
- 8 Dr. H. H. Johnson, Keynote Lecture “Overview on Hydrogen Degradation Phenomena”, (Ref. Gral 1).
- 9 Dr. J. P. Hirth, “Theories of Hydrogen Induced Cracking of Steels”, (Ref. Gral 1)
- 10 Dr. R. A. Oriani, “Hydrogen Embrittlement of Steels”; (Ref. Gral 1)
- 11 Dr. R. Gibala and Dr. A. J. Kummick; “Hydrogen Trapping in Iron and Steels” (Ref. Gral. 1)
- 12 Dr. P. Lacombe and Dr. M. Aucoururier, “Hydrogen Trapping and Hydrogen

- Embrittlement " Some recent Results on the direct Observation of Hydrogen Trapping in Metals and its Consequences on Embrittlement Mechanisms. (Ref. Gral. 1)
- 13 Dr. R.P. Wei, Dr. K. Kliner and Dr. G.W. Simmons, "Fracture Mechanics and Surface Chemistry Investigation of Environment Assisted Crack Growth."; (Ref. Gral. 1)
 - 14 R. Gibala and D.S. DeMaglio, "Hydrogen in Iron and Steels: Interactions, traps and Crack Paths (Invited address)." (Ref. Gral. 2).
 - 15 M.R. Shanabarger, "A Comparison of Adsorption Kinetics on Iron of H₂ and H₂S"; (Ref. Gral. 2).
 - 16 C.J. McMahon Jr; Keynote Paper: "Effects of Hydrogen on Plastic Flow and Fracture in Iron and Steels"; (Ref. Gral. 2).
 - 17 C.-M. Hsiao and W.-Y. Chi, Invited address "Some New Aspects of Hydrogen Damage" (Ref. Gral. 2).
 - 18 R.A. Oriani, Keynote paper "Effects of Hydrogen on the Plastic Response of Steels" (Ref. Gral. 2)
 - 19 A.W. Thompson and I.M. Bernstein; Keynote paper. "Microstructure and Hydrogen Embrittlement". (Ref. Gral. 2).
 - 20 L.N. Pussegoda and W.R. Tyson; "Relationship between Microstructure and Hydrogen Susceptibility of some Low Carbon Steels", (Ref. Gral. 2).
 - 21 R.H. Jones, S.M. Bruemner and M.T. Thomas, "Grain Boundary Chemistry, Fracture Mode and Ductility Comparisons of Iron and Nickel Tested at Cathodic Potentials.", (Ref. Gral. 2).
 - 22 Y. Kikuta (Invited address). "A New Concept of Relation Between Redistribution Behaviour of Hydrogen and Embrittlement induced by Hydrogen in Steel.", (Ref. Gral. 2)
 - 23 R.P. McNitt, R.D. Sisson Jr. and M.R. Louthan, "Hydrogen Effects on Biaxially Stressed AISI 1015 Steel", (Ref. Gral. 2)
 - 24 J.P. Landes and D.E. McCabe; "The Effect of Hydrogen Exposure on fracture Toughness", (Ref. Gral. 2)
 - 25 S.L. Robinson and R.E. Stoltz; "Toughness Losses and Fracture Behaviour of Low Strength Carbon-Manganese Steels in Hydrogen", (Ref. Gral. 2)
 - 26 D.J. Christenson, I.M. Bernstein, A.W. Thompson and E.J. Danielson, "Hydrogen Compatibility of a Line Pipe Steel.", (Ref. Gral. 2).
 - 27 M. Martinez, "Hydrogen Occlusivity and Associated Embrittlement in Iron.", A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy. The University of Cambridge, Rembroke College. March 1984.
 - 28 C.D. Kim, "Hydrogen-Damage Failures", ASM Handbook Ninth Edition, Volume 11 Failure Analysis and Prevention.
 - 29 H.-Y. Liou, R.-I. Shien, F.-I. Wei; "Roles of Microalloying Elements in Hydrogen Induced Cracking Resistant Property of HASLA Steels."; CORROSION-Vol 49, No 5 (1993). p 389.
 - 30 S. Tsujikawa, A. Miyasaka, M. Veda and S. Ando; "Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion Resistant Alloys"; CORROSION-Vol 49, No 5 (1993): p 409
 - 31 B.A. Harle and J.A. Beavers; "Low-pH Stress Corrosion Crack Propagation in API X-65 Line Pipe Steel.", CORROSION-Vol. 49, No 10 (1993). p. 861
 - 32 S.M. Wilhelm and D. Abayarathna, "Inhibition of Hydrogen Absorption by Steels in Wet Hydrogen Sulfide Refinery Environments." CORROSION-Vol 50, No. 2 (1994)

- p 152
- 33 H U Schutt , " Intergranular Wet Hydrogen Sulfide Cracking "; *Materials Performance/Nov* (1993) p. 55
 - 34 R W. Revie, V.S. Sastri, M. Elboudjaini , " Hydrogen Induced Cracking of line Pipe Steels Used in Sour Service." *CORROSION-Vol 49, No. 7* (1993) p 531
 - 35 K S. Shin, C.G. Park, and M Meshii , " Effects of Strian Rate, Purity and Thermal History on Mechanical Behavior of Cathodically Charged Iron ", (Ref Gral 2)
 - 36 Chi-mei Hsiao and Wu-yang Chu., " Some New Aspects of Hydrogen damage "; (Ref. Gral. 2)
 - 37 Anthony W. Thompson and IM Bernstein.; " Microstructure and Hydrogen Embrittlement " (Ref Gral 2).
 - 38 Mars G Fontana.; *Corrosion Engineering Therd Edition*, McGraw-Hill international 1987
 - 39 J Genescá y J. Avila, *Termodinámica y cinética de la corrosión*, en impresión
 - 40 D Broek , "Elementary Engineering Fracture Mechanics"., fourth edition, Martinus Nijhoff Publishers 1986
 - 41 D Broek . " The Practical Use of Fracture Mechanics", Published by Kluwer Academic Publishers, 1991 The Netherlands.
 - 42 Richard W. Hertzberg , "Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials ", thrid edition, John Wiley & Sons, USA 1989
 - 43 George E Dieter , "Mechanical Metallurgy"; McGraw-Hill Book Company (UK) 1988
 - 44 E. Roos, T Demler, U Eisele and Rainer Gillot , " Fracture mechanics safety assessment based On mechanics of materials ", Reprint from steel research issue No 4/90, pages 172-180 VerlagStahleisen mbH, Düsseldorf
 - 45 K Kussmaul, R. Gillot., " Determination of Crack Arrest Tuoghness at High Temeperatures Usisng Compact Specimens ", *Journal of Presure Vesel Technology*, 1988
 - 46 K Kussmaul, R Gillot and T Elenz, " Full Thickness Crack Arrest Investigations on Compact Specimens and a Heavy Section Wide-Plate ", Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Stuttgart, University of Stuttgart, Federal Republic of Germany. 17th MPA-Seminar October 10 and 11 – 1991.
 - 47 ASTM Designation E 1221 – 88.; " Standard test Method for Determining Plane-Strain Crack-Arrest Fracture Tuoghness, Kia , of Ferritic Steels."
 - 48 B Mukherjee and D.M McCluskey ; " Developoment of a Proposed ASTM Test Method for Crack-Arrest Fracture Tuoghness of Ferritic Materials."
 - 49 D B Barker, R Chona, W R Corwin, W.L. Fournery, G R Irwin, C W Marschall , " A Method for determining the Crack-Arrest Fracture Toughness of Ferritic Materials " (Ref Gral 3).
 - 50 Y Sakai, G. Yagawa, and Y Ando , " A Cooperative Study for the Evaluation of Crack Arrest Toughness of RPV Materials in Japan "; (Ref. Gral 3)
 51. S Khatri, and D.B. Barker.; " Determination of Dynamic Fracture behavior in 4340 Steel Compact Crack Arrest Specimens Using Birefringent Coatings and Finite-Element Analysis. (Ref Gral. 3)
 - 52 Björn Brickstad and L Dahlberg , " Some Aspects of Performing Dynamic Measurements and Analyses on the Compact Crack Arrest Specimen for A533-B Steel "; (Ref Gral. 3).
 - 53 F Nilsson , " Approximate Methods for Analyses of Dynamic Crack Growth and

- Arrest”, (Ref. Gral 3).
- 54 A S Kobayashi, A.F. Emery, W.L. Love, Y.-H. Chao, and O. Johansson ; “ Ductile Crack Bifurcation and Arrest in Pressurized Pipe.”; (Ref. Gral. 3)
 - 55 J.H. Underwood, B.A. Burch and J.C. Ritter.; “ Crack-Arrest and Static Fracture Toughness Tests of a Ship Plate Steel ”, (Ref. Gral 5)
 - 56 R.L. Tregoning, J.M. Shapiro, and W.N. Sharpe Jr.; “ Dynamic Crack-Tip Opening Displacement (CTOD) Measurements with Application to Fracture Toughness testing.”, (Ref. Gral. 5)
 - 57 T. Varga and G. Schneeweiss., “ A New Method to Test Crack Arrest Toughness by Using Three-point Bend Specimens ”, (Ref. Gral 5).
 - 58 NACE Standard Test method TMO 284-87 , “ Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking ”
 - 59 J.L. González; *Mecánica de Fractura bases y aplicaciones* , Memorias 1er Seminario Nacional de Mecánica de Fractura. Editado por IPN, ININ, IIE, e IMICORR, Veracruz Ver México 1993.
 - 60 R. Finkel, *The portrait of a crack*, Editorial Mir Moscú, 1985.
 - 61 H. Huang and W.J.D. Shaw , “ Electrochemical Aspects of Cold Work Effect on Corrosion of Mild Steel in Sour Gas Environments”; *CORROSION-NACE*, Vol 48, No 11, November 1992.
 - 62 H.L. Ewalds & R.J.H. Wanhill, *Fracture Mechanics*, co - publication of Edward Arnold, The Netherlands 1989.
 - 63 G.T. Hahn, R.G. Hoagland, M.F. Kanninen and A.R. Rosenfield , “ A preliminary study of fast fracture and arrest in the DCB test specimen ”, *Proceedings of an International Conference on Dynamic Crack Propagation*. Edited by George C. Sih 1972
 - 64 M. Di Fant and A. Fontaine., “Dynamic Crack Propagation and Crack Arrest in a Structural Steel ”, *Dynamic Failure of Metals*, (Ref. Gral. 4)
 - 65 R. Clos, U. Schreppel, U. Zencker, K. Klenk and U. Mayer ; “Crack Propagation and Arrest Study at Stress Pulse Loading.”; *Dynamic Failure of Metals*, (Ref. Gral 4)
 - 66 T. Varga and G. Schneeweiss. , “ On the Practical Significance of Crack Arrest.”; *Dynamic Failure of Metals* , (Ref. Gral 4)
 - 67 Ortiz C. Janette.; “Seguimiento del Proceso de Corrosión de Fe en medio Ácido mediante la técnica de Impedancia (EIS)”, TESIS Lic UNAM 1997
 - 68 V. Ashworth , “Curso de Protección Catódica”.; Seminario Internacional IMICORR '93, Junio 1993, Veracruz Ver. México
 69. W.J. Schwerdtfeger and O.N. McDorman., “Potential and Current Requirements for the Cathodic Protection of Steel in Soils”; Paper selected and reviewed by NACE task group T-10-1; pp. 123 ; Theodore M. Kazmierczak Chairman.
 - 70 A.C. Toncre; “ A Review of Cathodic Protection Criteria”, Paper selected and reviewed by NACE task group T-10-1; pp. 257., Theodore M. Kazmierczak Chairman.
 - 71 A.J. Bard and L.R. Faulkner; “Electrochemical Methods” *Fundamentals and Applications*, third edition; John Wiley & Sons, New York 1980
 - 72 K. Hladky, L.M. Callow and J.L. Dawson.; “Corrosion Rates from Impedance Measurements An Introduction.”; *Br Corrosion J* 1980, Vol.15, No 1
 - 73 C. Gabrielli and M. Keddam ; “Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion.”; *CORROSION-NACE*, Vol.48, No 10, October 1992.
 - 74 D.D. MacDonald and M.H. Mckubre., “Impedance Measurements in Electrochemical

- Systems." Modern Aspects of Electrochemistry, Vol 14, Plenum Press N.Y. 1982.
- 75 A A Sagués , "Technical Note Equivalent Circuits Representing the Impedance of a Corroding Interface.", CORROSION-NACE, Vol 44, No.8, August 1988.
- 76 Florian Mansfeld., "Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies" (I Background and Methods of Analysis); CORROSION-NACE, Vol 36, No.5, May, 1981
- 77 F Mansfeld, M W. Kendig and S. Tsai., "Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies" (II Experimental Approach and Results) CORROSION-NACE, Vol 38, No 11, November, 1982
- 78 I Epelboin, M Keddad and H. Takenouti.: "Use of Impedance Measurements for the Determination of the Instant rate of Metal Corrosion" , Journal of Applied Electrochemistry 2 (1972) 71-79
- 79 B D. Cahan and C.T. Chen., " Questions on the Kinetics of O₂ Evolution on Oxide-Covered Metals" ; *Journal of Electrochemistry Society* Vol 129, No.4, April, 1983.
- 80 F Dabosi, C Deslouis, M. Duprat, and M Keddad.; " Corrosion Inhibition Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques" J Electrochem. Soc , Vol 130, No 4, April, 1983
- 81 Keddad, M , Mattos, O.R and Takenouti, H.; " Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance" (I and II), J. Electrochem Soc. 1981, 128, 257-274
- 82 H K Lin and W C Say , "Electrochemical Study of Pyrite Oxidation in Chloride Solution", EPD Congress 1997, Edited by B.Mishra. The Minerals, Metals and Materials Society 1997