

00582 1  
2Ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CORROSIÓN BAJO ESFUERZO DE UN  
ACERO MICROALEADO EN AMBIENTES  
ÁCIDOS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

**P R E S E N T A :**  
**M. en C. JOSÉ LUIS ALBARRÁN GÓMEZ**



MEXICO D.F.

2710 88

1999

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

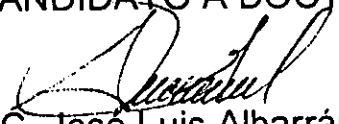
## JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Joan Genescá Llongueras (FQ-UNAM)  
Primer Vocal: Dr. José Gonzalo González Rodríguez (UAEM)  
Segundo Vocal: Dr. Juan José Carpio Pérez (UAC)  
Tercer Vocal: Dr. Ramiro Pérez Campos (CCF-UNAM)  
Secretario: Dr. Julio Alberto Juárez Islas (IIM-UNAM)  
Primer Suplente: Dr. David López López (IIE)  
Segundo Suplente: Dr. Carlos González Rivera (FQ-UNAM)

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Centro de Ciencias Físicas, UNAM (Antes Lab. Cuernavaca del Instituto de Física, UNAM)

## CANDIDATO A DOCTOR:

  
M. en C. José Luis Albarrán Gómez

## ASESOR DEL TEMA:

  
Dr. Lorenzo Martínez Gómez

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar un profundo agradecimiento a mi asesor el Dr. Lorenzo Martínez Gómez por su apoyo, consejos y enseñanzas.

A todos los miembros del jurado revisor por sus valiosos comentarios y sugerencias.

A los amigos y miembros del grupo de Materiales del Centro de Ciencias Físicas, M. en C. Osvaldo Flores Cedillo, Sr. Anselmo González Trujillo, Dr. Ramiro Pérez Campos, M. en I. Bernardo Campillo Illanes, Ing. René Guardián Tapia, gracias por todo su apoyo. A quienes con su apoyo facilitan nuestra labor, Silvia, Mercedes, Niña y Ma. Dolores.

A los compañeros y colaboradores que decidieron compartir esta aventura, Gerardo Gómez, Andrés Aguilar, Heriberto Clavijo, Martha Angélica de la Cruz y Claudia Meztli del Castillo gracias por su paciencia y fructífera colaboración.

Al Dr. Hugo López Ferreira de la Universidad de Wisconsin-Milwaukee gracias por su apoyo.

Al Centro de Ciencias Físicas, Instituto de Física y Facultad de Química de la UNAM por brindarme su entorno e instalaciones para el desarrollo de este proyecto. A programa PADEP-UNAM No. 05301 por su parcial apoyo económico para la realización de esta tesis. A la DGPA-UNAM por el apoyo económico otorgado al Proyecto IN105997.

## DEDICATORIAS

A Sandra por su apoyo incondicional y por compartir mis sueños  
triunfos y derrotas.

A mis hijos Luis Daniel y Ana Gabriela.

A la memoria de mis Padres Ofelia y Juan (qepd).

A la memoria de Gerardo (qepd).

A mis hermanos Sara, Hortencia, Juan, Martha, Enriqueta y Dalía.

## INDICE

|  | Página |
|--|--------|
| Indice   | i      |
| Resumen  | iii    |
| Abstract   | v      |
| <b>CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN</b>  |        |
| 1.1 Retrospectiva del fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. | 1      |
| 1.2 Aceros para tuberías.  | 3      |
| 1.3 Procesos de fabricación de tuberías.                                     | 18     |
| 1.4 Mecánica de la fractura.   | 23     |
| 1.5 Bibliografía.  | 35     |
| <br>   |        |
| <b>CAPITULO 2: AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN BAJO ESFUERZO</b>                 |        |
| 2.1 Generalidades.   | 39     |
| 2.2 Influencia del medio ambiente.   | 41     |
| 2.3 Efecto del estado de esfuerzos.  | 47     |
| 2.4 Influencia de variables metalúrgicas.                                    | 54     |
| 2.5 Predicción del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.                | 61     |
| 2.6 Hipótesis y objetivo.  | 63     |
| 2.7 Bibliografía.  | 66     |
| <br>   |        |
| <b>CAPITULO 3: INFLUENCIA DEL MEDIO AMBIENTE</b>                             |        |
| 3.1 Contexto.  | 71     |
| 3.2 Procedimiento experimental.  | 80     |
| 3.3 Resultados y discusión.  | 86     |
| 3.4 Conclusiones.  | 108    |
| 3.5 Bibliografía.  | 109    |
| <br>   |        |
| <b>CAPITULO 4: EFECTO DEL ESFUERZO APLICADO</b>                              |        |
| 4.1 Generalidades.   | 111    |
| 4.2 El esfuerzo aplicado y el estado de esfuerzos.                           | 115    |
| 4.3 Procedimiento experimental.  | 117    |

|  |     |
|--|-----|
| 4.4 Resultados y discusión.                    | 121 |
| 4.5 Conclusiones.                              | 136 |
| 4.6 Bibliografía.                              | 137 |
| CAPITULO 5: EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA       |     |
| 5.1 Introducción.                              | 139 |
| 5.2 Procedimiento experimental.                | 143 |
| 5.3 Resultados y discusión.                    | 145 |
| 5.4 Conclusiones.                              | 157 |
| 5.5 Bibliografía.                              | 159 |
| CAPITULO 6: SOLDADURA                          |     |
| 6.1 Introducción.                              | 160 |
| 6.2 Procedimiento experimental.                | 162 |
| 6.3 Resultados y discusión.                    | 165 |
| 6.4 Conclusiones.                              | 177 |
| 6.5 Bibliografía.                              | 178 |
| CAPITULO 7: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES GENERALES |     |
| 7.1 Medio ambiente.                            | 179 |
| 7.2 Esfuerzo aplicado.                         | 182 |
| 7.3 Microestructura.                           | 184 |
| 7.4 Soldadura.                                 | 185 |
| 7.5 Discusión general.                         | 188 |
| 7.6 Conclusiones.                              | 191 |
| 7.7 Bibliografía.                              | 193 |
| APENDICE 1                                     |     |
| Publicaciones.                                 | 195 |

## RESUMEN

El acero API X-80 es un grado de acero microaleado diseñado para construir tuberías de transporte de hidrocarburos ácidos (gases amargos). La microestructura e inclusiones presentes en el acero como resultado del proceso de laminación determinan en gran medida su comportamiento. El proceso de laminación controlada, debido a una baja temperatura en el último paso de laminación produce la microestructura conocida como duplex, debido principalmente a que las líneas de flujo del acero dan lugar a la formación de bandas de ferrita y perlita. Sin embargo, una fuerte deformación localizada o una rápida velocidad de enfriamiento producirán la formación de ferritas aciculares, martensitas e inclusive hasta bainitas. Adicionalmente, el tamaño, forma, distribución y naturaleza química de las inclusiones juegan un papel preponderante en la generación y crecimiento de las grietas. También, deben tomarse en consideración los cambios microestructurales inducidos por el proceso de unión de la tubería.

Se plantea como objetivo principal, investigar la influencia de la microestructura de llegada (paralela y perpendicular a la laminación) sobre el mecanismo de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en un medio de gas amargo. Mediante tratamientos térmicos se modificará la microestructura para estudiar el efecto de esta sobre el ACBE. Haciendo especial énfasis en el efecto de las inclusiones y precipitados en el fenómeno. Para el caso de las inclusiones y fases secundarias, sin la posibilidad de modificar el proceso de producción para cambiar la naturaleza, tamaño, forma y distribución, se estudiará el comportamiento de estas en el atrapamiento de hidrógeno en las primeras, en las segundas su influencia sobre la deformación plástica.

Los potenciales de corrosión medidos entre las diferentes soluciones y las microestructuras, en todos los casos son mayores que el correspondiente a la reacción de disolución del hierro. En las muestras de llegada T-L se observan las menores velocidades de corrosión, en buena medida se debe a la microestructura ya que la disolución de cada grano se retarda considerablemente por la orientación. Sin embargo, en la orientación L-T la velocidad de corrosión observada en todas las soluciones es mayor que la encontrada en la orientación anterior. Las muestras tratadas térmicamente mostraron velocidades de corrosión más altas, en comparación con las muestras de llegada. Las muestras templadas en agua presentan ligeras diferencias en la velocidad de corrosión en todas las soluciones. La velocidad de corrosión en casi todas las microestructuras es mayor en la solución NACE sin cloruros que en el AMS, quedando en una posición intermedia la solución NACE. Con la excepción de las muestras de llegada donde la mayor velocidad se presenta en la solución de agua de mar sintética.

En las muestras evaluadas en la dirección paralela a la laminación se obtienen mayores longitudes de grietas, la muestra cargada a  $40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  presenta señales de achatamiento de la punta y luego crecer a una velocidad mayor. En general, las grietas crecen a una mayor velocidad en la dirección paralela a la laminación comparada con el comportamiento observado en las muestras transversales. Sin embargo, la diferencia más significativa se presenta en el tiempo total de prueba, tal que para la misma carga la dirección transversal requiere de un tiempo mayor para llegar al arresto de las grietas. En ambos sentidos de laminación las velocidades de crecimiento medidas en las cargas de 45 y  $40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , son aproximadamente iguales. Lo cual establece una región de velocidad de crecimiento independiente del esfuerzo aplicado. Con excepción de las muestras cargadas a  $50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , las demás muestras presentan un comportamiento exponencial disminuyendo la velocidad de crecimiento a medida que se acercan al arresto.



Las velocidades relativas de propagación de las grietas dadas por las pendientes de las curvas son relacionadas directamente con el tratamiento térmico aplicado y la intensidad de esfuerzos aplicada  $K_I$ . Las muestras en la condición de llegada presentan las menores velocidades de crecimiento con un comportamiento casi lineal ( $(da/dt) = 8.78 \cdot 10^{-9}$  m/seg.). Las muestras templadas en agua con agitación, también exhiben un comportamiento lineal pero la pendiente es muy alta ( $(da/dt) = 2.97 \cdot 10^{-7}$  m/seg.), demostrando que son más susceptibles al ACBES. A intensidades de esfuerzo iniciales de  $30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , en las muestras templadas y revenidas, no se observó propagación de grietas, por lo que la  $K_I$  aplicada tuvo que incrementarse a  $40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  para que la grieta se propagara. La razón de propagación inicial es relativamente elevada, pero decrece a medida que la grieta se propaga a través de la muestra. Las muestras templadas con rocío de agua presentaron una alta razón de propagación pero siempre inferior a la observada en las templadas. En este caso la curva presenta una serie de escalones los cuales pueden ser relacionados a la coalescencia de pequeñas grietas generadas enfrente de la grieta principal.

La grieta en el metal base muestra un crecimiento preferencial a lo largo de las regiones ferríticas, cambiando de dirección cuando cruza regiones de perlita. Este patrón de crecimiento ha sido relacionado a la combinación de esfuerzos internos y una microestructura susceptible. Cuando la grieta se inicia en la Zona Afectada por el Calor (ZAC), el crecimiento de esta se mueve hacia la región del metal base, debido a que el metal base presenta una menor resistencia a la propagación de la grieta que la estructura de la ZAC donde se observa una refinación de los granos. La estructura de la ZAC esta compuesta principalmente por ferrita acicular. La mayor resistencia al agrietamiento mostrada por esta microestructura es debida al menor tamaño de grano y la precipitación de carburos. El incremento en la resistencia de juntas soldadas es producido por una disminución en la velocidad de enfriamiento al término de la soldadura, la cual promueve la formación de la ferrita acicular. El agrietamiento encontrado en el metal de aporte de la soldadura presenta la mayor longitud total, con un patrón de crecimiento escalonado, los cambios de dirección pueden ser inducidos por la segregación en las fronteras de granos columnares. La razón de crecimiento de la grieta en esta microestructura es mayor, presenta ramificaciones hacia la punta de la grieta principal. Esta región presenta la mayor susceptibilidad al agrietamiento, debido principalmente a la alta dureza registrada en el metal de aporte (entre 25 y 35 Rockwell C), que se relaciona con una mayor resistencia al límite de fluencia.

**ABSTRACT**

The grade API X-80 is a microalloyed steel designed for the construction of pipelines for sour gas. The microstructure and the inclusions define the performance of steels. Usually, the controlled rolling process, forms a duplex microstructure by reducing temperature during the last rolling pass. Nevertheless, a high localized strain or a fast cooling rate could produce the formation of side plate ferrite, martensite and even bainite. Additionally, the size, shape, distribution and chemical nature of impurities play an important role in the crack incubation and growing. Also, the microstructural changes induced during the pipeline joining are to be considered.

The aim of this work is to study the microstructural effects in the as received steel (longitudinal and normal to the rolling direction) over the stress corrosion cracking mechanism in a sour environment. The microstructure was modified by heat treatment in order to study its effect in the stress corrosion cracking resistance. In case of the impurities and secondary phases, which can not be avoided by the present steel production processes, special attention has been paid in the interaction of impurities and the hydrogen. Secondary phases interact with the plastic strain.

In all cases the measured corrosion potentials among the different solutions and the microstructures were higher than the corrosion potential of pure iron in water. In the as received samples tested in the longitudinal direction (T-L) we found the lowest corrosion rates, mainly due to the grain orientation. Therefore, the normal direction (L-T) shows the higher corrosion rates in all environments in relation to the longitudinal direction. The heat treated samples show higher corrosion rates in relation to the as received. The quenched samples show small differences in the corrosion rate in all solutions samples, when compared to as received samples. The NACE solution without sodium chloride produce the higher corrosion rate, meantime the solution of synthetic sea water show the lower corrosion rate, except for the as received samples were the synthetic sea water shows a higher corrosion rates.

The samples tested at different loads in the longitudinal rolling direction show the higher crack growth rates. The sample loaded at  $40 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$  showed crack tip blunting as a partial arrest. After this arrest the crack growth increased. In general, in this direction the crack growth rate is higher in relation to the normal direction. However, the most important difference was found in the total test time. At the same load the normal direction samples shows the higher total test time. In each rolling direction is almost equal the crack growth rate in samples loaded at 40 and 45

MPa\*m<sup>1/2</sup>. Therefore, between these loads there is a region where the crack growth rate is not a function of the applied stress. In all tests were observed an exponential behavior in the crack growth rate with the exception of the samples loaded at 50 MPa\*m<sup>1/2</sup>.

The relative crack growth rate given by the slope of each curve are related to the applied heat treatment and the initial stress intensity  $K_i$ . The as received samples show the lower growth rates and a linear behavior ((da/dt)=8.78\*10<sup>-9</sup> m/s). Also, the samples quenched in stirred water show a linear behavior with higher growth rates ((da/dt)=2.97\*10<sup>-7</sup> m/s), demonstrating a higher susceptibility to sulfide stress corrosion cracking. At initial stress intensities of 30 MPa\*m<sup>1/2</sup>, the samples quenched and tempered did not show any crack growth, then the initial stress intensity has to be increased to 40 MPa\*m<sup>1/2</sup>. The crack growth rate was initially higher and decrease when the crack growth. The samples quenched with a water spray show a high crack growth rate but lower than the other samples quenched directly in water. In this case the curve shows a step that could be related to the linkage of small cracks generated in front of the main crack.

In the welding case, the crack in base metal shows a preferential growth along the ferritic regions. However, when the crack reach a perlitic region changes the cracking direction. This growth path has been related to the combination of internal stresses and a susceptible microstructure. When the crack is initiated in the heat affected zone (HAZ), the cracking path is deviated to the base metal, mainly due to the lower cracking resistance showed by this region. The HAZ microstructure shows a grain refinement and is composed by acicular ferrite. The higher resistance showed by this microstructure is due to the small grain and the abundant carbide precipitation. The improved cracking resistance is mainly due to the lower cooling rate promoted by the last welding passes that result in the formation of acicular ferrite. The total crack length in the filling metal is the longer, showing a stepwise cracking path. This pattern is due to the intergranular segregation which induces a intergranular cracking and higher crack growth rate. The main crack tip shows branching following grain boundaries. The filling metal present the higher hardness (among 25 to 35 HRC), that can be related with a higher yield strength.

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

#### 1.1 RETROSPECTIVA DEL AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR EL MEDIO.

La fractura es un problema que la sociedad ha encarado por largo tiempo, desde que el hombre empezó a construir estructuras. El problema actualmente puede ser peor que en siglos pasados, porque tiene una mayor complejidad nuestra sociedad tecnológica. Los grandes aviones de aerolínea, no serían posibles sin una moderna tecnología aeroespacial, basada fuertemente en el conocimiento de la fractura de nuevos materiales.

Afortunadamente, los avances en el campo de la mecánica de fractura han ayudado a contrarrestar algo del peligro potencial debido al incremento en la complejidad tecnológica. El conocimiento de como los materiales fallan y la habilidad para prevenir tales fallas se ha incrementado considerablemente desde la segunda guerra mundial. Queda mucho por aprender, desde el punto de vista de la mecánica de la fractura, aún cuando este conocimiento no siempre es aplicado adecuadamente.

Las fallas catastróficas son eventos que lesionan fuertemente la economía. Un estudio del costo estimado de fracturas en los Estados Unidos en 1978, fue de 119 mil millones de dólares, cerca del 4% del producto nacional bruto [1]. Más aún, este estudio estimó que el costo anual sería reducido en 35 mil millones de dólares si la tecnología actual fuera aplicada, y que más investigaciones de mecánica de la fractura podrían reducir este costo en 28 mil millones más.

Las causas de muchas fallas estructurales generalmente caen dentro de una de las siguientes categorías:

Fallas Tipo 1. Negligencia en el diseño, operación o construcción de la estructura.

Fallas Tipo 2. Uso de un diseño o material nuevo el cual produce un resultado inesperado e indeseable.

En el primer caso, existen procedimientos suficientes para evitar la falla, pero no son seguidos por una o más de las partes involucradas, debido a error humano, ignorancia o deliberada falta de profesionalismo. Pobre mano de obra, materiales inapropiados o fuera de los estándares establecidos, errores en los análisis de esfuerzos y fallas en la operación son algunos de los ejemplos de cuando la experiencia y la tecnología están disponibles pero no son aplicadas correctamente.

El segundo tipo de falla es mucho más difícil de prevenir. Cuando un diseño mejorado es introducido, existen invariablemente factores que el diseñador difícilmente puede anticipar. Nuevos materiales pueden ofrecer tremendas ventajas, pero también potenciales problemas. En consecuencia, un nuevo diseño o material deberá colocarse en servicio hasta después de una exhaustiva caracterización y análisis de pruebas. Esta aproximación deberá reducir la frecuencia de falla, pero no logrará eliminarlas totalmente; hay importantes factores que deben considerarse durante cada prueba y análisis.

Uno de las más famosas fallas del tipo 2 fue la fractura frágil de los barcos Liberty en la segunda guerra mundial. Estos barcos los cuales fueron los primeros en tener un casco totalmente soldado, debieron ser fabricados mucho más rápido y baratos que los anteriores diseños riveteados, pero un gran número de estos contenedores fallaron como resultado del cambio de diseño. Hoy en día, virtualmente todos los barcos de acero son soldados, pero se ha ganado suficiente conocimiento desde la falla de los Liberty para evitar problemas en las estructuras actuales. En 1979, el buque petrolero Kurdistan se rompió totalmente en dos partes mientras navegaba en el Atlántico norte. La combinación de petróleo caliente en el interior del tanque con el agua fría en contacto con la pared exterior del casco produjeron sustanciales esfuerzos térmicos. La fractura se inicio en una viga de la quilla que fue mal soldada. La soldadura falló al penetrar la estructura, resultando en una severa concentración de esfuerzos. Sin embargo el acero del casco tenía la tenacidad requerida para prevenir la fractura, pero falló en detener la propagación de una grieta.

Algunas catástrofes incluyen elementos de ambos tipos de fallas 1 y 2. El 28 de enero de 1986, el transbordador espacial Challenger explotó a causa de un sello del propulsor principal, el cual no trabajó adecuadamente en el clima frío. El transbordador representa relativamente a la nueva tecnología, donde la experiencia en servicio es limitada (tipo 2), pero los ingenieros fabricantes del sello sospechaban un riesgo potencial y recomendaron el aplazamiento del lanzamiento (tipo 1). Desafortunadamente, los ingenieros tenían pocos datos para apoyar la supuesta falla y fueron incapaces de convencer a los oficiales de la NASA. Los trágicos resultados de la decisión son de todos bien conocidos.

En México este tipo de fallas también se han presentado con cierta frecuencia, tal es el caso de la explosión registrada en la planta de rebombeo de gas natural en Cactus Tabasco el 16 de febrero de 1995, el 18 de Julio de 1995 en las líneas de transmisión del oleoducto Cactus-Reynosa y el 19 de Noviembre de 1997. La falla se registró por la ruptura de una válvula, esta

falla se puede clasificar como del tipo 1.

## **1.2 ACEROS PARA TUBERIAS.**

En la industria del petróleo existe el problema de manejar gases y líquidos, con un alto poder corrosivo, así como altas temperaturas y presiones. Asociado a este problema ocurren grandes pérdidas por paros para ejecutar mantenimiento, sin contar con los enormes gastos que acarrearán las fallas en servicio. En la industria petrolera, se han venido utilizando principalmente los siguientes materiales: Aceros al carbono, fundiciones de hierro, aceros de baja aleación, aceros inoxidables, y en menor grado aleaciones de aluminio, cobre, níquel y titanio [2]. Los materiales ferrosos deberán cumplir los requerimientos establecidos en la sección 3 del estándar MR0175-92 [3]. Bajo ninguna circunstancia es recomendable el uso de aceros de maquinado libre debido a la fuerte interacción entre el medio y la microestructura del material.

### **1.2.1 Aceros al carbono de baja aleación y microaleados.**

Las tuberías de hidrocarburos requieren aceros al carbono y de baja aleación siempre que no tengan una dureza superior a 22 Rockwell C. Estos aceros deben contener menos del 1% de níquel para incrementar la resistencia a la corrosión galvánica. Si son deformados en frío deberán ser relevados los esfuerzos por medio de tratamiento térmico. El tratamiento de relevado de esfuerzos se aplicará además cuando el material haya sido tratado térmicamente (recocido, normalizado, normalizado y revenido, normalizado-templado-revenido y templado-revenido). Los aceros forjados son aceptables cuando la dureza no sea mayor a 187 Brinell máximo (10 Rockwell C). Las tuberías o componentes tubulares hechos de aceros de baja aleación, correspondientes a la serie 41XX (serie al cromo, molibdeno y sus modificaciones) son aceptables hasta con una dureza máxima de 26 RC, siempre que sean templados y revenidos. Se recomienda un especial cuidado en la composición química y el tratamiento térmico cuando estos aceros vayan a ser usados en medios ricos en sulfuro de hidrógeno.

Hacia el final de los años 70's había un profundo conocimiento cuantitativo de los procesos en la fase austenítica, incluyendo su aplicación práctica en la fabricación de aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA). Este grupo de aceros surgió en esta década y ha sido capaz de sustituir cerca del 10% de los aceros existentes de baja resistencia. Durante el desarrollo de estos aceros, se han instalado modernos equipos de laminación y se han introducido al mercado nuevos procesos de fundición. Algunos de estos cambios fueron específicamente relacionados

con la fabricación de tuberías y el mercado de tuberías de gran diámetro han proporcionado el mayor impulso para el rápido desarrollo tecnológico. La creciente demanda para transportación de gran capacidad y la aplicación de nuevos grados de acero en medios agresivos en el ártico, en líneas de plataformas y en severas condiciones de servicio en medios amargos, son los principales retos tecnológicos. Necesidades recientes reflejan una creciente demanda por aún mayores resistencias a la corrosión en medios amargos y una tendencia hacia aplicar aceros de más alta resistencia con límites de fluencia de 550 MPa hasta 690 MPa.

Durante las dos últimas décadas la tecnología de laminación controlada de aceros microaleados ha tenido un alto grado de refinación alcanzado por la mayoría de las compañías productoras de acero. Sin embargo, por mucho tiempo se ha reconocido que el uso de laminación controlada involucra dificultades en la producción de molinos y que esta contribuye a la formación de estructuras con texturas bandeadas de ferrita que incrementan el comportamiento anisotrópico de los productos laminados. La intensidad de tal anisotropía se acentúa por la deformación impuesta en la región bifásica de ferrita-austenita. Las nuevas tecnologías de fabricación de aceros proporcionan excelentes medios para la producción masiva de aceros de bajo carbono y bajo nitrógeno que ofrecen nuevas posibilidades para el diseño de nuevas aleaciones: por ejemplo aceros microaleados del tipo, niobio-titanio, niobio-titanio-vanadio y niobio-boro; teniendo relaciones optimizadas de precipitación y refinamiento de grano aún cuando son laminados a alta temperatura. En los 70's Gray [4] investigó los efectos del incremento de la fracción en volumen de partículas precipitadas a altas temperaturas en la fase austenítica, y la optimización de la composición con relación a los contenidos de cromo, boro y molibdeno. Kozasu [5] reportó en 1975 que en un acero con 0.08% de carbono, un contenido de 0.08% de Nb fue suficiente para alcanzar una excelente tenacidad y límite de fluencia.

### **1.2.2. Efecto de los aleantes en los aceros HSLA.**

#### Carbono.

Históricamente el carbono ha sido considerado como el elemento más efectivo en aumentar la resistencia de los aceros. Sin embargo, este resulta negativo en otras propiedades como son: tenacidad, ductilidad y soldabilidad por mencionar algunas. Comparado con otros medios de reforzamiento este es considerado el menos deseable, un hecho que es claramente observado en la disminución de la tenacidad a medida que aumenta el contenido de carbono. Además de incidir directamente sobre la temperatura de transición frágil-dúctil, como se observa en la Figura 1.1, la reducción en el contenido de carbono produce un incremento en la ductilidad, así como

incrementar la soldabilidad. La influencia de la composición sobre la soldabilidad es usualmente descrita de manera cuantitativa en términos del carbono equivalente (C.E.) la Tabla 1 muestra algunas de las relaciones reportadas por diversos investigadores. Todas las relaciones revelan que una reducción en el contenido de carbono resulta en un incremento de la soldabilidad. Los otros elementos (excepto el boro el cual no es muy comúnmente usado, y aún cuando se llegara a usar es solo a niveles de ppm's) son por mucho menos perjudiciales.

Los bajos contenidos de carbono también producen beneficios como un incremento en la resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH), aumento de la ductilidad en caliente en la región baja de la austenita, de aceros conteniendo elementos microaleantes. Para evitar la formación de carburos de niobio durante el enderezado de planchones producidos por colada continua en aceros de bajo carbono microaleados con niobio, alcanzando un comportamiento similar a los aceros suaves superando de ese modo posibles problemas con las grietas superficiales. Alternativamente la incidencia de grietas transversales puede ser minimizada utilizando técnicas de enfriamiento suave. Consideraciones económicas así como, características técnicas pueden limitar el uso de contenidos extremadamente bajos de carbono (<0.01%) en aceros de alta resistencia. Por ejemplo, muy bajos contenidos de carbono resultan en fracturas intergranulares en la zona afectada térmicamente de aceros microaleados con niobio expuestos a medios corrosivos conteniendo H<sub>2</sub>S [6]. El mecanismo exacto no ha sido determinado pero está implicado el hidrógeno (libre intersticialmente) en el debilitamiento de las fronteras de grano. Como resultado de estas consideraciones un contenido de carbono de alrededor de 0.03 % parece ser el óptimo.



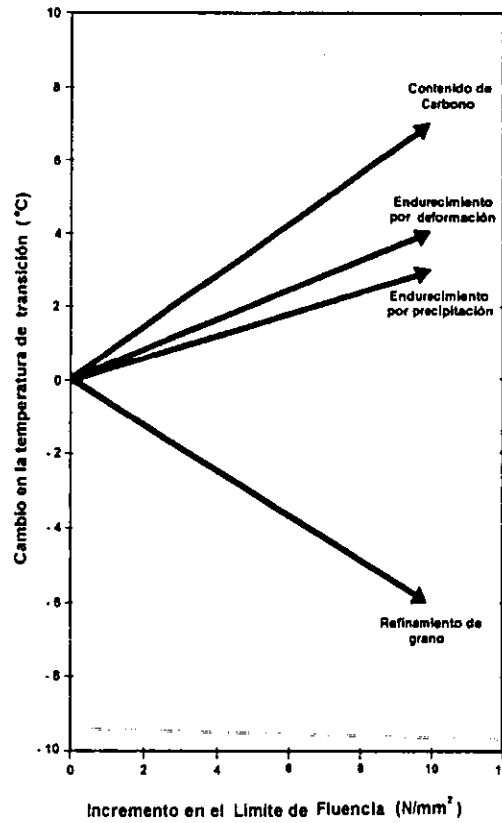


Figura 1.1 Efecto de los diferentes mecanismos de endurecimiento sobre la temperatura de transición (frágil-dúctil) [6].

Tabla 1. Relaciones para determinar el Carbono Equivalente [7].

|              |  |
|--------------|--|
| IIW          | $CE = C + Mn/6 + (Cr+Mo+V)/5 + (Cu+Ni)/15$                         |
| Ito y Bessyo | $PCM = C + Si/30 + (Mn+Cu+Cr)/20 + Ni/60 + Mo/15 + V/10 + 5B$      |
| Mannesmann   | $CE_{PLS} = C + Si/25 + (Mn+Cu)/16 + Cr/20 + Ni/60 + Mo/40 + V/10$ |

CE= Carbono equivalente

PCM= Parámetro de agrietamiento.

PLS= Tuberías de acero.

Nitrógeno.

Ha quedado bien establecido que el nitrógeno libre  $N_f$ , esto es, el nitrógeno que no está combinado en la forma de nitruros, es extremadamente perjudicial a la tenacidad del acero de acuerdo a la siguiente relación: (TTAF = Temperatura de Transición de Apariencia Frágil)

$$TTAF = k + 700 (\%N_f)^{1/2}.$$

Por ejemplo de acuerdo a esta relación un contenido de 0.005 % de nitrógeno libre afecta a la temperatura de transición por cerca de 50°C. Desde los procesos de laminación en caliente, laminación controlada o cualquier otro proceso termomecánico, debe especificarse un bajo contenido de nitrógeno libre en el planchón de origen. Un contenido total de nitrógeno bajo es aún más importante en las zonas afectadas térmicamente y en el metal de aporte de soldaduras donde los ciclos térmicos producen una alta relación de nitrógeno libre a total. Para mantener el contenido de nitrógeno bajo es usual inducir su combinación con elementos que forman nitruros estables a altas temperaturas.

### Titanio

El titanio es un elemento con una alta afinidad por el nitrógeno con el cual forma nitruros estables a altas temperaturas. Además de su efecto positivo en la reducción del contenido de nitrógeno libre en el acero, los precipitados de TiN resultantes tienen una influencia adicional, en la energía de impacto y la curva de formación de fractura en función de la temperatura. En las zonas afectadas por el calor los granos son refinados por la adición de pequeñas cantidades de titanio. Aún a picos muy altos de temperatura las partículas de nitruro de titanio no son disueltas y sirven para controlar el crecimiento de la austenita. El titanio sirve para dar un tratamiento estándar para el control del tamaño de grano en zonas afectadas térmicamente por soldadura en la producción de estructuras de aceros soldables. Típicamente el beneficio resultante en la temperatura de transición de la zona afectada por el calor es de 60°C. Se ha demostrado que las partículas más efectivas de TiN son de tamaño fino y distribución uniforme, las cuales son producidas por una baja temperatura de formación de precipitados. Los bajos contenidos de nitrógeno y titanio disminuyen la temperatura de formación del TiN. Basados en el anterior razonamiento el bajo contenido de nitrógeno es combinado con una adición específica de titanio cercana a la relación estequiométrica, por ejemplo:

$$\% \text{ Ti} = 3.42 \times \% \text{ N}$$

Con adiciones mayores a la estequiometría la tenacidad de ambas (la placa y la zona afectada por el calor) es afectada fuertemente. Por lo tanto, aún niveles intermedios de titanio

pueden ser perjudiciales.

### Niobio

Cuando se tiene un bajo contenido de carbono, la mayor parte de niobio estará en solución sólida. Si el nitrógeno disponible está combinado con el titanio, mayores cantidades de niobio pueden ser disueltas a la temperatura del líquido. La solubilidad de los carburos de niobio (NbC) es mayor que la de los carbonitruros de niobio (Nb(C,N)). Por ejemplo en la Figura 1.2 la solubilidad relativa del niobio a 1150°C, de un acero de tubería tradicional con cerca de 0.10% de carbono y sin titanio, es cercana al 0.03% Nb. Si el contenido de carbono es 0.03% y todo el nitrógeno es fijado por el titanio, es posible alcanzar hasta un 0.10% de niobio disuelto. Hay algunos argumentos más, relacionados al mayor contenido de niobio.

a). El proceso de laminación termomecánica es el único mecanismo para mejorar la resistencia y la tenacidad al mismo tiempo y está basado en el refinamiento de grano. Este proceso tiene la ventaja de que parte del proceso de laminación es llevado a cabo en un rango de temperaturas donde la austenita no recrystaliza durante la deformación. La austenita sin deformar proporciona una mayor cantidad de núcleos para la transformación  $\gamma \Rightarrow \alpha$  la cual nuclea preferentemente en las fronteras de grano de la austenita y las bandas de deformación. El más efectivo elemento en retardar la recuperación y la recrystalización de la austenita es el niobio. Por ejemplo en condiciones prácticas de laminación, la temperatura de arresto de la recrystalización en un acero conteniendo 0.10% de niobio llega hasta cerca de 1050°C. Este mayor retardo facilita el adecuado acondicionamiento de la austenita a altas temperaturas de laminación resultando en un proceso más económico. Además, el control de la temperatura final de laminación sumado a un enfriamiento acelerado hasta temperaturas de entre 500 y 600 °C permite alcanzar niveles de resistencia de 70 ksi sin incrementar sustancialmente el contenido de carbono. Sin embargo, para alcanzar por este procedimiento resistencias de 80 ksi ó superiores es necesario incrementar el contenido de manganeso, lo cual no garantiza una buena resistencia al agrietamiento en medios amargos. En la Figura 1.3 se presenta el incremento en el límite de fluencia como resultado del enfriamiento acelerado. Este tratamiento se relaciona con la obtención de una microestructura básicamente compuesta de ferrita y bainita, como se observa en la Figura 1.4. Donde se presenta esquemáticamente el proceso de laminación controlada y de enfriamiento acelerado para obtener microestructuras menos susceptibles al AIH.

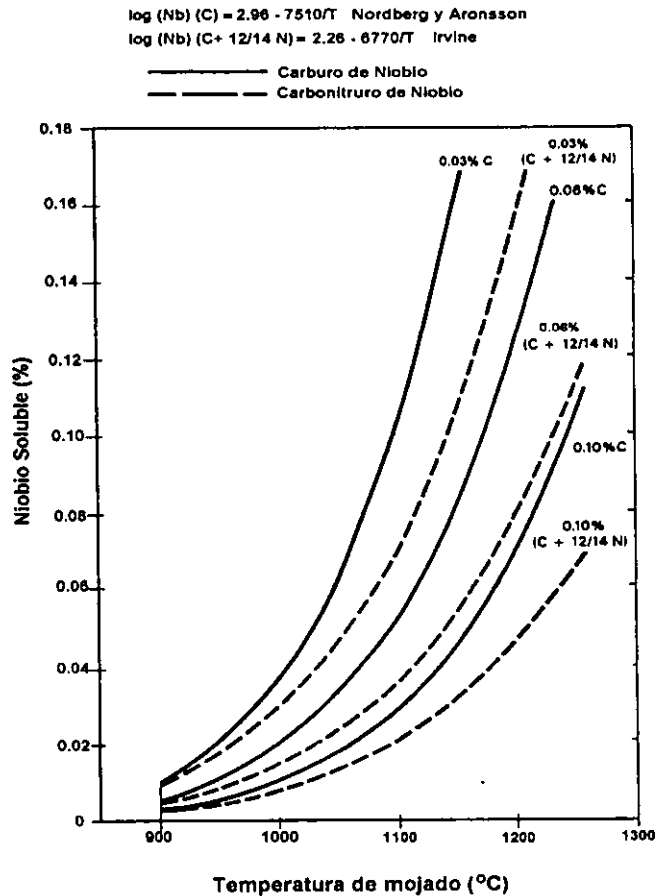


Figura 1.2 Solubilidades del NbC y del Nb(C,N) en aceros de bajo carbono [7].

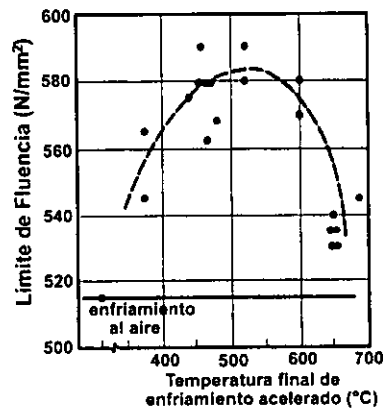


Figura 1.3 Influencia del enfriamiento acelerado sobre el límite de fluencia.

b). A pesar del bajo contenido de carbono y la alta temperatura final de laminación, el mayor efecto sobre el resultado final de la laminación lo constituye el contenido de niobio en solución.

Durante el procesado de la austenita los carburos de niobio inducidos por deformación se forman con una fracción en volumen cercana al producto de solubilidad al equilibrio a esa temperatura. El niobio restante en solución sólida en la austenita tiene un efecto doble:

1). Tomando en cuenta el mayor diámetro atómico del niobio en solución sólida (aproximadamente 15.2% mayor que el hierro) es uno de los elementos más efectivos en retardar la transformación de  $\gamma \Rightarrow \alpha$  (mejorando la resistencia). En aceros de bajo carbono, el resultado de ambos productos es un grano de ferrita poligonal más fino y una mayor fracción en volumen de productos de transformación bainítica. Los constituyentes bainíticos en aceros de bajo carbono son frecuentemente llamados ferrita acicular donde ningún carburo o islas de martensita son formados dentro de la bainita. De esta transformación algunas islas de martensita se pueden formar, pero la tenacidad no es perjudicada dado que estas no son tan frágiles a bajos contenidos de carbono [8]. La mejora en el refinamiento de grano de la ferrita, combinado con un grano mucho más fino de bainita tenaz con una alta densidad de dislocaciones, produce un mayor incremento en la relación resistencia/tenacidad.

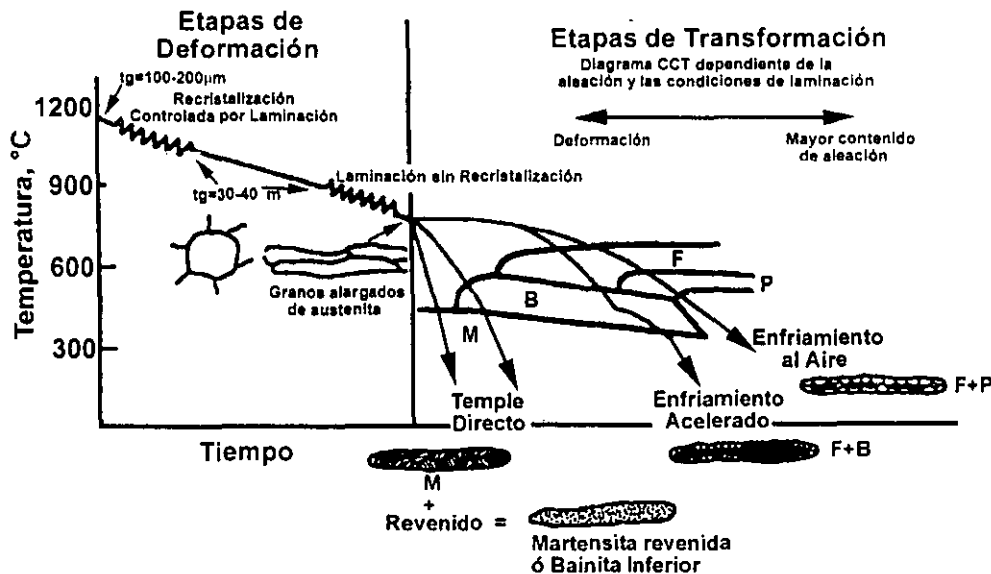


Figura 1.4 Representación esquemática de la laminación controlada y el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la microestructura.

2). El niobio en solución, a la vez que modifica la transformación  $\gamma \Rightarrow \alpha$ , forma interfases de precipitados de NbC. Estos precipitados son muy finos (cerca de 2 nm) y proporcionan un aumento en la resistencia por endurecimiento por dispersión. En este sentido, debemos

mencionar que comparado con otras partículas el NbC, es más efectivo como endurecedor debido a su mayor parámetro de red cuando se compara con otras especies de precipitados (NbC=0.447 nm; TiC=0.433 nm; VN=0.415 nm). Por lo tanto, el carburo de niobio produce mayores esfuerzos en los alrededores de la matriz ferrítica. Los primeros resultados para aceros microaleados para tuberías demuestran este beneficio (Figura 1.5). Un incremento en el límite de fluencia de cerca de 50 N/mm<sup>2</sup> ha sido alcanzado disminuyendo el contenido de carbono, maximizando la precipitación y endureciendo por aproximación a la composición estequiométrica del lado rico en carbono.

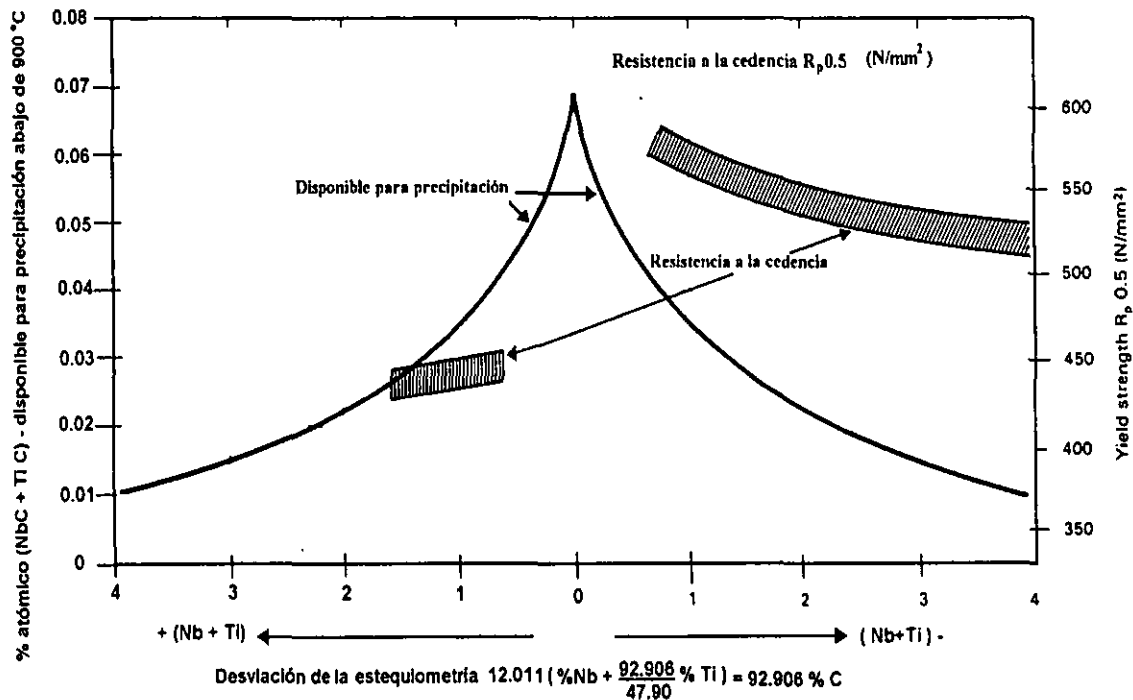


Figura 1.5 Correlación entre la estequiometría, fracción volumen disponible de soluto para precipitación y límite de fluencia [9].

### Vanadio

Tuberías típicas de grados X-70 de principios de los 80's utilizaban cerca de 0.10% de carbono con vanadio adicionado (entre 0.005 y 0.25%) para alcanzar los niveles de resistencia requeridos vía endurecimiento por precipitación. Originalmente el mecanismo predominante de

endurecimiento en estos aceros involucraba la precipitación de nitruro de vanadio en la ferrita. En los aceros actuales el nitrógeno se combina con el titanio a altas temperaturas y entonces el niobio puede jugar el papel predominante en el endurecimiento por precipitación. El beneficio potencial del vanadio en el procesado a alta temperatura puede ser considerado como mínimo y en algunos casos no es conveniente desde un punto de económico, se agrega para mantener la cantidad total de microaleantes en un equivalente, quizás en niveles máximos de 0.08-0.1%.

### Azufre

La tecnología estándar de aceración, produce aceros con bajos contenidos de azufre de alrededor de 0.005 hasta 0.010%; y aún menores. Es común el bajo contenido, se usa para garantizar la deformación en tensión requerida y soportar altas energías de impacto las cuales son necesarias para resistir la propagación de una fractura dúctil en tuberías de gas. Las fuentes recientes de gas natural y petróleo, frecuentemente nos imponen requerimientos adicionales sobre las tuberías de acero; por ejemplo mejorar la resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno. Las grietas inducidas por hidrógeno son causadas por la re-combinación de hidrógeno atómico (formado sobre la superficie de las tuberías que transportan gases amargos) en inclusiones y algunas fases secundarias resultando en un incremento localizado de presión. Las grietas se forman y unen en patrones escalonados. Por lo tanto, tales aceros requieren mucho menores contenidos de azufre para prevenir el agrietamiento escalonado. Además, el control de la forma de las inclusiones de sulfuros de manganeso se realiza con calcio, ya que este previene la formación de inclusiones alargadas de MnS. Hay un rango de contenidos óptimo para el azufre y el oxígeno en los aceros para garantizar un material libre de grietas como se muestra en la Figura 1.6. Tomando en cuenta estos datos, se puede especificar un contenido máximo de 10 ppm de azufre y un residual adecuado de calcio de 30 ppm.

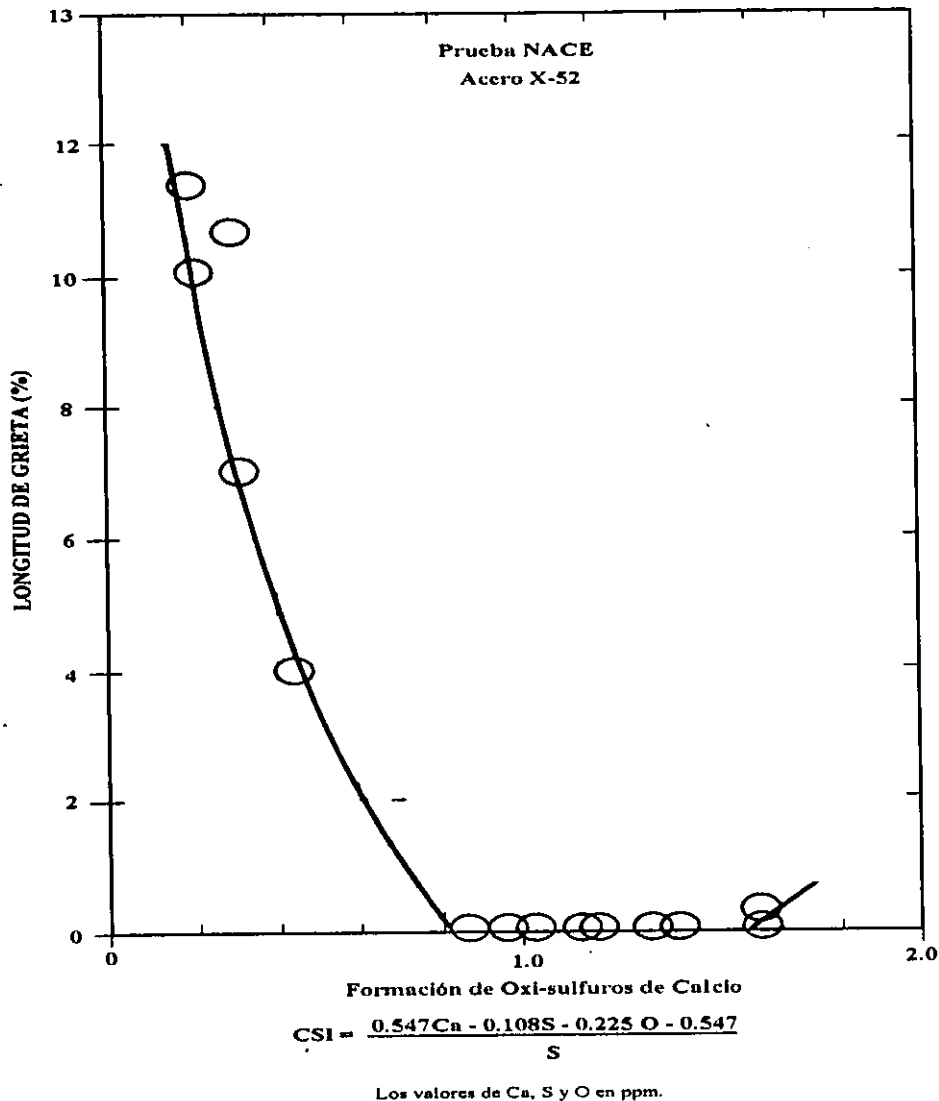


Figura 1.6 Control optimizado de la forma de las inclusiones como una función de la formación de oxi-sulfuros de calcio [10].

### Elementos reforzadores por solución sólida

El incremento en las propiedades de grados de aceros soldables inicia con la sustitución del carbono por manganeso [11]. Una alta relación de manganeso/carbono proporciona una mayor tenacidad con la misma resistencia. Dando por resultado que el manganeso es el elemento más usado en el reforzamiento de los aceros HSLA. En un acero con un nivel de carbono de 0.03%, un contenido de 2.0% de manganeso es necesario para alcanzar razonablemente el nivel requerido de resistencia a la cedencia. Sin embargo, donde se involucra la resistencia al



Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (AIH), es considerado prudente limitar el contenido de manganeso a un 1.2% como se observa en la Figura 1.7.

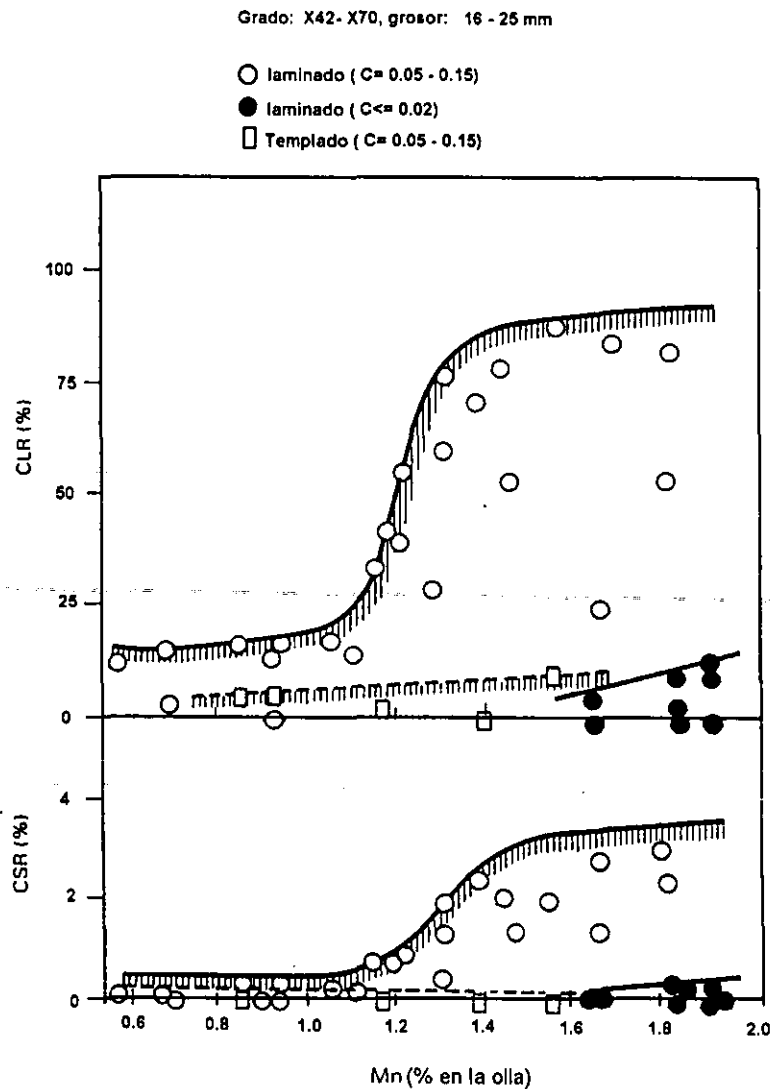


Figura 1.7 Efecto del contenido de Mn sobre la susceptibilidad al AIH [12].

A contenidos mayores de 1.2% de manganeso, se producen fases duras en la microestructura, principalmente formando bandas de segregación centrales, las cuales incrementan el enlazamiento de grietas producidas por el hidrógeno [13]. Sin embargo, con niveles debajo del 0.02% de carbono, pueden tolerarse contenidos de manganeso mucho mayores. Otros elementos endurecedores por solución sólida deben ser considerados para garantizar la resistencia requerida. Bajo condiciones moderadamente ácidas por exposición al  $H_2S$ , el cobre (contenidos máximos de 0.3% en peso) es un elemento muy efectivo en la

prevención para la formación de hidrógeno debido a que forma una película protectora, además de ser un efectivo endurecedor por solución sólida. También en pruebas en medios de pH bajo ( $\text{pH} < 4$ ) se ha encontrado [13] que elementos tales como el níquel y el cromo (Figura 1.8) tienen efectos positivos sobre la velocidad de corrosión y por lo tanto sobre la absorción de hidrógeno.

La formación de fases duras es promovida por la segregación en la región central de las placas, esta segregación puede ser reducida disminuyendo el contenido de carbono. Sin embargo, debe reconocerse que el fósforo es uno de los más severos segregantes en el acero. Esta segregación es también fuertemente influida por la composición total del acero y es acentuada por altos contenidos de carbono y manganeso [14].

### Inclusiones No Metálicas

Las inclusiones son partículas de material extraño en la matriz metálica, estas partículas son usualmente compuestos, tales como óxidos, sulfuros, silicatos o aluminio-silicatos, pero puede ser cualquier sustancia extraña y esencialmente insoluble en la matriz. Estas son formadas en distintas etapas, fusión, desoxidación, operaciones de transferencia del metal líquido, procedimiento de aleación, solidificación y aún durante el enfriamiento [15].

Las inclusiones son el producto de la reacción del oxígeno, el azufre y el nitrógeno con los elementos del acero principalmente con los desoxidantes agregados. Según su origen pueden ser endógenas y exógenas, a su vez las endógenas se dividen en primarias y secundarias. Las primarias son aquellas formadas en el metal líquido después de agregar los desoxidantes, entre los desoxidantes más usados están el Mn, Si, Al y algunas tierras raras. Las secundarias se forman por la disminución de la solubilidad del metal líquido [16].

Las inclusiones exógenas pueden ser procedentes de materiales que entran en contacto con el acero líquido (atrapamiento de escorias, atrapamiento de refractarios erosionados) aunque en general son del orden del 10% del total de las inclusiones presentes.

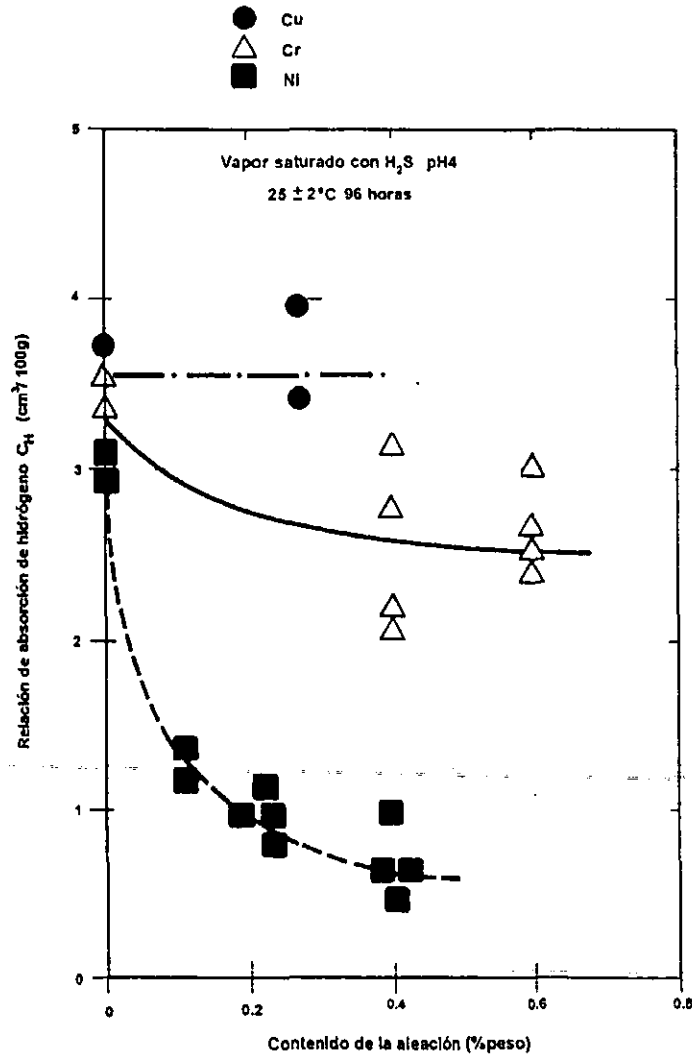


Figura 1.8 Influencia de los elementos de aleación sobre la razón de absorción de hidrógeno [14].

Estas son capaces de originar fallas (agrietamientos) en un material o provocar que la vida útil de las herramientas con que son trabajados se acorte, también pueden ser causantes de una disminución en las propiedades mecánicas [17], baja resistencia a la corrosión y a la fragilización. Las inclusiones no metálicas, excepto las de sulfuro de manganeso generalmente no son afectadas por la homogeneización y por lo tanto permanecen sin cambio durante la transformación de fases, reteniendo su posición original y morfología.

Existen diversas asociaciones e institutos que norman las características de las tuberías, tales como la ASTM, AISI, API entre las más referidas. En el caso de los perfiles tubulares para el campo petrolero y líneas de transmisión, están cubiertas por las especificaciones API (American Petroleum Institute). La tubería para transmisión de gas o productos de petróleo

pueden ser soldados o sin soldar, son producidos en una amplia variedad de tamaños y dimensiones con bordes biselados, roscados, expandidos, etc. Este tipo de tuberías son normados por los estándares API 5L, 5LS, 5LU y 5LX. Buscando mantener un contenido de carbono bajo para mejorar la soldabilidad [18]. Con respecto a los perfiles tubulares en el campo petrolero son divididos en tuberías para perforación, retención y conducción, de acuerdo a las especificaciones normadas API 5A, 5AC y 5AX.

Tabla 2. Especificaciones API para tuberías utilizadas en la transmisión de gas natural y crudo.

| Especificación API | Descripción  |
|--------------------|--|
| 2B                 | Tubo de placa soldada para la construcción de plataformas de perforación.  |
| 5 <sup>a</sup>     | Tubo de acero soldado o sin soldar para perforación, protección o conducción de pozos de gas o petróleo.   |
| 5AC                | Tubos de acero soldado o sin soldar con un rango de resistencia a la cedencia restringido para protección o conducción en pozos de gas o petróleo.   |
| 5AX                | Tubos de acero sin soldar de alta resistencia para la perforación, protección o conducción en pozos de gas y petróleo.   |
| 5L                 | Tuberías de acero soldado o sin soldar para la transmisión de gas o petróleo.  |
| 5LS                | Tuberías de acero soldado en espiral para la transmisión de gas o petróleo.  |
| 5LU                | Tuberías de acero soldado o sin soldar de ultra-alta resistencia (> 100 ksi) para la transmisión de petróleo o gas.  |
| 5LX                | Tuberías de acero soldado o sin soldar de alta resistencia (60 - 100 ksi) para la transmisión de gas o petróleo [19]. Las especificaciones establecidas por el API se presentan en la Tabla 2, para el caso especial de tuberías para la transmisión de gas natural y crudo. |

Tabla 3. Especificaciones API de acuerdo al proceso de manufactura.

| ESPECIFICACION | PROCESO DE MANUFACTURA         | GRADO                  |
|----------------|--------------------------------|------------------------|
| 5L             | Soldadura eléctrica            | A25, Clase I y II, A,B |
|                | Soldadura a tope               | A25, Clase I y II      |
|                | Soldadura por arco sumergido   | A y B                  |
|                | Sin costura                    | A25, Clase I y II, A,B |
| 5LS            | Soldadura en espiral           | A, B, X42, X46, X52    |
| 5LU            | Soldada o sin costura          |                        |
| 5LX            | Soldada                        | X42                    |
|                | Soldada, expandida en frío     | X46 y X52              |
|                | Soldada, no expandida          | X46 y X52              |
| 5LX            | Sin costura                    | X42                    |
|                | Sin costura, expandida en frío | X46 y X52              |
|                | Sin costura, no expandida      | X46 y X52              |

### 1.3 PROCESOS DE FABRICACION DE TUBERIAS

Se han desarrollado un gran número de investigaciones con el objetivo de diseñar aceros y procedimientos de laminación que generen materiales con una mayor resistencia mecánica, así como, una mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo, todos estos esfuerzos serían inútiles si el proceso final de conformado de un tubo no se realiza dentro de las normas establecidas y no se considera el tipo de fluido que será transportado. A continuación se describen de manera general los procesos más importantes para la producción de un tubo. Existen dos procesos principales de fabricación de tuberías, por deformación sucesiva de una placa metálica y posteriormente unida por medio de algún proceso de soldadura. Y por perforado de barras cilíndricas con mandriles (extrusión), obteniendo así tuberías con y sin costura. Las diferentes variables que afectan el proceso de soldadura, serán discutidas con mayor detalle en el Capítulo VI.

## Tubos sin Costura

### Extruidos:

El proceso se inicia partiendo de un lingote caliente contenido en un recipiente, se aplica presión sobre la matriz que contiene el mandril, perforando el lingote y colocándose entre la abertura del dado, el vástago de la prensa avanza produciendo que el material fluya en el hueco existente entre la abertura del dado y el mandril, los cuales determinan los diámetros exterior e interior respectivamente, como se muestra en el diagrama de la Figura 1.9. Dependiendo de cual es el elemento que aplica la carga se tiene la extrusión directa cuando el lingote aplica la carga, e indirecta cuando el mandril aplica la carga [16].

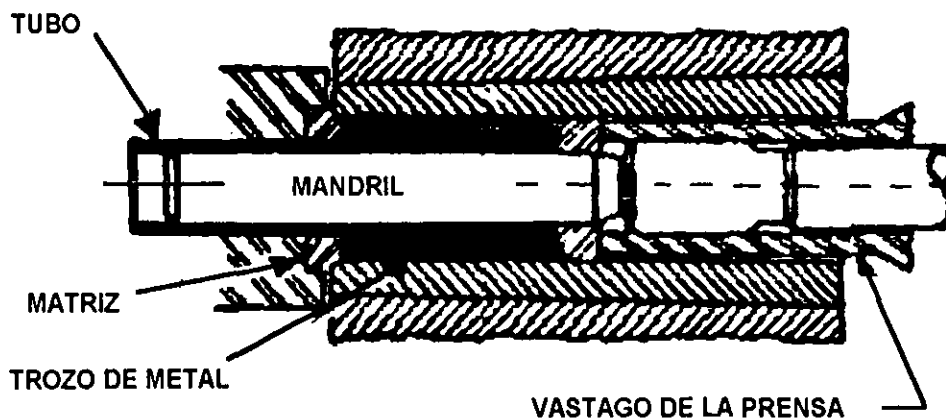


Figura 1.9. Diagrama del proceso de extrusión de un tubo.

### Penetrado:

En este procedimiento la barra sólida primero es punzonada en el centro, para después llevarla hasta la temperatura de forja correspondiente. Acto seguido se hace pasar la barra cilíndrica entre los rodillos de forma cónica que girando en la misma dirección le imparten un movimiento de rotación y avance axial, Figura 1.10. El prensado y pandeo alternado le producen un conducto en el centro cuyo tamaño y forma es controlado por el mandril perforador. Mediante este proceso se generan tubos de pared gruesa, los cuales posteriormente serán llevados por laminación hasta los espesores y diámetros requeridos [15].

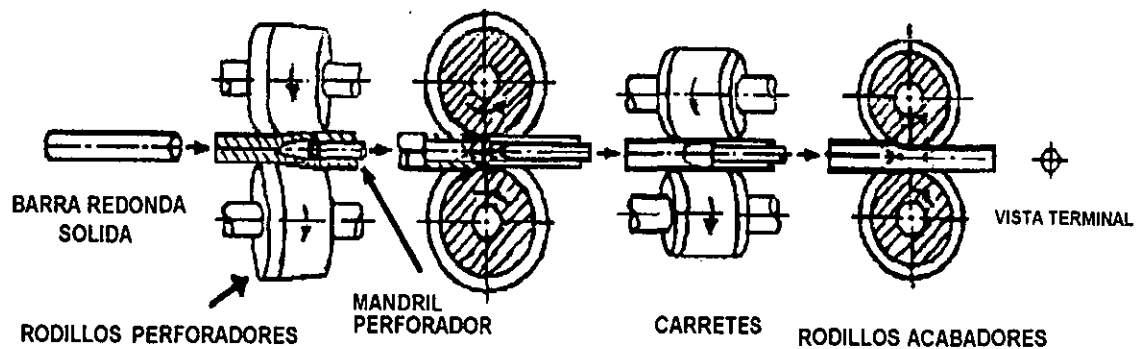


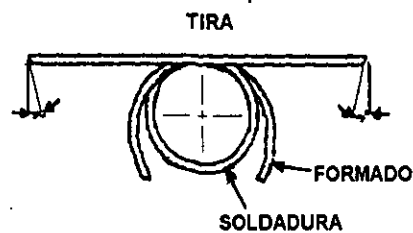
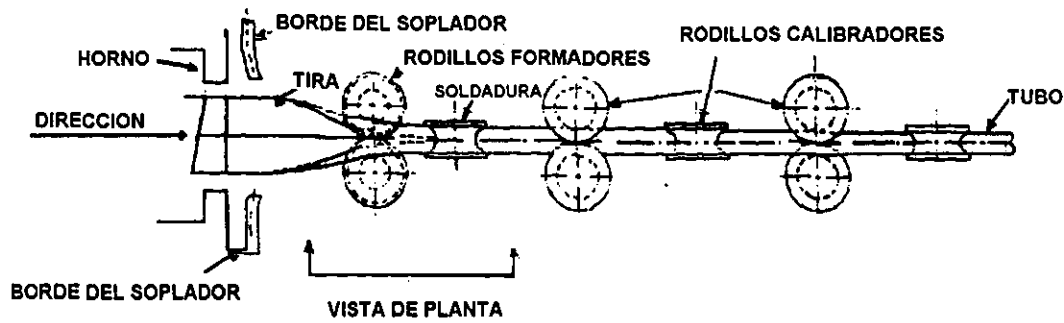
Figura 1.10. Secuencia de elaboración de un tubo por penetrado.

### Tubos con Costura

Este es uno de los procesos que para la industria petrolera y específicamente para la conducción de gas natural y crudo ha sido casi completamente suprimido. Sin embargo, debido a su extenso uso las clasificaremos de acuerdo al procedimiento de soldadura por medio del cual se realiza la unión (costura).

#### Soldadura a tope:

Partiendo de placas o láminas dependiendo del calibre del tubo que se desea, cortadas a un ancho predeterminado por el diámetro externo, con las aristas biseladas. El material se calienta hasta la temperatura de laminación, se hace pasar por una serie de rodillos donde las aristas se acomodan y el material adquiere la forma circular, debido a la presión entre las aristas y la temperatura, las aristas quedan fuertemente soldadas, como se observa en la Figura 1.11. Posteriormente el tubo es conducido entre una serie de rodillos calibradores y de acabado, los cuales regulan el diámetro externo, con este procedimiento es posible producir tubos con diámetros mayores a 75 mm.



TIRA EN VARIAS ETAPAS DE LA FORMACION DE UN TUBO

Figura 1.11 Esquema de la producción de tubos soldados a tope.

Soldadura por resistencia eléctrica:

El proceso parte de una placa o lámina de acero, logrando la forma circular por el paso de esta a través de un grupo continuo de rodillos formadores, Figura 1.12. Una vez que se ha alcanzado la forma cilíndrica, el tubo es conducido a la unidad de soldadura, la cual consta de dos rodillos a los cuales es suministrada la corriente eléctrica necesaria para generar el calor, llevando al material localmente hasta la temperatura de fusión. Finalmente el tubo se hace pasar por rodillos calibradores y de acabado que retiran el producto sobrante de la soldadura. Mediante este procedimiento es posible producir tubos de hasta 400 mm de diámetro con espesores aún mayores de 12 mm.



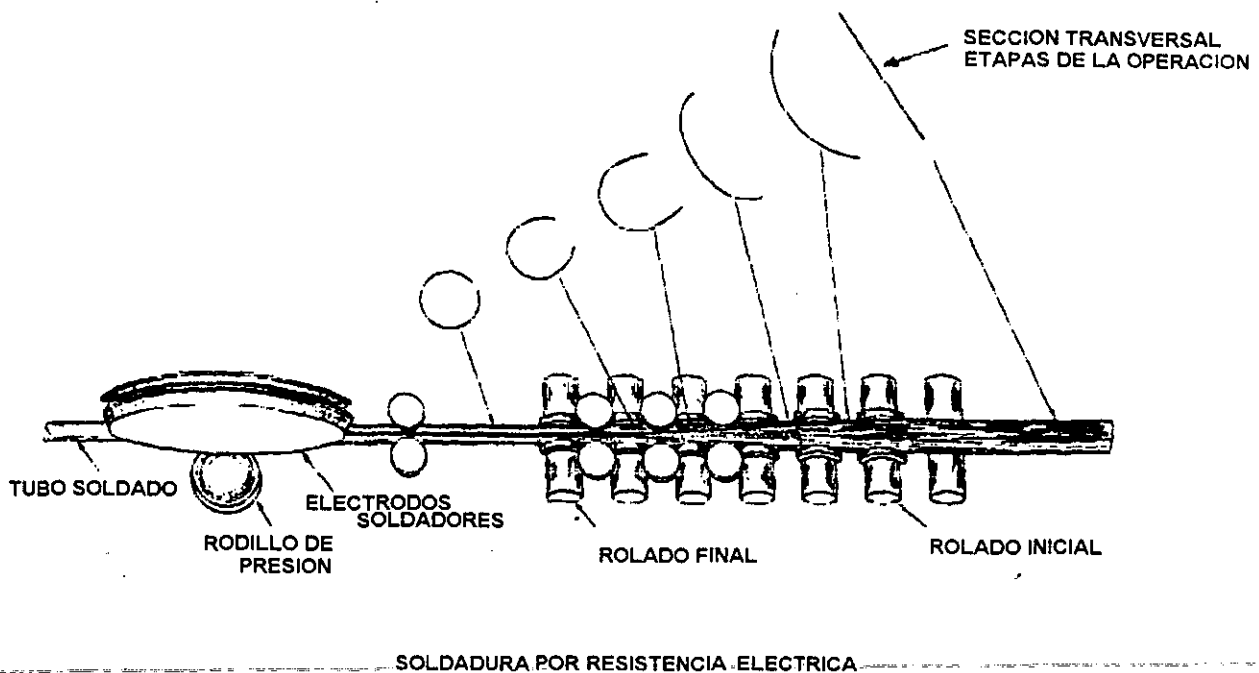


Figura 1.12 Proceso de soldadura por resistencia eléctrica para producir tubos.

Soldadura por doble arco sumergido:

Este es un método especial de soldadura de arco protegido, en este proceso, la plancha primero es prensada sucesivamente hasta alcanzar la forma cilíndrica, ya con esta forma se traslada a la unidad soldadora donde se realiza el proceso de unión. La soldadura se realiza con dos electrodos y un fundente granular, se establece un arco entre los dos electrodos suministrando un aporte que es depositado en la ranura. La soldadura se realiza en dos pasos desde el interior y el exterior. Con este proceso es posible producir tubos con diámetros y espesores mayores a los logrados con los procesos de soldadura descritos anteriormente, la única limitante es establecida por la capacidad del equipo de conformado [15].

## 1.4 MECANICA DE LA FRACTURA.

Los experimentos desarrollados por Leonardo Da Vinci hace algunos siglos, proporcionaron algunos indicios de las causas de la fractura. Midió la resistencia de alambres de hierro y encontró que la resistencia variaba inversamente con la longitud del alambre. Estos resultados indicaban que los defectos en el material controlaban la resistencia; esto es, un alambre largo corresponde a un volumen de muestra mayor y la probabilidad de muestrear una región con defectos es mayor. Estos resultados solo fueron cualitativos. Sin embargo, una conexión cuantitativa entre esfuerzo de fractura y tamaño del defecto la proporciona el trabajo de Griffith, el cual fue publicado en 1920 [20]. Aplico un análisis de esfuerzos de un hoyo elíptico (trabajo desarrollado extensamente por Inglis [21] siete años después) a la propagación inestable de una grieta. Griffith utilizó la primera ley de la termodinámica para formular su teoría de fractura basado en un simple balance de energía. De acuerdo con esta teoría, un defecto se convierte en inestable, y entonces ocurre la fractura, cuando la energía de deformación cambia como resultado de un incremento en la razón de crecimiento de la grieta es suficiente para superar la energía superficial del material. El modelo de Griffith predice correctamente las relaciones entre resistencia y tamaño de un defecto en muestras de vidrio. Sin embargo, los esfuerzos para aplicar el modelo de Griffith a los metales no han tenido éxito. Puesto que este modelo asume que el trabajo de fractura viene exclusivamente de la energía superficial del material, la aproximación de Griffith solamente se aplica a sólidos idealmente frágiles. La modificación del modelo de Griffith que lo hizo aplicable a los metales se propuso hasta 1948. La mecánica de la fractura de ser una curiosidad-científica se convirtió en una disciplina ingenieril, primero por la falla de los buques Liberty durante la segunda guerra mundial [22]. En los primeros días de la guerra, los Estados Unidos suministraban barcos y aviones a la Gran Bretaña bajo el acto de prestamo-arrendamiento. Las grandes necesidades Británicas eran de barcos de carga para transportar suministros. La marina Alemana hundía barcos de carga tres veces más rápido de lo que los ingleses podían reponerlos con los procedimientos de construcción existentes hasta ese entonces.

Los Estados Unidos desarrollaron un revolucionario procedimiento para construir barcos más rápidamente. Estos nuevos barcos, los cuales fueron conocidos como los barcos Liberty, tenían un casco todo soldado, a diferencia del tradicional diseño riveteado. El programa de los barcos Liberty fue un suceso muy sonado, hasta que un día en 1943, cuando uno de los tanques se rompió completamente en dos mientras navegaba entre Siberia y Alaska. Fracturas

subsecuentes ocurrieron en otros barcos Liberty. De los aproximadamente 2700 barcos construidos durante la segunda guerra mundial, casi 400 presentaron fracturas, de los cuales 90 fueron considerados con serios daños. En 20 barcos la falla fue esencialmente total, y cerca de la mitad de estos se partieron completamente en dos.

Las causas que provocaron las fallas de estos barcos fueron tres principalmente. 1) Las soldaduras, que fueron producidas por una mano de obra poco calificada, contenían una gran cantidad de defectos y grietas. 2) Muchas de las fracturas iniciaron sobre la cubierta en esquinas de escotillas cuadradas, donde había una concentración de esfuerzos localizada. 3) El acero utilizado en la construcción de los barcos tenía una tenacidad muy baja. El acero en cuestión había sido diseñado para construir los barcos riveteados porque la fractura no podía propagarse a través de juntas riveteadas. Una estructura soldada, sin embargo, es considerada como una estructura de metal continua; las grietas propagándose en los barcos no encontraban barreras capaces de detenerlas, y algunas veces eran capaces de atravesar el casco entero.

El grupo de investigación en mecánica de la fractura encabezado por G.R. Irwin, después de estudiar detenidamente los trabajos de Inglis y Griffith, concluyeron que las herramientas básicas necesarias para analizar la mecánica de la fractura estaban disponibles. La primera contribución mayor de Irwin fue el aplicar la aproximación de Griffith a metales incluyendo la energía disipada por el flujo plástico [23]. Orowan de manera independiente propuso una modificación similar a la teoría de Griffith [24]. Durante este mismo periodo, Mott [25] extendió la teoría de Griffith a una grieta propagándose rápidamente. En 1956, Irwin [26] desarrollo el concepto de velocidad de disipación de energía, el cual esta relacionado a la teoría de Griffith pero de una forma que es más útil en la solución de problemas ingenieriles. Westergaard [27] en 1938 publicó una nueva técnica semi-inversa desarrollada por el para analizar los esfuerzos y desplazamientos en el frente de una grieta afilada. Irwin [28] utilizó la aproximación de Westergaard para demostrar que los esfuerzos y desplazamientos en el frente de la grieta pueden ser descritos por una simple constante que fue relacionada a la velocidad de relajación de la energía. Este parámetro característico de la punta de la grieta después fue conocido como el factor de intensidad de esfuerzos. En esta misma época Williams [29] aplicó una técnica diferente para derivar las soluciones de la punta de la grieta, obteniendo un resultado esencialmente idéntico al de Irwin.

Un gran número de aplicaciones exitosas de mecánica de la fractura soportaron el nacimiento de este nuevo campo en la comunidad ingenieril. En 1956 Wells [30] usó la mecánica

de la fractura para demostrar que las fallas encontradas en algunos de los aviones Comet resultaban de grietas de fatiga que alcanzaban un tamaño crítico. Estas grietas se iniciaban en las ventanas y eran causadas por un insuficiente refuerzo local, combinado con las esquinas que producían una severa concentración de esfuerzos. Una segunda aplicación de la mecánica de la fractura se dio en 1957 en la General Electric, Winne y Wundt [31] aplicaron la aproximación de Irwin a la falla de los grandes rotores de las turbinas de vapor. Ellos fueron capaces de predecir la conducta de estallamiento de grandes discos extraídos del rotor forjado y aplicaron este conocimiento a la prevención de fracturas en los rotores actuales. Parece que todas las grandes ideas encontraron una dura oposición inicialmente y la mecánica de la fractura no fue la excepción. Sin embargo, la armada de los Estados Unidos y la industria de generación de energía eléctrica fueron el soporte de los primeros trabajos en este campo. En 1960 Paris y sus colaboradores [32] no pudieron encontrar una audiencia receptiva para sus ideas sobre aplicar los principios de la mecánica de la fractura al crecimiento de grietas por fatiga. Sin embargo, Paris y sus colaboradores proporcionaron argumentos teóricos y experimentales convincentes para demostrar sus resultados, pareciera que los ingenieros de diseño aún no estaban listos para abandonar sus convencionalismos en favor de una aproximación más racional al diseño por fatiga. La resistencia a este trabajo fue tan grande que Paris fue incapaz de encontrar una revista que publicara su trabajo [32].

La segunda guerra mundial marcó la frontera entre dos diferentes eras en la historia de la mecánica de la fractura. Sin embargo, existe desacuerdo en como dividir el periodo entre el fin de la guerra y el presente. Una posible frontera histórica ocurre alrededor de 1960, cuando los fundamentos de la mecánica de la fractura elástico-lineal (MFEL) fueron bastante bien establecidos y los investigadores voltearon su atención a la plasticidad en la punta de la grieta. La mecánica de la fractura elástico lineal deja de ser válida cuando una significativa deformación plástica antecede a la falla. Durante un periodo corto de tiempo algunos investigadores (1960-1961) desarrollaron análisis para corregir la cedencia en la punta de la grieta. La corrección de zona plástica al frente de la grieta de Irwin [33] fue una extensión relativamente simple de (MFEL), mientras que Dugdale [34] y Barenblatt [35] cada uno desarrollaron quizás modelos más elaborados basados sobre una limitada franja de material fluyendo en el frente de la grieta. Wells [36] propuso el desplazamiento de las caras de las grietas como un criterio alternativo de fractura cuando una significativa plasticidad precede a la falla. Wells intento aplicar la MFEL a los aceros estructurales de media y baja resistencia, pero estos materiales eran muy dúctiles para aplicar

la formulación elástico lineal de la mecánica de la fractura, pero identificó el movimiento separado de las caras de la grieta debido a la deformación plástica. Esta observación llevó al desarrollo del parámetro conocido como el desplazamiento de la punta de la grieta abriendo (CTOD). En 1968, Rice [37] desarrolló otro parámetro para caracterizar el comportamiento no lineal de un material enfrente de una grieta. Idealizando la deformación plástica como un elástico no lineal, Rice fue capaz de generalizar la razón de energía de relajación a materiales no lineales. Demostró que esta razón de relajación de energía puede ser expresada como una integral lineal, la cual llamó la Integral -J, evaluada a lo largo de un contorno arbitrario alrededor de la grieta. Sin embargo, mientras su trabajo era publicado Rice descubrió que Eshelby [38] había publicado previamente algunas formulaciones hasta entonces llamadas integrales de conservación una de las cuales era equivalente a su Integral -J. No obstante, Eshelby no aplicó sus integrales a problemas de grietas.

El mismo año, Hutchinson [39] y Rice-Rosengren [40] relacionaron la Integral -J al campo de esfuerzos en la punta de la grieta en materiales no lineales. Este análisis demostró que J puede ser vista como un parámetro de intensidad de esfuerzos no lineal también como una razón de liberación de energía. El trabajo de Rice pudo haber permanecido en la oscuridad, a no ser por el esfuerzo en investigación desplegado por el sector de la energía nuclear en los Estados Unidos al principio de los años 70's. La industria nuclear intentó aplicar el estado del arte de la tecnología, incluyendo la mecánica de la fractura al diseño y construcción de plantas nucleares. Sin embargo, la dificultad de aplicar la mecánica de la fractura en esta ocasión fue que muchos de los contenedores nucleares de acero eran muy tenaces para ser caracterizados con MFEL sin recurrir a enormes muestras de laboratorio. En 1971 Begley y Landes [41] decidieron, a pesar del escepticismo de sus colaboradores, caracterizar la tenacidad de fractura de estos aceros con la integral J. Sus experimentos fueron tan exitosos que permitieron la publicación diez años después de un procedimiento estándar para la evaluación de J en los metales [42]. La evaluación de la tenacidad de fractura es solamente un aspecto de la mecánica de la fractura. Para la aplicación de los conceptos de la mecánica de la fractura al diseño, uno debe tener las relaciones matemáticas entre tenacidad, esfuerzo y tamaño del defecto. No obstante, estas relaciones estaban bien establecidas para problemas elástico-lineales, un diseño por análisis de fractura basado en la Integral -J no estuvo disponible hasta que Shih y Hutchinson [43] proporcionaron el marco teórico para esta aproximación 1976. Pocos años después fue publicado un manual [44] del diseño de fractura basado en la metodología de Shih

y Hutchinson.

En Inglaterra el parámetro CTOD fue aplicado ampliamente al análisis de fractura en estructuras soldadas, iniciando al final de los años 60's. Mientras que en los Estados Unidos las investigaciones en fractura estaban dedicadas a la industria nuclear, en Inglaterra la investigación en mecánica de la fractura fue motivada en gran medida por los recursos petroleros del Mar del Norte. En 1971 aplicando algunas de las ideas propuestas por Wells [45], Burdekin y Dawes [46] desarrollaron la curva de diseño del desplazamiento abierto de la punta de grieta, usando una metodología semi-empírica para estructuras soldadas de acero. Shih [47] demostró una relación entre la integral J y el desplazamiento abierto de la punta de grieta, implicando que ambos parámetros eran igualmente válidos para caracterizar la fractura.

Sin embargo, hasta el momento solo se ha planteado el desarrollo de la mecánica de la fractura utilizada para evaluar la fractura de componentes estructurales que fue su primer uso. No obstante, también puede ser usada en la evaluación de los mecanismos de fractura, este último resulta de mayor impacto ya que los resultados obtenidos indican los cambios necesarios en la estructura del material. Un primer paso en la exploración de las relaciones entre la mecánica de la fractura y los mecanismos de fractura es considerar las respuestas a cuestiones básicas que involucran a ambas.

¿Porque estudiar mecánica de la fractura?. Por el efecto de los defectos sobre componentes estructurales. Grandes componentes estructurales pueden contener defectos que se desarrollan durante la fabricación o que inician durante el uso. Estos defectos pueden causar fallas prematuras de los componentes. La mecánica de la fractura proporciona una herramienta cuantitativa para predecir la conducta de estructuras que contienen defectos y como tal proporcionan un enlace entre la conducta del material y la conducta del componente estructural.

¿Porque estudiar los mecanismos de fractura?. Porque estos proporcionan una herramienta para decirnos como falla un material y es una forma racional de interpolar y extrapolar datos: Su estudio proporciona un método para conocer los fundamentos del fenómeno. Mientras que la mecánica de la fractura trata con el que y cuando de la fractura, los mecanismos de fractura tratan con el como y porque de la fractura. El estudio de los mecanismos de fractura relaciona la estructura del material a las propiedades del mismo. Dado que ambas se relacionan con la conducta del material, las propiedades son el enlace entre la mecánica de la fractura y los mecanismos de fractura. En la Figura 1.13 se presenta esquemáticamente esta relación conocida como la conexión estructural, porque el componente estructural esta unido a la

estructura del material. Esta relación ilustra como la mecánica de la fractura es necesaria para dar significado a un estudio de los mecanismos de fractura. Si un estudio de los mecanismos es para mejorar las propiedades del material, las propiedades que tienen que mejorarse deben ser identificadas, estas pueden ser identificadas solamente en términos de como se relacionan estas con el mejoramiento de la conducta del componente estructural. La mecánica de la fractura identifica cuales propiedades pueden ser mejoradas y los parámetros que son importantes, también ayuda a enfocar la atención de los estudios mecanísticos a los lugares más importantes para estudiar el comportamiento; "la punta de la grieta".

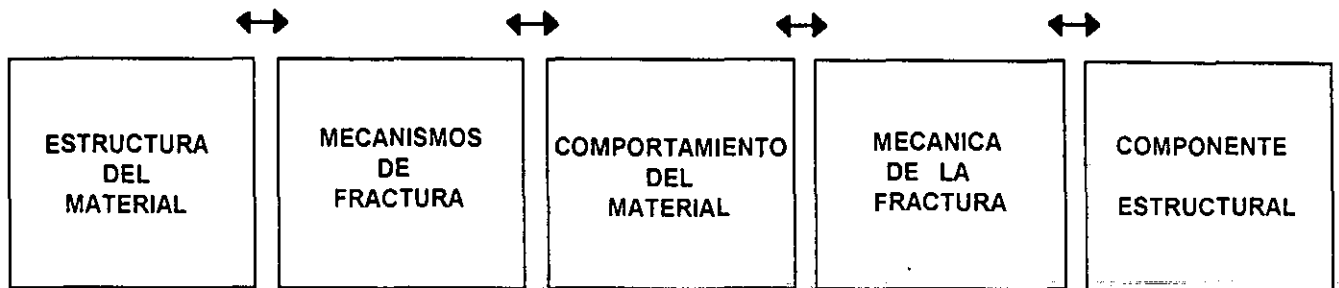
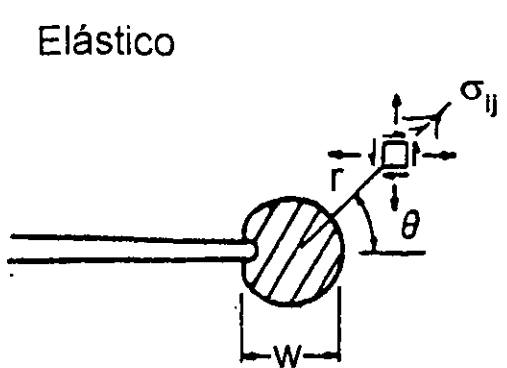


Figura 1.13 Conexión de la estructura con los mecanismos de fractura y la mecánica de la Fractura.

La mecánica de la fractura proporciona una herramienta ingenieril que puede ser usada para determinar cuantitativamente el "papel de un defecto" en una estructura sobre su capacidad de soportar cargas. La primera aplicación usando el principio de un campo elástico lineal único en la punta de una grieta [28], como se muestra en la Figura 1.14. Este campo, el cual tiene una distribución única de esfuerzos y deformaciones, es caracterizado por un parámetro simple,  $K$ , el factor de intensidad de esfuerzos en la punta de la grieta el cual determina la magnitud del campo. Este parámetro proporciona un método para medir propiedades de fractura mediante el comportamiento de una fractura del componente estructural.



$$\sigma_{ij} = \frac{K}{r} \Sigma_{ij}(\theta)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{K}{r} K_{ij}(\theta)$$

si  $w < r \ll$  dimensiones

$$w = \frac{1}{6\pi} \frac{K^2}{\sigma^2}$$

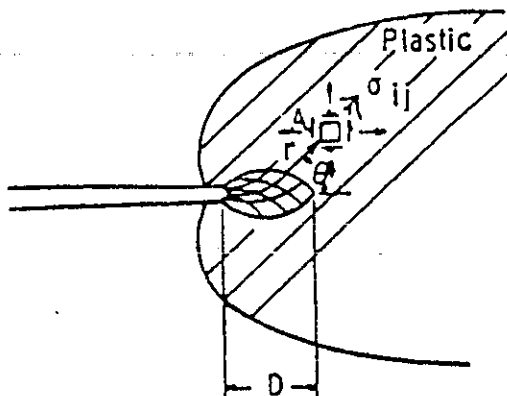
entonces: K es la intensidad del campo elástico alrededor de la punta de la fractura

Figura 1.14 Campo elástico lineal en el frente de una grieta.

Tres áreas se combinan para la evaluación de una fractura: análisis de esfuerzos, caracterización del defecto y datos de las propiedades del material. Todas estas son relacionadas a través del análisis de K. El comportamiento del material que más importa es la fractura, medida como  $K_{IC}$  tenacidad de fractura y crecimiento sub crítico de grietas debido a cargas cíclicas  $da/dN$  vs  $DK$ , debidas a la influencia del medio ambiente y a la combinación de ambos (ambiente-fractura). Por principios de la mecánica de la fractura estas propiedades pueden ser medidas sobre una muestra de laboratorio y aplicar los resultados directamente al componente de la estructura. La consideración más importante en la aplicación de los análisis de K es que ambos el componente estructural y la muestra de prueba son esencialmente elástico-lineales. Si se encuentran esfuerzos y deformaciones plásticas en gran escala, el parámetro K no representa una buena caracterización del campo en la punta de la grieta. Esta limitación restringe el uso de la mecánica de la fractura elástico lineal para caracterizar la tenacidad de fractura a materiales de alta resistencia y baja tenacidad. Sin embargo, estos materiales tienen algunas aplicaciones, un gran número de estructuras utilizan materiales de baja resistencia y alta tenacidad. Para estos las limitaciones de la mecánica de la fractura



elástico-lineal son excedidas, haciendo necesario un método para extender los principios elástico-lineales incluyendo la plasticidad en gran escala. La extensión vino de los trabajos de Hutchinson [39], y Rice [40], quienes desarrollaron un análisis del campo de esfuerzo-deformación plástica en el frente una grieta el cual obtenía una distribución única de esfuerzo y deformación con un parámetro de caracterización simple J, para describir la magnitud de estos esfuerzos y deformaciones. En la Figura 1.15 [48] se presentan de manera esquemática las consideraciones que llevan a establecer el campo de deformación plástica en la punta de una grieta. El parámetro J viene del patrón independiente integral J desarrollado por Rice [37]. Puede ser usado para caracterizar la tenacidad de fractura y el crecimiento sub crítico de grieta para casos donde se presenta plasticidad en gran escala, de una forma análoga al uso de K para casos elástico-lineales.



$$\sigma_{ij} = \sigma_0 \left( \frac{J}{r \sigma_0 \varepsilon_0} \right)^{\frac{N}{1+N}} \bar{\Sigma}_{ij} (r, \theta, N)$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \left( \frac{J}{r \sigma_0 \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{1+N}} \bar{E}_{ij} (r, \theta, N)$$

si  $D < r \ll$  Dimensiones planares

entonces: J es la intensidad del campo plástico en los alrededores de la punta de la grieta.

Para

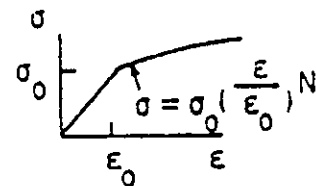


Figura 1.15 Determinación del campo de deformación plástica por medio de J.

El desarrollo de las ecuaciones para el campo en la punta de la grieta con plasticidad en gran escala aumentaron la capacidad de la mecánica de la fractura del régimen elástico-lineal hasta el régimen elasto-plástico donde J sustituye a K como el parámetro que caracteriza el tipo de conducta de la fractura. Esto hizo a la mecánica de la fractura más aplicable a materiales comúnmente usados en estructuras ingenieriles. El primer uso de estos nuevos principios fue el de describir la conducta de tenacidad de fractura de materiales dúctiles. En una analogía a la tenacidad lineal  $K_{Ic}$ , la tenacidad de fractura elasto-plástica fue etiquetada como  $J_{Ic}$  [41,49].

Esta asume que la tenacidad puede ser especificada como ocurriendo en un solo punto. Una descripción más completa del proceso de fractura dúctil es ilustrada en la Figura 1.16; uno de estos pasos, el desgarramiento inicial en la grieta en la punta desafilada, es tomado como el punto para especificar  $J_{IC}$  [50]. El proceso completo del agrietamiento dúctil es mejor descrito por la curva de resistencia al agrietamiento R, donde una fuerza motriz es graficada como una función de la extensión de la grieta.

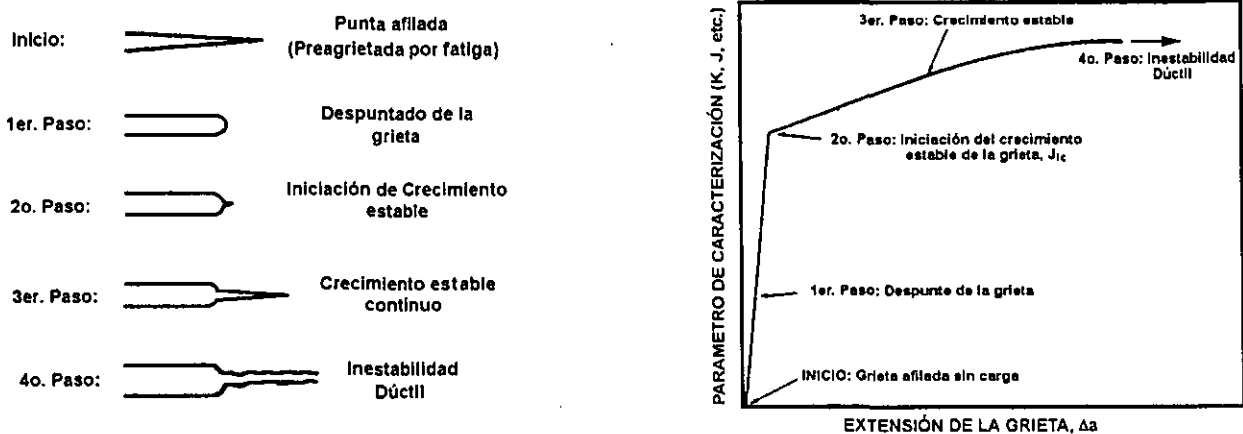


Figura 1.16. Diagrama secuencial del proceso de fractura dúctil.

Para el caso de la fractura dúctil  $J$  puede ser graficada contra la extensión real de la grieta, entonces la curva R puede ser usada para describir la iniciación del agrietamiento dúctil,  $J_{IC}$ , y el proceso de avance estable de la grieta. La parte de la curva R que presenta el crecimiento estable de la grieta describe usualmente una parte importante de la vida de la fractura. La pregunta más importante es como usarla para evaluar la estabilidad. Paris, et al. [51] desarrollaron el concepto de desgarramiento estable para responder esta pregunta. Ellos introdujeron un parámetro a dimensional llamado modulo de desgarramiento,  $T$ , donde:

$$T = \left[ \frac{dJ}{da} \right] \left[ \frac{E}{\sigma_o^2} \right]$$

$E$  es el módulo de elasticidad y  $\sigma_o$  es el esfuerzo de flujo. El módulo de desgarramiento para el comportamiento tenaz es llamado  $T_{mat}$  y la razón de cambio de  $T$  dada una extensión virtual de una grieta es  $T_{apt}$

Cuando:  $T_{apt} > T_{mat}$

Dan la condición para crecimiento inestable de una grieta.

Sin embargo, se ha encontrado que la ecuación anterior usualmente no es suficiente para especificar la inestabilidad porque  $T$  comúnmente no es constante sobre la curva  $R$ , por lo que deben cumplirse condiciones adicionales sobre  $J$ . Para describir mejor la condición de inestabilidad la gráfica  $J$ - $T$  muestra esquemáticamente en la Figura 1.17 el proceso de fractura sobre una curva  $R$  y la gráfica de  $T$  contra  $J$  para predecir la inestabilidad. Donde la inestabilidad puede ser determinada por la intersección de una línea material y una línea aplicada [52].

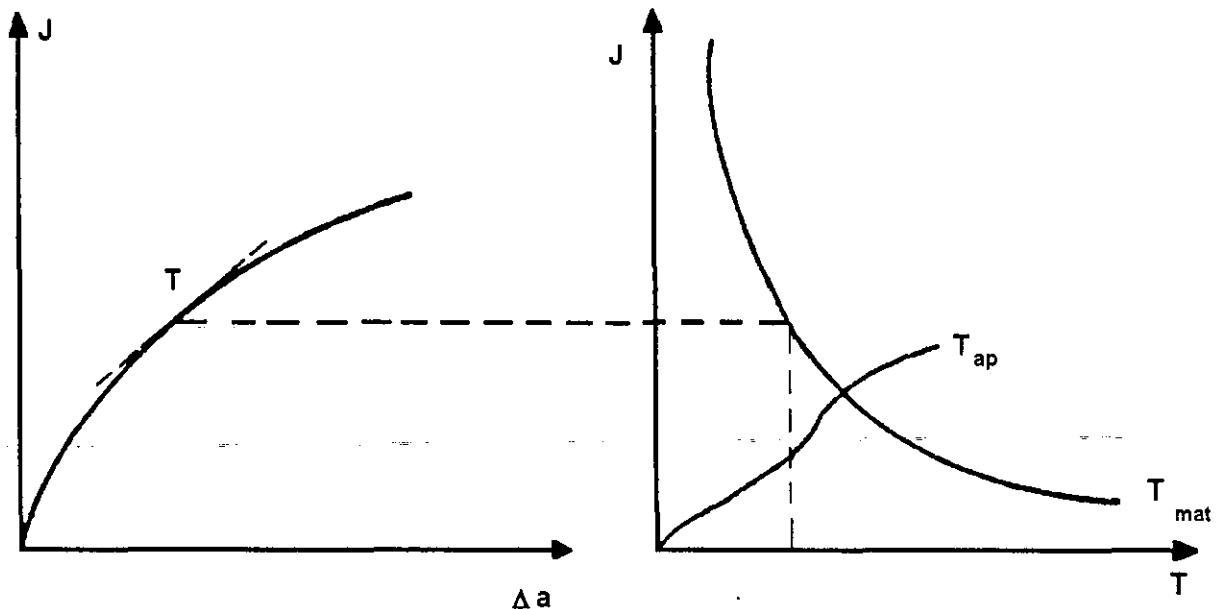


Figura 1.17 Inter-relación entre la Curva  $R$  y el procedimiento de predicción de la inestabilidad.

La metodología elasto-plástica aumentaron la capacidad de la mecánica de la fractura más allá del régimen elástico lineal, pero también presenta limitaciones que hay que considerar. El concepto de esfuerzo único y campo de deformación en la zona plástica requiere que el campo no sea perturbado por las fronteras estructurales o de la muestra. Es necesario que las dimensiones de la muestra sean mayores a  $MJ/s_0$ , donde  $s_0$  es el esfuerzo de flujo y  $M$  es una constante, la cual fue desarrollada para satisfacer estas necesidades [53,54].

El concepto del campo  $J$  fue originalmente desarrollado para deformación plástica y como tal fue sujeto a muchas limitaciones. En particular el análisis fue limitado al caso del agrietamiento estacionario. Una grieta creciendo necesita una curva  $R$  entonces estas condiciones se convierten en restrictivas. Hutchinson y Paris [55] demostraron que el concepto de campo  $J$  es valido para una grieta creciendo si ciertas condiciones pueden ser mantenidas, las cuales fueron cuantificadas por Shih [56] y marcadas las condiciones para  $J$  controlando en

crecimiento de la grieta. Esta incluyen  $M = 25$  y,

$$\omega = \left(\frac{b}{J}\right)\left(\frac{dJ}{da}\right) > 5$$

$$\left(\Delta \frac{a}{b}\right) < 0.1$$

donde:  $b$  es la longitud de la muestra sin agrietar.

El desarrollo de una curva R para análisis de estabilidad se ha encontrado frecuentemente que es necesaria una gran cantidad de pruebas de crecimiento de grietas para establecer un punto de inestabilidad. La restricción de la última ecuación limita la longitud de la grieta tanto que muchas veces la intersección de los módulos de desgarramiento no puede ser alcanzada. El tamaño de las muestras frecuentemente es limitado por la cantidad de material disponible y entonces puede ser necesario exceder estos límites. Sin embargo, la curva R tiende a ser dependiente de la geometría cuando son excedidos estos límites. Un avance significativo en desarrollar curvas R independiente de la geometría para grandes cantidades de crecimiento de grietas fue realizado por Ernst [57] en el cual el sugiere un parámetro modificador de  $J$ , llamado  $J_m$ , el cual puede usarse para caracterizar la conducta de la curva R. Como un resultado de estos nuevos desarrollos, existe una cantidad importante de parámetros para caracterizar la tenacidad de fractura. Consecuentemente el papel de la mecánica de la fractura en el estudio de los mecanismos de fractura ha sido mejorado sustancialmente. A continuación se presenta una tabla con la lista de los parámetros desarrollados y su temporalidad.

Tabla 1.4 Parámetros desarrollados por la mecánica de la fractura.

| MECANICA DE LA FRACTURA ELASTICO LINEAL      | PARAMETRO             | EPOCA                  |
|--|-----------------------|------------------------|
| Campo en la Punta de la Grieta               | K                     | Finales de los 50's    |
| Tenacidad de Fractura                        | $K_{Ic}$              | Principios de los 60's |
| Crecimiento de Grietas por Fatiga            | da/dN vs DK           | Principios de los 60's |
| Agrietamiento Asistido por el Medio Ambiente | $K_{Isc}$ , da/dT - K | Mediados de los 60's   |
| Umbral de Fatiga                             | $DK_{TH}$             | Finales de los 60's    |
| MECANICA DE LA FRACTURA ELASTO-PLASTICA      |                       |                        |
| Campo en la Punta de la Grieta               | CTOD                  | Principios de los 60's |
|  | J                     | Principios de los 70's |
| Tenacidad de Fractura                        | $J_{Ic}$              | Principios de los 70's |
| Crecimiento de Grietas por Fatiga            | da/dN vs DJ           | Mediados de los 70's   |
| DEPENDENCIA DEL TIEMPO                       |                       |                        |
| Campo en la Punta de la Grieta               | $C^*$                 | Mediados de los 70's   |
|  | $C_T$                 | Principios de los 80's |
| Agrietamiento por Termofluencia              | da/dt vs $C^*$        | Mediados de los 70's   |

## 1.5 BIBLIOGRAFIA

1. Duga, J.J., Fisher, W.H., Buxbaum, R.W., Rosenfield, A.R., Burh, A.R., Honton, E.J. and McMillan, S.C. "The economic effects of fracture in the United States". NBS Special Publication 647-2, United States Department of Commerce, Washington, DC, March 1983.
2. L.A. De Vedia, *Boletín técnico Conarco*, No. 2, Febrero (1988), pp. 2-3.
3. NACE 1992 book of standards, Vol. 2, Eds. H.Buist, E. Feldhusen, B. Fatseas, Houston, TX, USA.
4. J.M. Gray, "Columbium as a grain refiner in hot rolled steels", in *Processing and properties of low carbon steels*, ed. TMS-AIME, New York (1973), pp. 225-248.
5. I. Kozasu, C. Ouchi, T. Sampei and T. Okita, "Hot rolling as a high-temperature thermo-mechanical process", in *"Microalloying 75"*, Union Carbide Corporation, N. York (1977), pp. 120-135.
6. Taira, T. et.al. "HSLA steels-Technology and Applications" ed. M. Korchynsky, ASM, Metals Park, Ohio, (1984) pp. 915-924.
7. Hulka, K., Gray, J.M., and Heisterkamp, F. "Metallurgical concept and full-scale testing of a high toughness, H<sub>2</sub>S resistant 0.03% C-0.10 %Nb steel". Niobium Technical Report, NbTR-16/90, August 1990.
8. A. Massip y L. Meyer, *Stahl und Eisen* 98 (1978), No. 19 pp. 989-996.
9. L. Hulka, B. Bergmann, L. Chaussy and F. Heisterkamp in *"Specialty steels and hard metals "*, Pergamon Press, Oxford, 1983, pp. 267-276.
10. K. Yamada, in *"HSLA Steels-Technology and applications"*. Ed. M. Korchynsky, ASM, Metals Park/Ohio, 1984, pp. 129-140.
11. H. Baumgardt, H. de Boer and F. Heisterkamp. en *"Niobium"* ed. H. Stuart, TMS of AIME, Warrendale (PA) 1984, pp. 883-915.
12. T. Taira and Y. Kobayashi, in *"Steels for Line Pipe and Pipeline Fittings"*, The Metals Society, London 1983, pp. 170-180.
13. M. Iino, N. Nomura, H. Takezawa and T. Takeda. 1st International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels", ASM, Washington, MA. 1982.
14. H. Otani, en *"HSLA steels - Technology and Applications"* ed. M. Korchynsky, ASM, Metals Park/Ohio, 1984.
15. *The Making, Shaping and Treating of Steels*, US steel, Ed. W.T. Lankford, N.L. Samways, R.F. Craven and H.E. Mc Gannon, 10th. Edition, Herbick and Held, Pittsburg, PA. USA, pp. 495-506.
16. *Metals Handbook Vol. 1, Ninth Edition, "Properties and Selection of Irons and Steels*, pp. 109-117.
17. S. Pytel, S. Rudnik "The role of inclusion morphology on machinability of structural bar steels". *The Institute of Physical Metallurgy and Metals Technology, Poland*. pp. 13-21.
18. R.N. Tuttle "Selection of Materials designed for use in a sour gas environment". *Microalloyed HSLA Steels Conference Proceedings*, 1988, p. 161.
19. *Metals Handbook "Principles of Joining Metallurgy"*. Vol. 6, 9a Edición, pp 26-27.
20. A.A. Griffith, "The phenomena of rupture and flow in solids". *Philosophical Transactions, Series A*, Vol. 221,

- 1920, pp. 163-198.
21. C.E. Inglis, "Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners". *Transactions of the Institute of Naval Architects*, Vol. 55, 1913, pp. 219-241.
  22. D.B. Bannerman and R.T. Young, "Some improvements resulting from studies of welded ship failures", *Welding Journal*, Vol. 25 1946.
  23. G.R. Irwin, "Fracture Dynamics", *Fracturing of Metals*, American Society for Metals, Cleveland, 1948, pp. 147-166.
  24. E. Orowan, "Fracture and Strength of Solids". *Reports on Progress in Physics*, Vol. XII, 1948, p. 185.
  25. N.F. Mott, "Fracture of Metals: Theoretical Considerations." *Engineering*, Vol. 165, 1948, pp. 18-18.
  26. G.R. Irwin, "Onset of Fast Crack Propagation in High Strength Steel and Aluminum Alloys", *Sagamore Conference Proceedings*, Vol. 2, 1956, pp. 289-305.
  27. H.M. Westergaard, "Bearing Pressures and Cracks". *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 6, 1939, pp. 49-53.
  28. G.R. Irwin, "Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate", *Journal of Applied Mechanics*, *Trans. AIME*, Vol. 24, 1957, p.361.
  29. M.L. Williams, "On the Stress Distribution at the Base of a Stationary Crack". *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 24, 1957; pp. 109-114.
  30. A.A. Wells, "The Condition of Fast Fracture in Aluminum Alloys with Particular Reference to Comet Failures". *British Welding Research Association Report*. April 1955.
  31. D.H. Winne and B.M. Wundt, "Application of the Griffith-Irwin Theory of Crack Propagation to the Bursting Behavior of Disks, Including Analytical and Experimental Studies". *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, Vol. 80, 1958, pp. 1643-1655.
  32. P.C. Paris, M.P. Gomez and W.P. Anderson, "A Rational Analytic Theory of Fatigue". *The Trend in Engineering*, Vol. 13, 1961, pp. 9-14.
  33. G.R. Irwin, "Platic Zone Near a Crack and Fracture Toughness". *Sagamore Research Conference Proceedings*, Vol. 4, 1961.
  34. D.S. Dugdale, "Yielding in Steel Sheets Containing Slits", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.8, 1961, pp. 100-104.
  35. G.I. Barenblatt, "The Mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture". *Advances in Applied Mechanics*, Vol. VII, Academic Press, 1962, pp. 55-129.
  36. A.A. Wells, "Unstable Crack Propagation in Metals: Cleavage and Fast Fracture". *Proceedings of the Crack Propagation Symposium*, Vol. 1, Paper 84, Cranfield, U.K. 1961.
  37. J.R. Rice, "A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks". *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 35, 1968, pp. 379-386.
  38. J.D. Eshelby, "The Continuum Theory of Lattice Defects". *Solid State Physics*, Vol. 3, 1956.
  39. J.W. Hutchinson, "Singular Behavior at the End of a Tensile Crack Tip in a Hardening Material". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 16, 1968, pp. 13-31.

40. J.R. Rice and G.F. Rosengren, "Plane Strain Deformation near a Crack Tip in a Power-Law Hardening Material." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 16, 1968, pp. 1-12.
41. J.A. Begles and J.D. Landes, "The J-Integral as a Fracture Criterion". ASTM STP 514, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1972, pp. 1-20.
42. E 813-81, "Standard Test Method for JIC, a Measure of Crack Toughness". ASTM, Philadelphia, 1981.
43. C.F. Shih and J.W. Hutchinson, "Fully Plastic Solutions and Large-Scale Yielding Estimates for Plane Stress Crack Problems." *Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol. 98, 1976, pp. 289-295.
44. V. Kumar, M.D. German, and C.F. Shih, "An Engineering Approach for Elastic-Plastic Fracture Analysis." EPRI Report NP-1931, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA. 1981.
45. A.A. Wells, "Application of Fracture Mechanics at and Beyond General Yielding", *British Welding Journal*, Vol. 10, 1963, pp. 563-570.
46. F.M. Burdekin and M.G. Dawes, "Practical use of Linear and Yielding Fracture Mechanics with Particular Reference to Pressure Vessels". *Proceedings of The Institute of Mechanical Engineers Conference*, London, May 1971, pp. 28-37.
47. C.F. Shih, "Relationship between the J-Integral and the Crack Opening Displacement for Stationary and Extending Cracks", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 29, 1981, pp.305-326
48. F.A. McClintock, "Plasticity Aspects of Fracture", *Fracture*, H. Liebowitz, Ed., Vol. 3, Academic Press, New York, 1971, pp.47-225.
49. J.D. Landes and J.A. Begley, "The Effect of Specimen Geometry on JIC", *Proceedings of the 1971 National Symposium on Fracture Mechanics*, Part II, ASTM STP 514, 1972, pp. 24-39.
50. J.D. Landes and J.A. Begley, "Test Results from J-Integral Studies: An Attempt to Establish a JIC Testing Procedure", *Fracture Analysis*, ASTM STP 560, 1974, pp. 170-186.
51. P.C. Paris, H. Tada, A. Zahoor and H. Ernst, "The Theory of Instability of the Tearing Mode of Elastic-Plastic Crack Growth", *Elastic-Plastic Fracture*, ASTM STP 668, Eds. J.D. Landes, J.A. Begley and G.A. Clarke, American Society for Testing and Materials, (1979) pp. 5-36.
52. P.C. Paris and R.E. Johnson, "A Method of Application of Elastic-Plastic Mechanics to Nuclear Vessels Analysis", *Elastic-Plastic Fracture: 2<sup>nd</sup> Symposium*, Volume II, *Fracture Resistance Curve and Engineering Applications*, ASTM STP 803, Eds. C.F. Shih and J.P. Gudas, American Society for Testing and Materials, (1983) pp. II 5-II 40.
53. G.A. Clarke, "A Procedure for the Determination of Ductile Fracture Toughness Values Using J Integral Techniques", *Journal of Testing and Evaluation*, JTEVA, Vol. 7, No. 1, January (1979), pp. 49-56.
54. P.C. Paris, "Discussion to: The J Integral as a Fracture Criterion", ASTM STP 514, American Society for Testing and Materials, (1972) pp. 21-22.
55. J.W. Hutchinson and P.C. Paris, "Stability Analysis of J Controlled Crack Growth", *Elastic-Plastic Fracture*, ASTM STP 668, Eds. J.D. Landes, J.A. Begley and G.A. Clarke, American Society for Testing and Materials, (1979) pp. 5-36.



56. C.F. Shih M.D. German and V. Kumar, "An Engineering Approach for Examining Crack Growth and Stability in Flawed Structures", General Electric Technical Information Series, Report No. 80CRD205, September (1980).
57. H.A. Ernst, "Material Resistance and Instability Beyond J-Controlled crack Growth", Elastic-Plastic Fracture: 2<sup>nd</sup> Symposium, Volume I, Inelastic Crack Analysis, ASTM STP 803, Eds. C.F. Shih and J.P. Gudas, American Society for Testing and Materials, (1983) pp. I 191-I 213.

desaerada solamente producía agrietamiento transgranular. Gran parte de la discusión acerca del agrietamiento intergranular ha sido influenciada por los resultados de las mediciones de la naturaleza y cantidad de las sustancias presentes en las fronteras de grano a través de técnicas tales como espectroscopía Auger. El fósforo aparece casi invariablemente en las fronteras de grano de aceros ferríticos y en muchas de las aleaciones base níquel, razón por la cual ha sido asociado con el agrietamiento intergranular en dichos materiales. Sin embargo, la detección de fósforo en las fronteras de grano no implica necesariamente que este involucrado en el agrietamiento, no al menos hasta que el carbono sea detectado por el mismo método [5]. Aún cuando experimentalmente se ha establecido una correlación entre la presencia de una sustancia en las fronteras de grano y la susceptibilidad al agrietamiento intergranular, los detalles de las reacciones que soportan esta correlación han recibido muy poca atención. La presencia de fósforo en el hierro, ya sea como aleación o implantado, acelera la corrosión en las regiones activa y pasiva. En la región activa, el fósforo es oxidado a fosfato y aparentemente promueve la disolución de la magnetita, mientras que a potenciales pasivos, la oxidación del fósforo intensifica y acelera la corrosión directamente. En resumen, un mecanismo de crecimiento de grietas relacionado con disolución es favorecido, pero las velocidades son algunas veces mayores que las que pueden ser explicadas.

Sin embargo, no debe olvidarse que los estudios de las sustancias concentradas en las fronteras de grano pueden ser modificados por otro tipo de factores además de los electroquímicos. Por lo que es concebible que este mecanismo pueda ser modificado por la deformación en las fronteras de grano, la cual puede ser un factor importante en el agrietamiento intergranular.

### 2.2.2 Deslizamiento-Disolución.

El modelo de rompimiento de película o deslizamiento-disolución [6,7], supone que el metal base está protegido del medio ambiente por una película pasiva que periódicamente se rompe por deformación plástica local. La deformación se manifiesta por el surgimiento en la superficie de escalones de deslizamiento y es preferentemente asociada con la iniciación de grietas por corrosión bajo esfuerzo. Este mecanismo ha sido propuesto como un mecanismo para agrietamiento transgranular. Sin embargo, el modelo tiene dificultades en explicar las altas velocidades de crecimiento de grietas, por la suavidad de las facetas de tipo clivaje que se presentan en corrosión bajo esfuerzo transgranular.

El rompimiento de película es más probable que ocurra en materiales con deslizamientos planares. En el punto de ruptura, disoluciones localizadas en la punta de la grieta del material producen que la grieta avance. Está implícito en este mecanismo que la película pasiva se forma lentamente. Una lenta formación de la película tiende a producir una corrosión generalizada, mientras que una rápida formación de la película produce un tiempo insuficiente para la disolución. El modelo se apoya en observaciones por microscopía de transmisión del ataque preferencial sobre arreglos planares de dislocaciones, especialmente en aleaciones cúbicas centradas en las caras que tienen fallas de apilamiento de baja energía o que presentan ordenamientos de rango corto, donde los grupos planares de dislocaciones son favorecidos y el deslizamiento cruzado es más difícil [8]. Swann y Pickering [9], sugieren que este ataque preferencial resulta en la formación de finos túneles de disolución, los cuales se interconectan posteriormente por el desgarramiento de las secciones de metal que permanecen unidas. Las objeciones más frecuentes a este mecanismo son que es difícil encontrar un buen acoplamiento entre las superficies de fracturas opuestas, dado que los planos a lo largo de los cuales ocurre el tunelaje y la fractura son diferentes.

Mientras estos mecanismos se relacionan a alguno de los viejos conceptos utilizados para explicar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo estos son relacionados comúnmente con el agrietamiento de tipo intergranular, no obstante el modelo de deslizamiento-disolución para agrietamiento transgranular mantiene un buen soporte [3]. Para agrietamiento intergranular, la presencia de solutos segregados o fases precipitadas a las fronteras de grano pueden ser asociadas con heterogeneidades electroquímicas que, en la presencia de medios apropiados, resultan en la disolución preferencial de aquellas regiones. En la ausencia de esfuerzos el ataque inicial puede no extenderse muy lejos deteniéndose por la formación de una película, pero en la presencia de esfuerzos de magnitud suficiente el rompimiento de dichas películas proporciona nuevamente las reacciones de disolución y provocan que la grieta siga creciendo. Con varios medios que promueven el ataque intergranular sobre aceros ferríticos, se ha demostrado que los mismos medios [10-12], promueven el agrietamiento intergranular en la presencia de esfuerzos suficientes. Observaciones similares se han hecho sobre otras combinaciones de aleaciones-medios. Sin embargo, la susceptibilidad a la corrosión intergranular no resulta invariablemente en agrietamiento intergranular en la presencia de esfuerzos.

## **CAPITULO 2**

### **AGRIETAMIENTO POR CORROSION BAJO ESFUERZO**

#### **2.1 GENERALIDADES**

La falla frágil de las aleaciones dúctiles, ha intrigado por mucho tiempo a los investigadores. Como la respuesta no es tan simple, no han podido evitarse grandes catástrofes registradas en la historia. En general, el resultado de aplicar esfuerzos, ya sea estáticos o cíclicos tiene un efecto relativamente lineal, en cuanto a las consecuencias mecánicas de la aplicación de estos esfuerzos en términos de la deformación plástica y el comportamiento de la punta de la grieta. Sin embargo, aún en estas áreas continuamos aprendiendo más de los mecanismos involucrados. Se tiene una gran complicación cuando debemos tomar en consideración la manera en que interactúan, el medio ambiente con los procesos mecánicos para iniciar y propagar grietas que resultan en fracturas. La complejidad de los sinergismos entre los parámetros físico-metalúrgicos, electroquímicos y mecánicos de la gran variedad de materiales y medios susceptibles al agrietamiento; sugieren que es improbable que exista un mecanismo que reúna todas las formas posibles de fracturas sensibles al medio. Las principales opciones mecanísticas disponibles parecen ser tres principalmente. Así, las grietas se propagan por procesos de disolución altamente localizada (Influencia del medio agresivo), la falla se produce por procesos puramente mecánicos (Efecto del estado de esfuerzos) o el metal deberá fragilizarse como consecuencia del medio, segregación y precipitación de fases secundarias (Influencia de factores metalúrgicos). Sin embargo, hay variaciones detalladas de cada mecanismo como se muestra en la Figura 2.1. Esto no parece estar de acuerdo con a que categoría en particular pertenece un cambio en la estructura de la aleación o composición, o un cambio en la composición de la solución o potencial que pueden cambiar el mecanismo. Más aún, hay probablemente algún sistema donde ambos procesos de disolución y fragilización del metal contribuyen al crecimiento de una grieta. De entre la amplia gama de posibilidades de fallas asistidas o promovidas por el medio ambiente el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (ACBE) representa uno de los fenómenos más complejos.

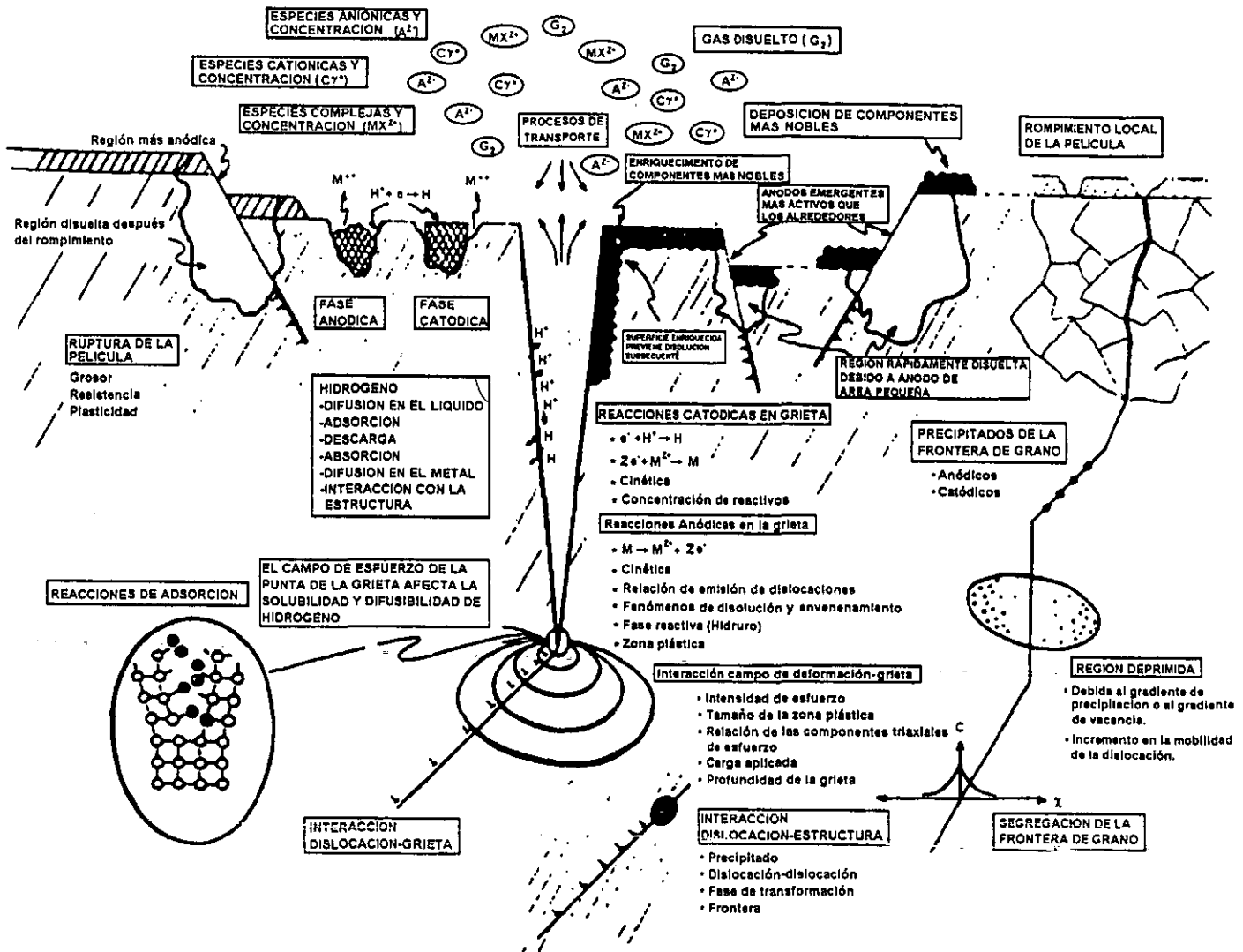


Figura 2.1. Procesos más importantes que afectan el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo [1]

El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo es afectado por modificaciones en el medio ambiente, factores mecánicos y variables metalúrgicas, En la Figura 2.2 se muestran los factores que afectan el comportamiento de una grieta en condiciones de agrietamiento en medios conteniendo sulfuro de hidrogeno. A continuación se presenta una revisión de los mecanismos propuestos para cada una de estas variables en el ACBE.

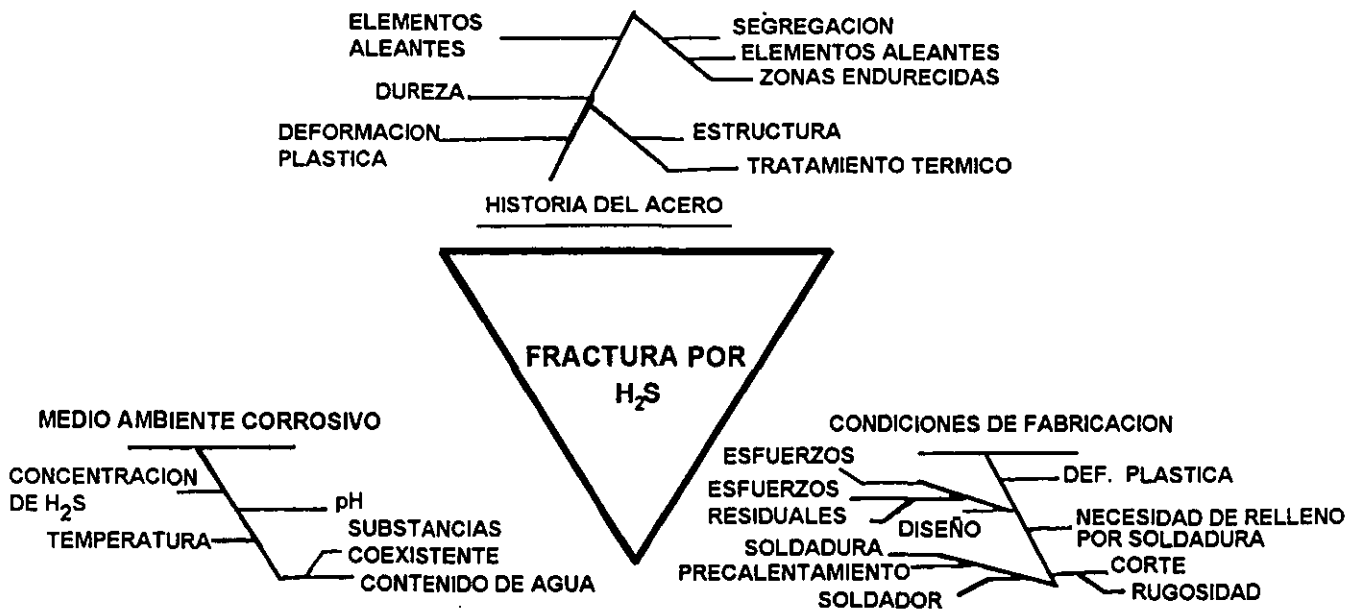


Figura 2.2. Variables que modifican el comportamiento de una grieta en un material en condiciones de corrosión bajo esfuerzo en medios ricos en sulfuro de hidrógeno.

## 2.2 INFLUENCIA DEL MEDIO AMBIENTE

Los efectos del potencial electroquímico y pH son fundamentales en la descripción de corrosión bajo esfuerzo. Cuando un metal o aleación está colocado en un electrolito, un potencial electroquímico espontáneo, llamado el potencial de corrosión, se desarrolla debido a las reacciones anódicas y catódicas en la superficie. Inhomogeneidades en composición tales como enriquecimiento de fronteras de grano, diferencias en la densidad de dislocaciones, variaciones en la concentración del electrolito, o diferencias de temperatura pueden producir grandes diferencias de potencial entre puntos sobre la superficie. Estas diferencias de potencial pueden provocar la disolución del metal en áreas anódicas. Si las condiciones lo permiten, una película pasiva puede formarse sobre la superficie del metal reduciendo la correspondiente corriente de corrosión. Como puede esperarse, la ruptura de esta película pasiva puede causar disolución anódica altamente localizada.

La susceptibilidad de un material a agrietarse se observa usualmente sobre rangos estrechos de potencial. En muchos sistemas la susceptibilidad corresponde a rangos de potencial donde una película pasiva es marginalmente estable. Una vez iniciada una fractura

requiere solamente un pequeño grado de polarización debajo del rango crítico para ser arrestada [2]. Este indica que las condiciones del medio responsables de la iniciación de la grieta son también aquellas responsables de la propagación de la misma. Como las fronteras de grano representan zonas de alta energía, generalmente tienen un rango de potencial grande para atrapar hidrógeno y fragilizarse.

La variedad de teorías de los procesos que gobiernan el avance de la punta de la grieta en corrosión bajo esfuerzos como son: disolución anódica, aumento en la nucleación de dislocaciones y nucleación de dislocaciones que impiden la formación de películas pasivas.

### 2.2.1 Disolución Anódica.

La teoría para corrosión bajo esfuerzo por disolución anódica [3] considera que la propagación de la grieta ocurre por disolución selectiva en regiones electroquímicamente activas. El potencial anódico local puede ser debido a segregación de impurezas, deformaciones localizadas o efectos galvánicos entre otros materiales más nobles. La disolución localizada como el proceso primario culpable del crecimiento de grietas es uno de los más viejos mecanismos propuestos para ACBE.

La disolución anódica es uno de los mecanismos más comúnmente usados para explicar el agrietamiento intergranular, donde el equilibrio de solutos segregados o fases precipitadas (algunas veces asociadas con zonas empobrecidas de aleantes) en fronteras de grano inducen una propensión al ataque intergranular el cual es mantenido por la presencia de esfuerzos. El mejor ejemplo lo representa la sensitización de aceros inoxidable expuestos a diversos medios, incluyendo agua de alta pureza. Fenómenos semejantes son observados con otros materiales incluyendo aceros ferríticos expuestos a soluciones de nitratos, hidróxidos o carbonato-bicarbonato, y aluminio expuesto a soluciones de cloruros. Sin embargo, estos materiales no cumplen con que la presencia de algunas sustancias segregadas en las fronteras de grano que indiquen una tendencia al Agrietamiento Intergranular por Corrosión Bajo Esfuerzo (AICBE), aún cuando existe la posibilidad de corrosión intergranular. Wang et.al. [4], estudiando la superaleación base níquel IN718 y el TICOLLOY, demostró que ambos son susceptibles a la corrosión intergranular en soluciones conteniendo NaCl. En pruebas de corrosión bajo esfuerzo, las aleaciones mostraron respuestas semejantes. Sin embargo, en soluciones de NaCl aireadas obtuvieron una mezcla de agrietamientos intergranular y transgranular, mientras que cuando la solución era

desaerada solamente producía agrietamiento transgranular. Gran parte de la discusión acerca del agrietamiento intergranular ha sido influenciada por los resultados de las mediciones de la naturaleza y cantidad de las sustancias presentes en las fronteras de grano a través de técnicas tales como espectroscopía Auger. El fósforo aparece casi invariablemente en las fronteras de grano de aceros ferríticos y en muchas de las aleaciones base níquel, razón por la cual ha sido asociado con el agrietamiento intergranular en dichos materiales. Sin embargo, la detección de fósforo en las fronteras de grano no implica necesariamente que este involucrado en el agrietamiento, no al menos hasta que el carbono sea detectado por el mismo método [5]. Aún cuando experimentalmente se ha establecido una correlación entre la presencia de una sustancia en las fronteras de grano y la susceptibilidad al agrietamiento intergranular, los detalles de las reacciones que soportan esta correlación han recibido muy poca atención. La presencia de fósforo en el hierro, ya sea como aleación o implantado, acelera la corrosión en las regiones activa y pasiva. En la región activa, el fósforo es oxidado a fosfato y aparentemente promueve la disolución de la magnetita, mientras que a potenciales pasivos, la oxidación del fósforo intensifica y acelera la corrosión directamente. En resumen, un mecanismo de crecimiento de grietas relacionado con disolución es favorecido, pero las velocidades son algunas veces mayores que las que pueden ser explicadas.

Sin embargo, no debe olvidarse que los estudios de las sustancias concentradas en las fronteras de grano pueden ser modificados por otro tipo de factores además de los electroquímicos. Por lo que es concebible que este mecanismo pueda ser modificado por la deformación en las fronteras de grano, la cual puede ser un factor importante en el agrietamiento intergranular.

### 2.2.2 Deslizamiento-Disolución.

El modelo de rompimiento de película o deslizamiento-disolución [6,7], supone que el metal base está protegido del medio ambiente por una película pasiva que periódicamente se rompe por deformación plástica local. La deformación se manifiesta por el surgimiento en la superficie de escalones de deslizamiento y es preferentemente asociada con la iniciación de grietas por corrosión bajo esfuerzo. Este mecanismo ha sido propuesto como un mecanismo para agrietamiento transgranular. Sin embargo, el modelo tiene dificultades en explicar las altas velocidades de crecimiento de grietas, por la suavidad de las facetas de tipo clivaje que se presentan en corrosión bajo esfuerzo transgranular.



El rompimiento de película es más probable que ocurra en materiales con deslizamientos planares. En el punto de ruptura, disoluciones localizadas en la punta de la grieta del material producen que la grieta avance. Está implícito en este mecanismo que la película pasiva se forma lentamente. Una lenta formación de la película tiende a producir una corrosión generalizada, mientras que una rápida formación de la película produce un tiempo insuficiente para la disolución. El modelo se apoya en observaciones por microscopía de transmisión del ataque preferencial sobre arreglos planares de dislocaciones, especialmente en aleaciones cúbicas centradas en las caras que tienen fallas de apilamiento de baja energía o que presentan ordenamientos de rango corto, donde los grupos planares de dislocaciones son favorecidos y el deslizamiento cruzado es más difícil [8]. Swann y Pickering [9], sugieren que este ataque preferencial resulta en la formación de finos túneles de disolución, los cuales se interconectan posteriormente por el desgarramiento de las secciones de metal que permanecen unidas. Las objeciones más frecuentes a este mecanismo son que es difícil encontrar un buen acoplamiento entre las superficies de fracturas opuestas, dado que los planos a lo largo de los cuales ocurre el tunelaje y la fractura son diferentes.

Mientras estos mecanismos se relacionan a alguno de los viejos conceptos utilizados para explicar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo estos son relacionados comúnmente con el agrietamiento de tipo intergranular, no obstante el modelo de deslizamiento-disolución para agrietamiento transgranular mantiene un buen soporte [3]. Para agrietamiento intergranular, la presencia de solutos segregados o fases precipitadas a las fronteras de grano pueden ser asociadas con heterogeneidades electroquímicas que, en la presencia de medios apropiados, resultan en la disolución preferencial de aquellas regiones. En la ausencia de esfuerzos el ataque inicial puede no extenderse muy lejos deteniéndose por la formación de una película, pero en la presencia de esfuerzos de magnitud suficiente el rompimiento de dichas películas proporciona nuevamente las reacciones de disolución y provocan que la grieta siga creciendo. Con varios medios que promueven el ataque intergranular sobre aceros ferríticos, se ha demostrado que los mismos medios [10-12], promueven el agrietamiento intergranular en la presencia de esfuerzos suficientes. Observaciones similares se han hecho sobre otras combinaciones de aleaciones-medios. Sin embargo, la susceptibilidad a la corrosión intergranular no resulta invariablemente en agrietamiento intergranular en la presencia de esfuerzos.

En este modelo los fenómenos posibles que gobiernan la propagación de la grieta son: difusión de líquido desde las moléculas de agua solvatadas hasta cationes solvatados en la punta de la grieta; la razón de oxidación total (disolución o crecimiento de óxidos); y la razón de rompimiento de la película en la punta de la grieta. Estos parámetros fundamentalmente importantes son directamente relacionados al esfuerzo, medio ambiente y microestructura.

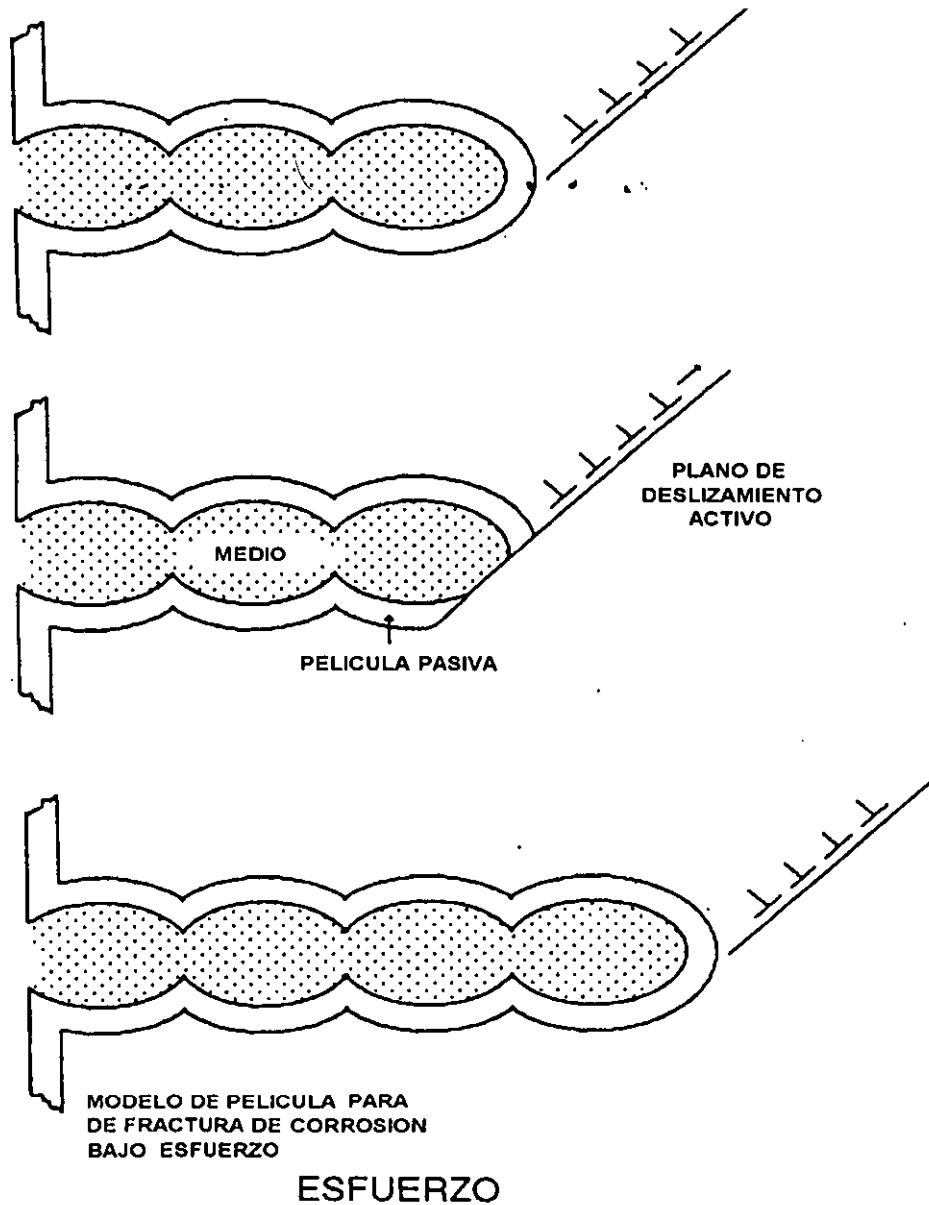


Figura 2.3 Diagrama del mecanismo deslizamiento-disolución [13].

### 2.2.3 Rompimiento de Película.

Películas formadas por reacción del medio ambiente con el sustrato metálico también han sido propuestas para inducir la grieta mecánicamente. En el modelo de ruptura del empañado, originalmente usado para describir ambos agrietamientos por corrosión bajo esfuerzo transgranular [14] e intergranular [15], una delgada película se forma por los productos de reacción sobre la superficie del material, y entonces se agrieta. El material fresco es expuesto al medio, se empaña y el proceso se repite. Sin embargo, la importancia de este mecanismo en los materiales ingenieriles es debido a que existen evidencias de que estas películas no se forman en la punta de la grieta propagándose [16].

### 2.2.4 Clivaje Inducido por Películas.

Las películas delgadas también se han considerado por inducir clivaje directamente en el sustrato dúctil. Forty [17] propuso que en una aleación fragilizada, una capa des-aleada puede inducir clivaje, pero el mecanismo para comprender esto no está ampliamente entendido. Sieradzki y Newman [18] proponen que una capa delgada de algunas decenas de nanómetros se forma en la región deformada dinámicamente de la punta de la grieta. Una grieta que se inicia y propaga a través de esta película, cruza la interface película-sustrato y continúa algunas micras en el interior del sustrato dúctil hasta que ocurre el arresto y despunte por la emisión de dislocaciones. La punta de la grieta de nuevo se des-alea y la secuencia se vuelve a repetir. Estudios de modelaje por computadora [19] del proceso han demostrado que una película coherente con un parámetro de red ligeramente menor que el del sustrato puede aumentar los esfuerzos tensiles en la punta de la grieta y simultáneamente impedir la nucleación de dislocaciones; esta combinación favorece la conducta frágil. Además el modelo está basado en grietas discontinuas, estudios de emisión acústica [13, 20, 21] han demostrado que la emisión acústica corresponde casi exactamente con transientes de corriente anódica.

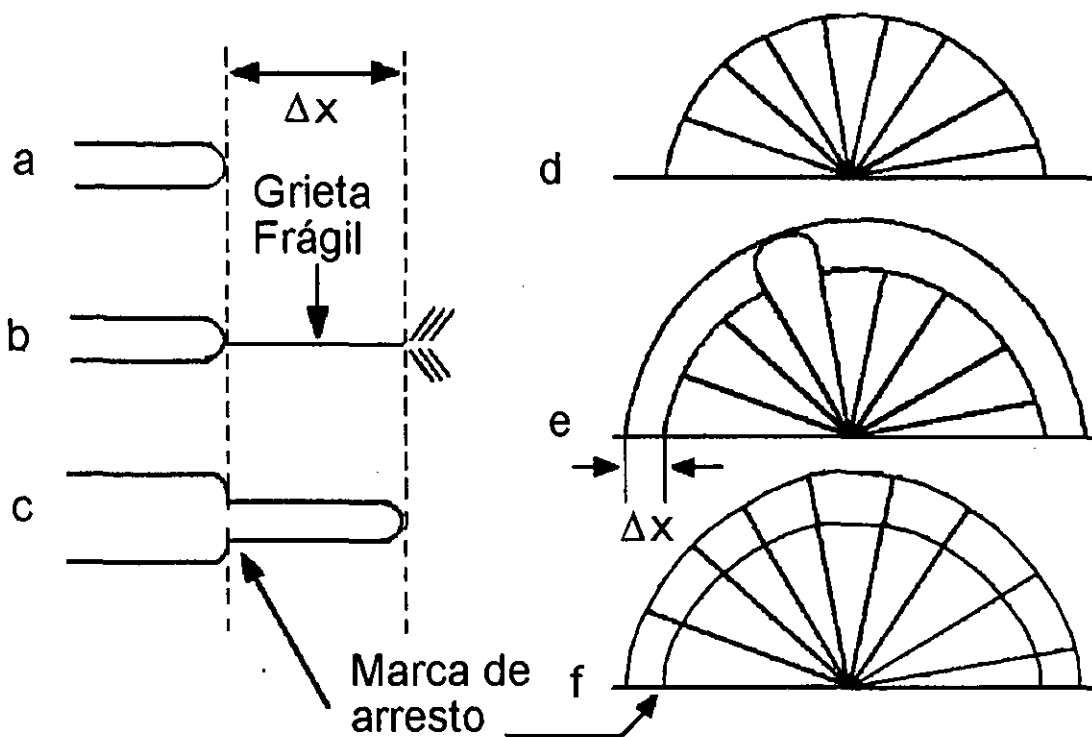


Figura 2.4 Diagrama del mecanismo de clivaje inducido por películas [22].

### 2.3 EFECTO DEL ESTADO DE ESFUERZOS

El estado de esfuerzos en la punta de la grieta resulta de gran importancia con relación a los mecanismos de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, el cual depende de la estructura detallada en la región de la punta de la grieta y permanece incierto en muchos de los casos. El análisis de la mecánica de la fractura considerando soluciones elásticas y elasto-plásticas, incluyendo soluciones para endurecimiento por trabajado, proporcionan una buena representación del estado del material llegando a una escala de tamaño del orden del espaciamiento de celdas de dislocaciones [23,24]. Se ha demostrado que este espaciamiento de celdas es inversamente proporcional al esfuerzo local efectivo y universalmente relacionado a la deformación real [25,26]. La relación con el esfuerzo es:

$$d = 3 b \left( \frac{\mu}{\sigma} \right)$$

Donde  $d$  es el diámetro de la celda (tamaño de grano),  $b$  es la magnitud del vector de Burgers de la dislocación y  $\mu$  es el módulo de corte.

Espaciamientos típicos de celdas de dislocaciones cerca de la punta de la grieta son del orden de 200 a 1000  $A^\circ$  o 40 a 200  $b$ , donde  $b$  es la magnitud del vector de Burgers de la dislocación, un valor cercano al espaciado interatómico. Dentro de este espaciamiento, es importante la activación y operación de fuentes discretas de deslizamiento de dislocaciones. Particularmente importante resulta que estas fuentes operan de tal manera que pueden incrementar o disminuir la intensidad de esfuerzos crítica para la propagación de la grieta relativa a la bien definida  $K$  (factor de intensificación de esfuerzos) para propagar una grieta pura de Griffith. Los trabajos de Rice y Thomson [27] y Gilman [28] han demostrado que con o sin la presencia de un medio ambiente fragilizador, una grieta puede propagarse en cualquiera de las dos condiciones, con o sin la emisión de dislocaciones desde la punta de la grieta dependiendo de las energías de superficie relativas de la grieta y la línea de tensiones de las dislocaciones; con los parámetros actuales para diferentes materiales ambas situaciones pueden ser predichas con el hierro en el caso marginal. En el caso formal, la intensidad de esfuerzos necesaria deberá exceder a la  $K_{Isc}$ , mientras que en el caso del hierro esta intensidad podrá ser igual o superior a la  $K_{Isc}$ , siempre que no se presente algún otro proceso de disipación acompañando a la propagación de la grieta. Considerando la situación de la Figura 2.5 y suponiendo que la única fuente posible de dislocaciones esta en la pared de la celda a una distancia  $L$  de la punta de la grieta.

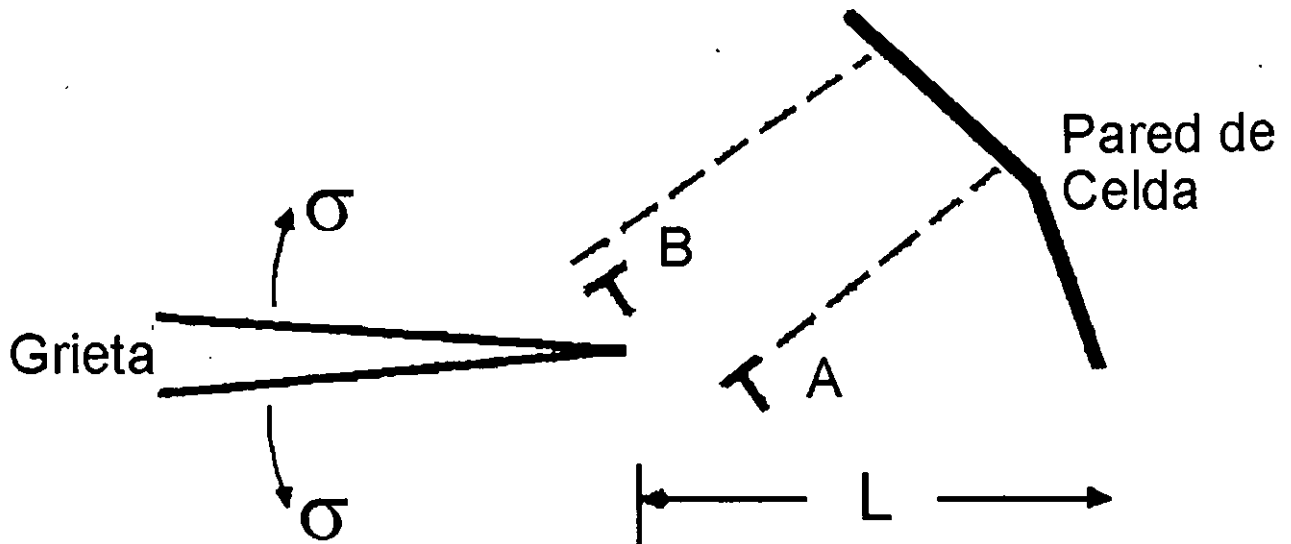


Figura 2.5 Modelo de emisión de dislocaciones de borde desde la pared de una celda bajo la influencia del campo de esfuerzos de una grieta [29].

El campo de esfuerzos en la punta [30, 23] es tal que las dislocaciones de borde emitidas desde la pared y de los signos mostrados, deberán tender a moverse a las posiciones A o B. En la posición B, las dislocaciones deberán relajar los esfuerzos normales tendiendo a retardar el agrietamiento. Por lo tanto, la aparición de fuentes que producen dislocaciones o apilamientos del tipo B concentrando un esfuerzo opuesto al esfuerzo aplicado alcanzando una intensidad de esfuerzos crítica conduciendo al caso de que  $K_c > K_{Isc}$ . En el sitio A las dislocaciones deberán incrementar el esfuerzo normal produciendo un crecimiento de la grieta [24], y un apilamiento nos conducirá a posible caso que  $K_c < K_{Isc}$ . Con un tamaño de grano grande y un número limitado de sistemas de deslizamiento, el agrietamiento frágil puede ser inducido a un esfuerzo crítico cercano a cero porque la concentración de esfuerzos producida por los apilamientos multiplica el esfuerzo elástico por un número muy grande (el número de las dislocaciones en el apilamiento); una situación análoga aplica para la grieta, sin embargo, la escala es aún importante para que los esfuerzos apilados puedan ser relajados por el movimiento de otros defectos.

Con la emisión de dislocaciones desde la punta de la grieta y apilamiento en las fronteras de celdas, es posible la nucleación de microgrietas enfrente de la grieta principal. Este fenómeno ha sido observado en monocristales [31] y se ha demostrado que es consistente con la operación de sistemas discretos de deslizamiento. Sin embargo, los detalles mecanísticos continúan sin ser resueltos.

### 2.3.1 Esfuerzo-Adsorción.

Los modelos de adsorción, frecuentemente son referidos como modelos de esfuerzo-adsorción. Una representación común es la adsorción de las especies agresivas en la punta de la grieta, causando debilitamiento de los enlaces interatómicos, y desprendimiento de átomos a bajos esfuerzos. Para este modelo, un potencial crítico para fragilización representa el potencial por encima del cual las especies son adsorbidas y debajo del cual son desorbidas. Una intensidad en el umbral de esfuerzos puede ser aquella que cause un mínimo esfuerzo en el enlace atómico, necesario para producir la adsorción. Otra variación a este modelo, propuesta inicialmente para fragilización por hidrógeno [32], es que la adsorción produce un aumento en el deslizamiento. Si la resistencia tensil de los enlaces es reducida, entonces la resistencia de corte también disminuye. De esta manera, se sugiere que el medio fragilizante promueve la inyección de dislocaciones desde la punta de la grieta. Esto produce, que enfrente de la punta de la grieta se genere una zona de deformación plástica con deformaciones grandes que provocan la formación de microporos, que crecen y eventualmente coalescen. El agrietamiento ocurre entonces por un proceso dúctil en extremo localizado, el cual puede parecer frágil hasta que es examinado a muy altas ampliaciones. Como evidencia de este mecanismo, Lynch encontró poros extremadamente pequeños sobre superficies de fractura fragilizadas [33-37].

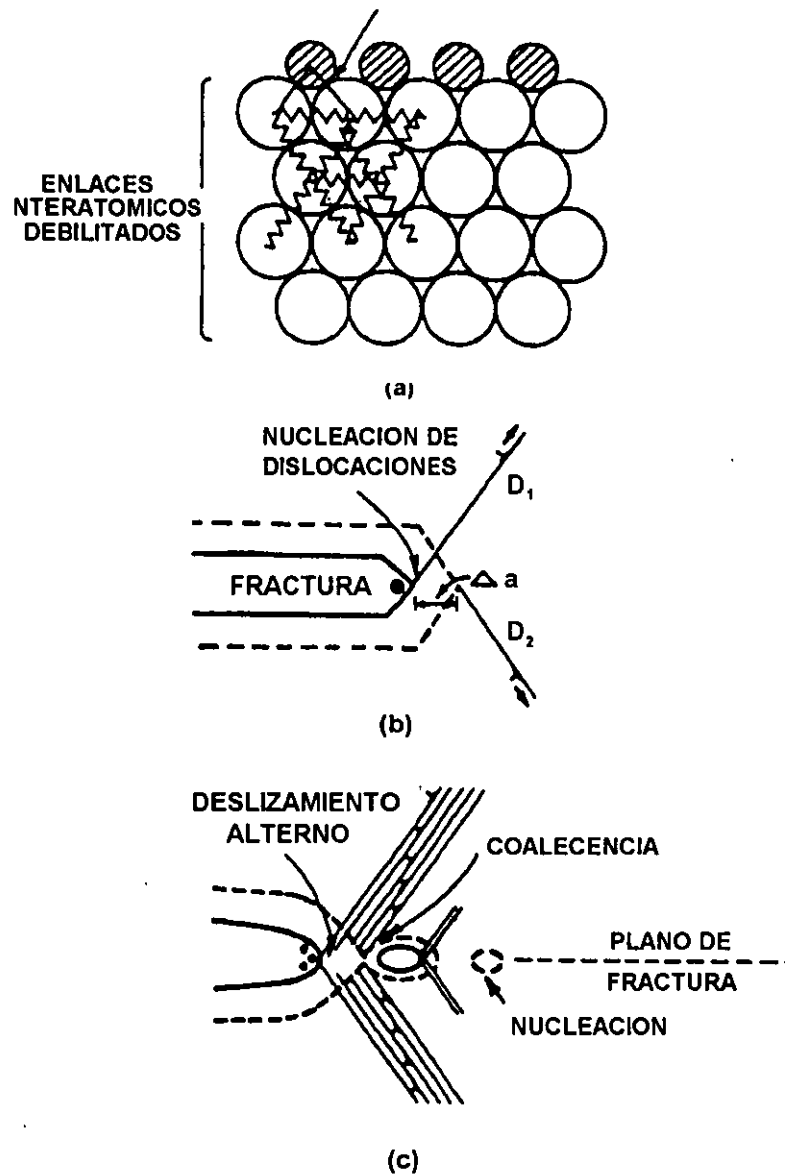


Figura 2.6 Modelo de crecimiento de grietas por esfuerzo-adsorción [38].

### 2.3.2 Acumulación de Deformación Plástica.

En estudios semejantes Kamachi et.al.[38] y Kramer et.al. [39], han reportado evidencia cuantitativa indicando que un medio que causa agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, puede también afectar la subestructura de dislocaciones generada cerca de la superficie durante la deformación plástica anterior a la iniciación de la grieta. Ellos notaron que las grietas por corrosión bajo esfuerzo iniciadas cuando el material se encuentra en la presencia de un medio fragilizante, se produce una densidad de dislocaciones crítica de



aproximadamente  $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$ , la cual se alcanza rápidamente independientemente del medio o el potencial de corrosión. Kaufman y Fink [40] usaron microscopía electrónica de transmisión para estudiar las superficies de fractura de algunas aleaciones fragilizadas a muy bajos esfuerzos. Basados en la observación de altas densidades de dislocaciones muy cercanas a la superficie de fractura, concluyen que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo de estas aleaciones ocurría por la interacción sinérgica de disolución anódica y flujo plástico extremadamente localizado.

### 2.3.3 Plasticidad Inducida por Hidrógeno.

Mientras que la fractura relacionada con hidrógeno esta asociada con poca deformación macroscópica, esto no significa que una marcada deformación localizada en la región agrietada no pueda ocurrir y localmente produzca plasticidad debida a la presencia de hidrógeno. Esta teoría últimamente ha ganado interés desde la postulación de Beachem (32) en relación al comportamiento del hidrógeno en la fragilización de los aceros. La postura de Beachem basada en el cuidadoso análisis de las superficies de fractura y la observación de muy pequeñas cavidades del tipo normalmente asociado con la coalescencia de microcavidades, esta última sobre una escala mucho mayor que las observadas macroscópicamente en la fractura dúctil de metales, estableciendo que la fragilización por hidrógeno de los aceros esta asociada con el incremento localizado de deformación plástica en la punta de la grieta. Este mecanismo recibió poca atención hasta que Birnbaum [41] y Lynch [36] recientemente demostraron evidencia que la fragilización por hidrógeno debida al incremento de plasticidad localizada en la punta de la grieta era un mecanismo viable para fractura; el término plasticidad incrementada localmente por hidrógeno es usado como una frase descriptiva. Mientras que el concepto de incremento de plasticidad parece ser una variación de la fragilización, de hecho no parece haber contradicción cuando recordamos que la distribución del hidrógeno puede ser altamente no-uniforme bajo un esfuerzo aplicado. Entonces localmente el esfuerzo de cedencia puede ser reducido, resultando en deformación plástica localizada lo cual conduce a fallas localizadas por procesos dúctiles, mientras que la deformación macroscópica total es muy pequeña. Desde un punto de vista macroscópico este tipo de falla parece ser frágil. Sin embargo, algunas finas cavidades han sido observadas por Lynch (36), especialmente sobre aleaciones de aluminio, pero es hasta los estudios de microscopía de transmisión realizados por Birnbaum [41] y sus colaboradores que obtuvieron la evidencia más convincente del incremento de plasticidad localizada relacionada a la

presencia del hidrógeno. Las características esenciales del mecanismo son que la concentración de hidrógeno se incrementa localmente en el campo de esfuerzos asociado a la punta de la grieta y que la presencia de este disminuye la resistencia del material al movimiento de las dislocaciones, con la consecuencia de acumular planos de corte. En experimentos en un microscopio de transmisión, las fuentes de dislocaciones se vieron activadas por la adición de hidrógeno, mientras que cuando este es removido de la muestra se detiene el movimiento. La formación de cavidades a lo largo de bandas de deslizamiento se ha observado a esfuerzos mucho menores que los requeridos en la ausencia de hidrógeno. Parece haber dudas en relación a la interacción, al menos en algunos materiales, los factores que favorecen el movimiento de dislocaciones en la presencia de hidrógeno aún no han sido establecidos. El trabajo reciente de Cottrell (42,43), presenta como idea principal que cuando un átomo de hidrógeno se encuentra en la red del hierro, interacciona con la densidad de electrones de sus vecinos y hace que emigre a lugares con densidades electrónicas menores, tales como vacancias, dislocaciones y fronteras de grano.

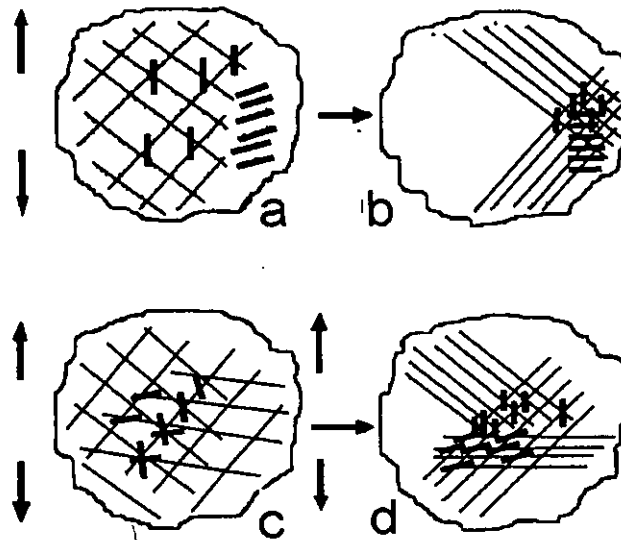


Figura 2.7 Redistribución de dislocaciones debidas al hidrógeno y formación de paredes conteniendo dislocaciones de borde  $a\langle 001 \rangle$  en ferrita: (a-b) altos gradientes de hidrógeno y (c-d) a bajos gradientes [44].

## 2.4 INFLUENCIA DE VARIABLES METALURGICAS.

Los aceros son susceptibles al agrietamiento en una amplia variedad de medios; el agrietamiento caústico es uno de los primeros ejemplos, pero también son comunes las fallas en soluciones de nitratos, fosfatos y carbonatos/bicarbonatos. Parkins [45] demostró que si el hierro puro no era susceptible al ACBE, cuando era carburizado se volvía susceptible. Por lo tanto, concluyó que el proceso de ACBE en aceros de bajo carbono estaba asociado a la presencia de carbono. La cantidad necesaria de carbono para volverlo susceptible es pequeña (0.025 %), pero esta es mayor al límite de solubilidad de la ferrita a temperatura ambiente. El agrietamiento usualmente ocurre a lo largo de los límites de grano, y queda abierto a la discusión que fenómeno tiene la principal influencia, si la segregación de carbono a las fronteras de grano o la precipitación de finos carburos en los límites. Gran parte del comportamiento observado en los aceros de bajo carbono puede ser explicado por el modelo de cedencia asistida por disolución [46]. Las condiciones de potencial y medio ambiente donde ocurre el agrietamiento se dan alrededor de la línea de pasividad en el acero tal que la fluencia en la punta de la grieta permanece activa, mientras que los lados de la grieta sin perturbación se vuelven pasivos. La repasivación de los lados de la grieta es la responsable de preservar la agudeza geométrica de la punta de la grieta, y las relaciones de crecimiento de grieta correlacionan adecuadamente con las relaciones obtenidas con disolución anódica para metales sin formación de películas en los mismos medios.

Los problemas que ocurren con las tuberías de gas expuestas a soluciones de carbonatos/bicarbonatos (generado debajo de los recubrimientos orgánicos por la acción de la protección catódica) llegaron a la importante disyuntiva de identificar como la susceptibilidad al ACBE de las tuberías dependía de su composición química, historia térmica y microestructura [47,48]. Parkins [49] investigó como adiciones deliberadas de aleantes a un acero base de bajo carbono modifican su comportamiento en condiciones de ACBE en tres diferentes medios (nitratos, carbonatos e hidróxidos). Los elementos investigados fueron Al, Cr, Cu, Ni, Mo, Si y Ti, adicionados a diferentes concentraciones. La escala de la influencia de cada elemento cambia de un medio a otro y se observó que la cantidad de las adiciones modifican, no solo los tiempos a falla sino en algunos casos los rangos de potencial donde se presentan los agrietamientos. Un índice de corrosión bajo esfuerzo fue propuesto tal que toma en cuenta ambos factores. Estos valores (normalizados para facilitar la comparación entre los diferentes medios) se presentan en la Tabla 2.1. En medios caústicos, la adición de Ni, Cr o Ti

disminuyen el índice (menor susceptibilidad), mientras que Al, Si y Mo, provocan un incremento (especialmente el Si y el Mo producen un incremento en el rango de potenciales para agrietamiento). En nitratos todos los elementos son benéficos, pero en carbonatos/bicarbonatos, solamente el Ti, Mo, Cr y Ni mostraron un beneficio claro. Los resultados en soluciones caústicas y nitratos demostraron efectos positivos con incrementos en los contenidos de C y Mn. Sin embargo, es necesario puntualizar que estos elementos agregados pueden cambiar la distribución de carbono, particularmente aquellos que son formadores de carburos. El tratamiento térmico influye en gran medida la susceptibilidad al agrietamiento de los aceros con diferentes contenidos de carbono. En la condición de templado la grieta sigue las fronteras de grano primarias de austenita, y el efecto de este tratamiento fue benéfico para contenidos muy bajos de carbono, pero perjudicial para contenidos de carbono superiores al 0.1%. El revenido incrementa la susceptibilidad para aceros de bajo carbono, sin embargo, esta se reduce cuando se aumenta el contenido de carbono. Pruebas electroquímicas sobre los aceros revenidos mostraron bajas velocidades de repasivación, independientemente del contenido de carbono.

Tabla 2.1 Efecto de los aleantes sobre la susceptibilidad al ACBE de aceros ferríticos [47,50].

| SOLUCION  | INDICE DE CORROSION BAJO ESFUERZO   |
|---|---|
| NaOH  | $SCI = 10.5(-3.8\%Mn - 1.3\%Ni - 1.7\%Cr - 1.05\%Ti + 0.24\%Al + 8.3\%Si + 39.3\%Mo - 4.28\%C)$             |
| NaNO <sub>3</sub>                                   | $SCI = 177.7(-[0.74]\%Mn - 0.34\%Ni - 0.62\%Cr - 2.19\%Ti - 1.93\%Al + 1.64\%Si - 0.5\%Mo - 5.6\%C)$        |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> | $SCI = 4.1(-[0.7]\%Mn - 1.12\%Ni - 1.36\%Cr - 4.22\%Ti + [1.36\%Al] + [0.41\%Si] - 1.9\%Mo + [3.66\%C])$    |
|   | <b>REDUCCION EN LA RELACION AL TIEMPO DE FALLA</b>  |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   | $-\Delta R = 20\%P + 1.9\%Cu + 1.0\%Sn + 0.9\%Sb + 0.4\%As + 0.3\%Zn + 0.2\%Ni + [700\%S + 27\%Ca + 1\%Al]$ |

La discusión de tales fenómenos ahora se ha relacionado fuertemente con la naturaleza de las sustancias presentes en la frontera de grano que inducen la sensibilidad a la corrosión selectiva. El reciente advenimiento de técnicas para determinar la naturaleza y cantidad de sustancias segregadas a las fronteras de grano, ha permitido reunir una cantidad considerable de datos, pero puede haber problemas en asumir simplemente que la demostración de la presencia de una sustancia específica en las fronteras de grano es suficiente razón para asociarla como la causa principal del agrietamiento. Aparte de ser sitios preferenciales para la generación de heterogeneidades electroquímicas, existen otras formas en las que las fronteras de grano pueden participar en los mecanismos de agrietamiento. La asociación del agrietamiento intergranular de aleaciones de aluminio con la existencia de zonas libres de precipitados cerca de las fronteras de grano sugiere que la relativa facilidad de deformarse plásticamente en estas zonas promueve el crecimiento de las grietas. El bien establecido papel de las fronteras de grano, aún en materiales monofásicos, de proporcionar obstáculos al movimiento de dislocaciones por lo cual forman apilamientos. Estos apilamientos, también han sido relacionados con los mecanismos de agrietamiento en el contexto de deformaciones localizadas en las fronteras de grano. Además de las fronteras de grano resultan igualmente importantes las fases secundarias (precipitados e inclusiones) los cuales presentan en algunos casos cierta afinidad con el hidrógeno difundido hacia el interior del material. También debemos considerar la capacidad que tienen algunos de estos para anclar defectos y dislocaciones.

#### 2.4.1 Fragilización por Hidrógeno.

La fragilización por hidrógeno ha sido más frecuentemente asociada con la entrada de hidrógeno al material. Birnbaum (41) ha revisado las formas en las cuales el hidrógeno y un metal pueden interactuar para promover la fractura a esfuerzos por debajo de aquellos que provocan la falla en ausencia de este. Donde algunos metales, específicamente Ti, Zr, V, Nb y Ta, forman hidruros estables que son esencialmente frágiles, la exposición de tales materiales a una fuente de hidrógeno puede resultar en la formación de fases de hidruros en el campo de esfuerzos enfrente de la grieta, donde la incompatibilidad del campo de deformación y el cambio de volumen asociado con la formación de hidruros facilitan el crecimiento de la grieta. La baja tenacidad de fractura de los hidruros promueve el crecimiento de la grieta por clivaje, arresandose esta a la frontera del hidruro donde encuentra a la matriz relativamente más tenaz. Entonces, otra partícula de hidruro se forma en la punta de la grieta y el proceso de

clivaje arresto se repite, resultando en un crecimiento discontinuo de la grieta. Este mecanismo de cambios de fases asociados al hidrógeno se ha presentado como una causa de la falla de aceros inoxidable, con la posibilidad de la formación de pseudo-hidruros a altas concentraciones de hidrógeno o de la transformación de austenita a martensita [51], pero tales argumentos están lejos de ser mecanismos aceptados universalmente.

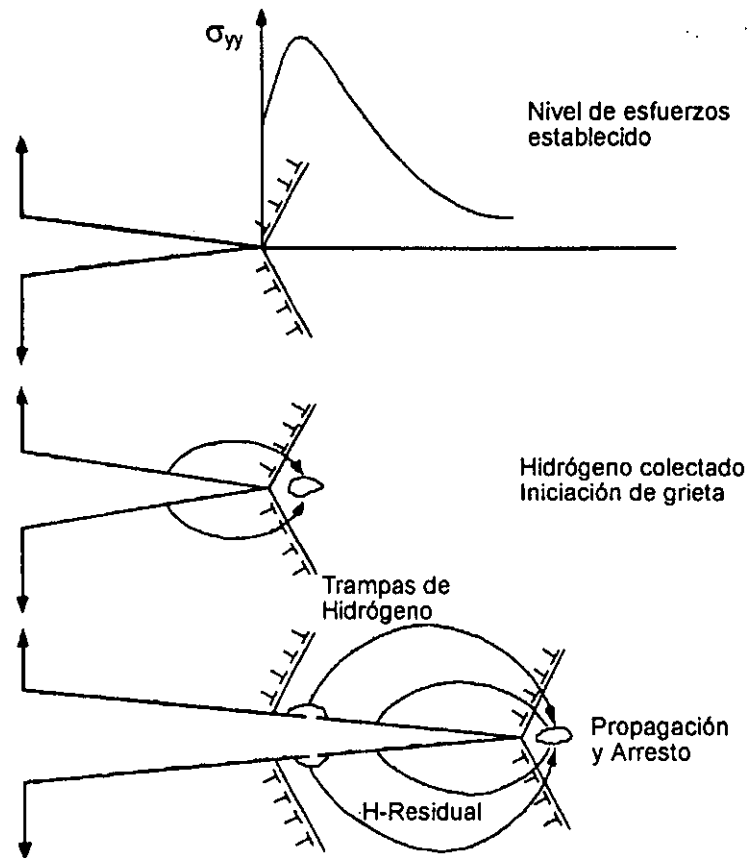


Figura 2.8 Diagrama de la fragilización inducida por hidrógeno [8].

En resumen, la velocidad de propagación subcrítica debida a la fragilización por hidrógeno en medios acuosos depende de una secuencia de eventos en el siguiente orden (Figura 2.9):

1. Difusión de una especie reducible conteniendo hidrógeno (i.e.  $H_3O^+$ ), en la punta de la grieta.
2. Reducción de los iones conteniendo hidrógeno para dar átomos adsorbidos.
3. Adsorción de los átomos de hidrógeno seguida por la difusión intersticial de estos, a una zona llamada de proceso a una distancia  $X$ , en el frente de la punta de la grieta.

Una vez que la concentración de hidrógeno en la zona de proceso ha alcanzado un nivel crítico  $C_{crit}$ , sobre un volumen crítico  $d_{crit}$ , entonces la iniciación localizada de la grieta puede ocurrir dentro de esta zona seguida por la rápida propagación hacia la punta de la grieta principal. Entonces, pasando por alto los mecanismos específicos de esta fractura localizada en la zona de proceso, es aparente que el modelo de fragilización por hidrógeno predice la propagación discontinua de grietas a una velocidad promedio dada por:

$$\bar{V}_i = \frac{X}{t_c}$$

Donde,  $X$  es la distancia desde la punta de la grieta a la zona de proceso la cual, esta vez, es definida por los valores de  $C_{crit}$ ,  $d_c$  y  $t_c$ , el cual es definido cuando la concentración de hidrógeno adsorbido,  $C_{x,t}$ , alcanza el valor crítico sobre el volumen  $d_{crit}$ .

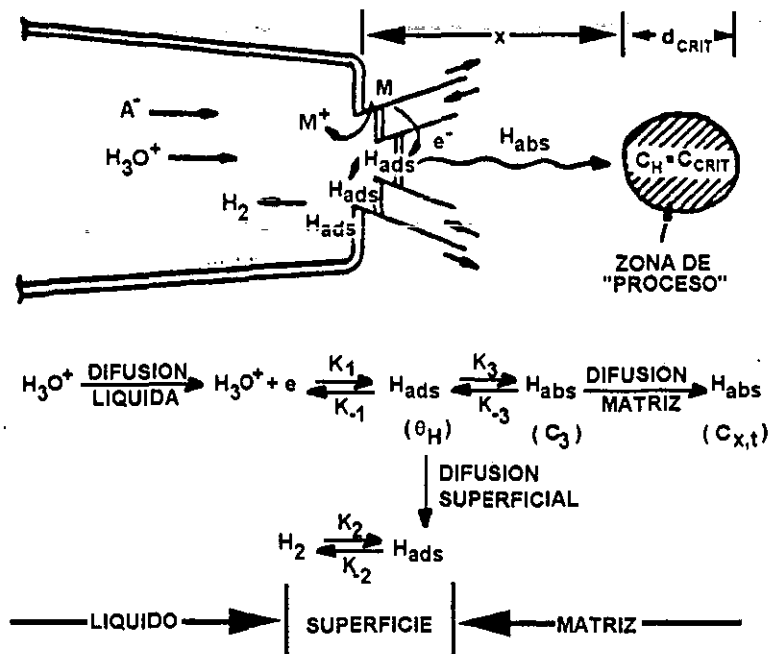


Figura 2.9 Diagrama de las reacciones asociadas con el mecanismo de Fragilización por Hidrógeno [52].

### 2.4.2 Decohesión Inducida por Hidrógeno

El otro mecanismo de fragilización relacionado con el hidrógeno es el frecuentemente llamado modelo de decohesión. En esencia este modelo argumenta que el hidrógeno atómicamente disuelto, disminuye la máxima fuerza de cohesión de los átomos de hierro. Oriani [53], ha considerado el fenómeno en detalle y sugiere que es extremadamente difícil comprobar experimentalmente el postulado básico de este modelo. En tanto, argumenta que los modelos de decohesión y deslizamiento localizado son complementarios entre ellos más que competitivos. Esto es que ambos dependen del debilitamiento de los enlaces interatómicos del metal. Sin embargo, este modelo en esencia es idéntico al de esfuerzo-adsorción. Solo que uno hace énfasis en la co-linealidad y el otro al modo separación por corte.

### 2.4.3 Movilidad Superficial

Este mecanismo propuesto por Galvele [54], es uno de los intentos más recientes para explicar todos los factores del agrietamiento sensible al medio, incluyendo fragilización por hidrógeno y corrosión bajo esfuerzo. Este mecanismo propone que un átomo en la punta de grieta será transportado por difusión superficial desde su lugar altamente esforzado en la punta de la grieta a un nuevo sitio de menos esfuerzo a los lados de la grieta, de tal modo, que el avance de la grieta se produce por un espaciado atómico en cada salto. La Figura 2.9 presenta el esquema de este mecanismo. La razón de crecimiento de la grieta para este mecanismo fue modelada como:

$$CV = D_s \left\{ \exp \left[ \frac{(\sigma a^3 + \alpha E_b)}{kT} \right] - 1 \right\}$$

Donde  $D_s$  es el coeficiente de auto difusión superficial del metal,  $L$  es la longitud del patrón de difusión ( $10^{-8}$  m),  $a$  es el diámetro atómico,  $\sigma$  es el esfuerzo máximo en la punta de la grieta,  $E_b$  es la energía de enlace vacancia-hidrógeno,  $\alpha$  es el grado relativo de saturación de una vacancia en la punta de la grieta,  $k$  es la constante de Boltzmann, y  $T$  es la temperatura absoluta. El coeficiente de autodifusión superficial, deberá dominar la razón de crecimiento de la grieta, y el papel del medio ambiente modifica la difusividad. Oriani [53], sugiere que el flujo de átomos en la región de la punta de grieta esforzada deberá ser inverso a aquel que el



mecanismo requiere, pero existen otros problemas relacionados al papel del esfuerzo como se propone en la ecuación anterior y como se observa en algunos sistemas que presentan ACBE. Tal que, en muestras compáctas de tensión de acero C-Mn expuestas a soluciones de carbonato-bicarbonato, frecuentemente desarrollan grietas secundarias en las superficies externas, lejos de la pre-grieta, pero en una serie de arcos alrededor de la misma delinean las fronteras de la zona plástica. La razón de estas observaciones es que la deformación plástica, ocurre más fácilmente en una superficie libre que en la punta de una grieta en el núcleo del material, jugando un papel aún más importante que el esfuerzo mismo. Ciertamente, existen problemas en explicar el efecto de ciertos medios, bien establecidos como promotores del ACBE en materiales específicos. Newman y Procter [55], notaron que muchas de las correlaciones que Galvele cita para soportar el mecanismo de movilidad superficial deberán trabajar igualmente bien si el criterio fuera la reducción de la energía superficial, más que un incremento en la difusividad. El mecanismo de movilidad superficial puede ser más factible en la fractura inducida por metal líquido que a otras formas de agrietamientos sensibles al medio.

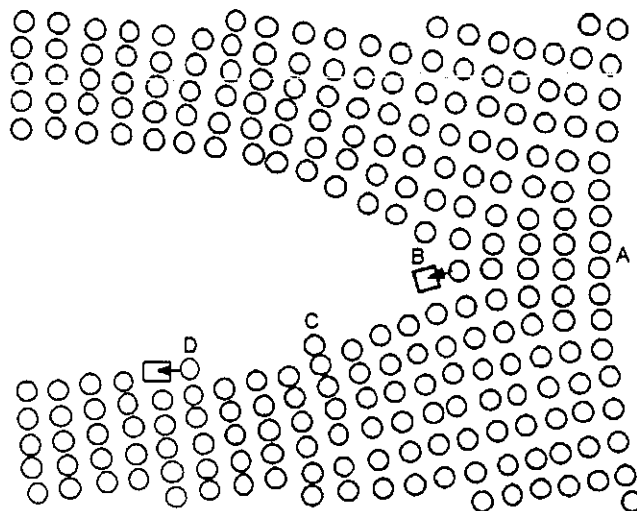


Figura 2.9 Mecanismo de movilidad superficial propuesto por Galvele [54].

## 2.5 PREDICCIÓN DEL AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN BAJO ESFUERZO

### 2.5.1 Generalidades

Para la obtención de un modelo determinístico del agrietamiento, es necesario definir el estado estable y los transitorios del medio, así como las condiciones del material y los esfuerzos que existen para un componente determinado. Cualquier incertidumbre en la definición del sistema deberá llevarnos a una correspondiente dispersión de los resultados en la predicción de la respuesta al agrietamiento. Un problema adicional de definición ocurre cuando debemos diferenciar entre iniciación de grieta y propagación. En cierta medida esta división será arbitraria dado que depende de la sensibilidad en la detección de la grieta o del seguimiento de la misma. Con el propósito de desarrollar un modelo, podemos asumir que el agrietamiento inicia en sitios de corrosión localizada o defectos mecánicos; tales defectos estarán asociados con: picaduras, ataques intergranulares, hendiduras o defectos en las soldaduras. Adicionalmente se puede asumir que la probabilidad es alta de que tales sitios de iniciación existan relativamente temprano en la vida del componente, entonces, el problema de predecir la vida útil se reduce a entender el crecimiento de grietas pequeñas de cada uno de estos sitios de iniciación geoméricamente separados, y su coalescencia para formar una grieta mayor la cual puede entonces crecer o arrestarse dependiendo del material específicamente o de las condiciones del estado de esfuerzos y del medio. Se ha realizado poco trabajo fundamental sobre el crecimiento de dichas micro - grietas. En el área del agrietamiento asistido por el medio, la coalescencia de grietas microscópicas ha sido estudiada para aceros al carbono (en soluciones de carbonato/ bicarbonato)[56,57]. En estos casos se ha observado que la velocidad de crecimiento de la grieta crece a medida que las micro - grietas coalescen y se aproximan a un valor de estado estable cuando el promedio de profundidad de la grieta es del orden de 50 a 1000  $\mu\text{m}$  y cuando las grietas pueden ser analizadas en términos de la mecánica de la fractura elástico - lineal normalmente aplicable a grietas largas.

### 2.5.2 Predicciones Cualitativas

Criterios termodinámicos y cinéticos han sido aplicados con el objetivo de determinar cuales de los mecanismos candidatos son validos para muchos sistemas medio/aleación [58,59,60]. Sin embargo, es realmente difícil que un candidato a mecanismo de agrietamiento sea descartado con este razonamiento. Entonces, las predicciones cualitativas del

agrietamiento se han centrado alrededor de la observación que la razón determinante en todos los mecanismos de agrietamiento no es necesariamente el proceso mismo de ruptura átomo – átomo, pero es una combinación de; transporte de masa de especies hacia y desde la punta de la grieta, las reacciones de pasivación y los procesos dinámicos de deformación en la punta de la grieta [58,59]. Entonces, los cambios en la susceptibilidad al agrietamiento para muchos sistemas medio acuoso/aleación dúctil son debidos a; cambios en la temperatura, potencial, modo de esfuerzo o composición del medio, los cuales pueden ser explicados de manera lógica por desplazarse sobre una razón de reacción superficial, a pesar del mecanismo específico de ruptura átomo – átomo en la punta de la grieta. Este puede ser interpretado en términos de las relaciones intensidad de esfuerzos/razón de propagación de la grieta o potencial/razón de propagación para un sistema dado de medio/aleación sujeto a diferentes historias de cargas en las cuales las reacciones limitantes y las controladoras de la propagación pueden ser definidas [58]. Fundamentalmente el conocimiento del transporte de masa, la razón de pasivación y las razones de deformación en la punta de la grieta, proporcionan gran información indicando los cambios necesarios en el sistema para reducir en buena medida el problema particular de agrietamiento controlado por el medio.

La importancia fundamental de la pasivación sobre los procesos de propagación de grietas en sistemas medio acuoso/aleación dúctil, también, presentan un método analítico para determinar los rangos de potencial donde la susceptibilidad puede ser muy severa; en primera instancia por la determinación de la razón de pasivación, comparando las razones de disolución de la superficie fresca y completamente pasivada para determinar si un radio grande de grieta es posible, o por barridos potenciodinámicos a diferentes velocidades. Esta capacidad de predicción rápida es útil en análisis de falla preliminares o en la asesoría de riesgos, pero esta normalmente debe ser atenuada dado que estas técnicas indicaran únicamente la posibilidad de severas susceptibilidades.

### 2.5.3 Predicción Cuantitativa

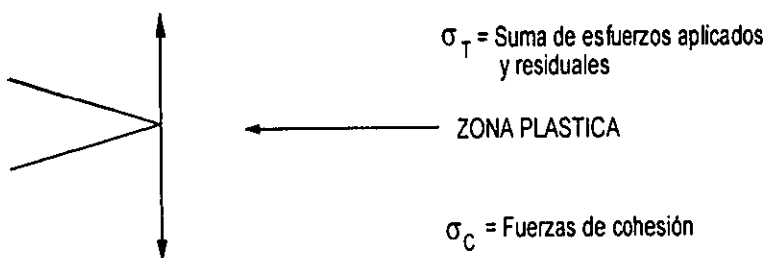
En años recientes se ha enfatizado el estudio del agrietamiento en medios diluidos donde las velocidades de propagación relevantes son menores a  $10^{-7}$  cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, el uso de parámetros de mecánica de la fractura como intensidad de esfuerzos (K), desplazamiento de la grieta abierta (COD) etc. Son usados en el diseño, considerando algunos que son de importancia secundaria cuando se toman en cuenta los parámetros fundamentales que

controlan el agrietamiento en los sistemas medio acuoso/aleación dúctil. Consideran que su importancia radica en la influencia sobre el evento de rompimiento de la película de óxido, la subsecuente razón de rompimiento y el fácil flujo de la solución a la punta de la grieta. Scully [61], ha descartado que un criterio de iniciación basado únicamente en la deformación hasta fractura del óxido, deberá ser incompleto, dado que el agrietamiento no se observa por debajo de un valor crítico de esfuerzo aplicado en algunos sistemas [62-66] (en los cuales eventualmente la deformación hasta fractura puede ser excedida). Entonces, la importancia fundamental de la razón de deformación en la punta de la grieta nos lleva a las consecuencias prácticas en los análisis de predicción de falla y metodología de evaluación. En primer término deberá haber un continuo entre la razón de propagación de la grieta entre cargas estáticas, dinámicas y cíclicas [58,67] y esto tiene un impacto sobre los códigos de predicción de vida basados en la mecánica de la fractura.

## 2.6 HIPOTESIS Y OJETIVO

De acuerdo con los resultados publicados, desde 1950 se han desarrollado un gran número de investigaciones, con el objetivo de esclarecer el fenómeno del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en medios de gas amargo. Una de las primeras explicaciones propuestas era que: el agrietamiento es promovido por la polarización anódica. El mecanismo propuesto por Hill [68], para explicar el fenómeno del agrietamiento por corrosión bajo tensión establece que, debido a la presencia de agua libre y concentraciones críticas de  $H_2S$ :

1. Debe existir la presencia de una grieta o un defecto.



2. Existen una serie de reacciones electroquímicas del acero en contacto con el medio acuoso rico en H<sub>2</sub>S, resultando en la producción de hidrógeno atómico el cual es adsorbido por la red cristalina del acero y cuando este hidrógeno atómico se acumula es absorbido por la red del acero.

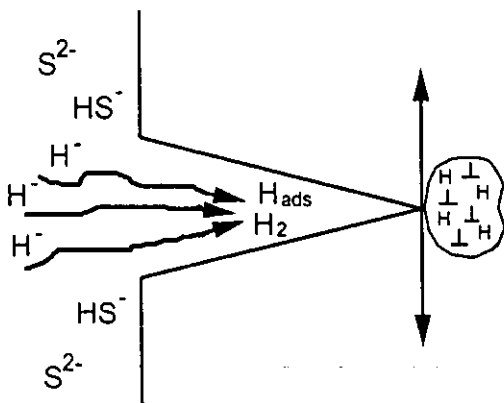


Siendo los electrones la fuente para la reducción de ion Hidrógeno.



3. La suma de los esfuerzos aplicados y residuales más los producidos por la presión del hidrógeno, generan un incremento en el estado de esfuerzos ( $\sigma_T^H$ ) al que está sometido el acero. De igual forma la adsorción del hidrógeno produce una disminución en las fuerzas atómicas de cohesión ( $\sigma_C^H$ ), produciendo un decremento en la resistencia mecánica del acero.

Los iones S<sup>2-</sup> y HS<sup>-</sup> previenen la re-combinación del hidrógeno atómico en la superficie, facilitando la entrada del hidrógeno en el acero y la absorción de este por la matriz.



$$\sigma_T^H = \sigma_T + \text{esfuerzos inducidos por presión de hidrógeno}$$

$$\sigma_C^H = \sigma_C - \sigma_C^H \text{ adsorbido} < \sigma_C$$

4. Por lo tanto una grieta se desarrollará si:

$$\sigma_T^H > \sigma_C^H$$

Y cuando la presión interna del hidrógeno es baja.

Esto es, que la corrosión del acero en un medio de sulfuro de hidrógeno acuoso, es un proceso electroquímico en el cual el hidrógeno atómico es formado en el electrolito.

Berkowitz et. al. [69] estudiaron el papel del hidrógeno en el ACBE de aceros de baja aleación. Ellos demostraron que el  $H_2S$  no está involucrado directamente en el ACBE de acero de baja aleación. Pero este participa aumentando la razón de disolución del hierro y la cantidad relativa de hidrógeno absorbido. De manera similar la disolución del hierro actúa solamente proporcionando la evolución de hidrógeno y no participa directamente en proceso de fragilización, por lo tanto, explícitamente propone que el ACBE es una manifestación de la fragilización por hidrógeno.

### 2.6.1 HIPÓTESIS

Los estudios más recientes presentan discrepancias en cuanto a la explicación del fenómeno, principalmente por el gran número de mecanismos propuestos. Sin embargo, hasta el momento no hay un mecanismo que pueda ser aplicado directamente en la explicación del ACBE en todas las posibles formas que se manifiesta. Se observa que la principal discrepancia radica en cual de todas las variables controla el proceso. Por lo tanto, los mecanismos disponibles se fundamentan sobre muy variadas posturas que van desde la disolución anódica como principal fuerza motriz hasta, la difusión de defectos del material del interior hacia la punta de la grieta.

El acero API X-80 es un grado de acero microaleado diseñado para construir tuberías de transporte de hidrocarburos ácidos (gases amargos). La microestructura e inclusiones presentes en el acero como resultado del proceso de laminación determinan en gran medida su comportamiento. Un factor importante en la sensibilidad de este acero a su degradación es que durante el proceso de laminación controlada, principalmente cuando se efectúa a una baja temperatura el último paso de laminación, la microestructura resultante es conocida como duplex, principalmente a que las líneas de flujo del acero dan lugar a la formación de bandas de ferrita y perlita. Sin embargo, una fuerte deformación localizada o una rápida velocidad de enfriamiento producirán la formación de ferritas aciculares, martensitas e inclusive hasta bainitas. Adicionalmente, el tamaño, forma, distribución y naturaleza química de las inclusiones juegan un papel preponderante en la generación y crecimiento de las grietas. También, deben tomarse en consideración los cambios microestructurales inducidos por el proceso de unión de la tubería. Otro aspecto de gran interés es la temperatura de trabajo a la

cual puede estar sometida la tubería de acero, debido principalmente a que la temperatura de extracción del gas natural puede ser mayor a los 150°C cuando los pozos son de gran profundidad. Planteadas las condiciones bajo las cuales se analizara el comportamiento del sistema se espera que el mecanismo propuesto por Hill [68], describa la respuesta del acero API X-80 al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo a temperatura ambiente. Además se espera que el acero presente una baja susceptibilidad al ACBE a temperaturas mayores iguales o superiores a los 150°C. Para estudiar la susceptibilidad al ACBE del acero X-80. Así como, el efecto de la microestructura y la temperatura de trabajo se plantean los siguientes objetivos.

### 2.6.2 OBJETIVO

Se plantea como objetivo principal, investigar la influencia de la microestructura de llegada (paralela y perpendicular a la laminación) sobre el mecanismo de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. Mediante tratamientos térmicos se modificará la microestructura para estudiar el efecto de esta sobre el ACBE. Haciendo especial énfasis en el efecto de las inclusiones y precipitados en el fenómeno. Para el caso de las inclusiones y fases secundarias, sin la posibilidad de modificar el proceso de producción para cambiar la naturaleza, tamaño, forma y distribución, se estudiará el comportamiento de estas en el atrapamiento de hidrógeno en las primeras, en las segundas su influencia sobre la deformación plástica.

### **2.7 BIBLIOGRAFIA**

1. R.W. Staehle, en "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Eds. R. W. Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen, Ed. National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX. 1969.
2. R. Newberg and H. Uhlig, *Journal of Electrochemical Society*, 120 (1973) p. 1692.
3. E. H. Dix, *Transactions Institute of Metals Division of AIME*, 137 (1940) p.11.
4. P.C. Wang, H. Ide, J.K. Tien and H.G. Wheat, en "Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking". Eds. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle. Ed. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale PA. (1992) pp. 399-410.
5. C. Lea and E.D. Hondros, "Intergranular Microchemistry and Stress Corrosion Cracking", *Proceedings of The Royal Society*, 377 A (1981), pp. 477-501.

6. F.A. Champion, "Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys", Institute of Metals, London, U.K. (1948) p. 468.
7. H.L. Logan, *Journal of Research National Bureau of Standards*, 48 (1952) p.99.
8. R.N. Parkins, *The Journal of Minerals Metals and Materials Society*. Vol. 44, Num.12, December (1992),pp. 12-19
9. P.R. Swann and H.W. Pickering, *Corrosion*, Vol. 19 (1963), pp. 369-372t.
10. M. Henthorne and R.N. Parkins, *British Corrosion Journal*, Vol. 2 (1967), pp. 186-192.
11. R. D. Tems and R.N. Parkins, *Proceedings of the 5<sup>th</sup>. European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann Univ. of Ferrara, Italy, (1980), pp. 857-871.
12. R.N. Parkins, A. Alexandridou and P. Majumdar, *Materials Performance*, Vol. 25, No. 10 (1986), pp. 20-27.
13. D. B. Kasul and L. A. Heldt, *MRS Bulletin*, Vol. 14, No. 8 (1989), pp. 37-43.
14. A. J. Forty and P. Humble, *Philosophical Magazine*, Vol. 8 (1963), p. 247.
15. A.J. McEvily Jr. and A.P. Bond, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 112, No. 2 (1965), p. 131.
16. T.R. Pinchback, S.P. Clough and L.A. Heldt, *Metallurgical Transactions*, Vol. 6 A (1975), p. 1479.
17. A.J. Forty, "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Cracking", Ed. T.N. Rodin (Interscience, 1959) p. 99.
18. K. Sieradzki and R.C. Newman, *Philosophical Magazine*, Vol. 51 A (1985), p. 95-132.
19. A. Paskin, K. Sieradzki, D.K. Som and G.J. Dienes, *Acta Metallurgica*, Vol. 31 (1983), p.1253.
20. E.N. Pugh, J.V. Craig and W.G. Montague, *Transactions ASM*, Vol. 61 (1968), p. 468.
21. D.V. Beggs, M.T. Hahn and E.N. Pugh, *Troiano Honorary Symposium on Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, Ed. R. Gibala (ASM, Metals Park, OH, 1984), p.181.
22. E.N. Pugh, *Corrosion*, Vol. 41 (1985), pp. 517-526
23. F.A. McClintock and J.R. Rice, "Environmental Degradation of Stressed Materials", Report of the ARPA Materials Research Council Summer Conference, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, p. 202, July 1971.
24. R.M. Thomson and J.P. Hirth, "Environmental Degradation of Stressed Materials", Report of the ARPA Materials Research Council Summer Conference, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, p. 182, July 1971.



25. A.S. Keh and S. Weissman, Eds. G. Thomas and J. Washburn, *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Interscience, New York, p. 131 (1963).
26. G. Langford and M. Cohen, *Transactions ASM*, Vol. 62 (1969), p. 623.
27. J.R. Rice and R.M. Thomson, *Philosophical Magazine*, Vol. A29 (1974), p. 73.
28. J.J. Gilman, *Proceedings of the Conference Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, Unieux-Firminy, France, June 12-16 (1973), pp. 326-331.
29. J.P. Hirth, *Proceedings of the Conference Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, Unieux-Firminy, France, June 12-16 (1973), pp. 1-10.
30. F.A. McClintock, *Proceedings of the Conference Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, Unieux-Firminy, France, June 12-16 (1973), pp. 455-472.
31. R. W. Bauer and H.G.F. Wilsdorf. Report No. MS-3533-106-72U, University of Virginia, VA, August 1972.
32. C.D. Beachem, *Metallurgical Transactions*, Vol. 3 (1972), p. 437.
33. S.P. Lynch, *Journal of Materials Science*, Vol. 20 (1985), p. 3329.
34. S.P. Lynch, *Corrosion Science*, Vol. 22 (1982), p. 925.
35. S.P. Lynch, "Hydrogen Effects in Metals", Eds. I.M. Bernstein and A.W. Thompson (TMS-AIME, Warrendale, PA. 1981), p. 863.
36. S.P. Lynch, *Journal of Materials Science*, Vol. 21 (1986), p. 692.
37. S.P. Lynch, Department of Defense, *Aircraft Materials Report 119* (Commonwealth of Australia, 1986).
38. K. Kamachi, T. Otsu and S. Obayashi, *Transactions Japanese Institute of Metals*, Vol. 35 (1971), p. 64.
39. I.R. Kramer, B. Wu and C.R. Feng, *Materials Science and Engineering*, Vol. 82 (1986), p. 141.
40. M.J. Kaufman and J.L. Fink, *Acta Metallurgica*, Vol. 36 (1988), p. 2213.
41. H.K. Birnbaum, "Hydrogen Effects on Material Behavior", Eds. N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS 1990, pp.639-659.
42. A.H. Cottrell, *Materials Science and Technology*, Vol. 6 (1990), pp. 121-123.
43. A.H. Cottrell, *Materials Science and Technology*, Vol. 6 (1990), pp. 325-329.

44. S.T. Mandziej, "Parkins Symposium-Fundamental Aspects on Stress Corrosion Cracking". Eds. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle, TMS Warrendale, PA. (1992), pp. 215-230.
45. R.N. Parkins, "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking". Eds. R.W. Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen (Houston, TX. NACE, 1969), p.361.
46. R.N. Parkins, "Mechanisms of SCC", Corrosion, ed. L.L. Shreir (London, Newnes-Butterworth, 1970).
47. R.N. Parkins, "The Controlling Parameters in SCC", Paper presented at The 5<sup>th</sup>. Symposium on Line Pipe Research, American Gas Association, 1974.
48. R.N. Parkins and R.R. Fessler, Materials Engineering Applied, Vol. 1 (1978), p. 80.
49. R.N. Parkins, P.W. Slattery and B.S. Poulson, Corrosion, Vol. 37 (1981), p. 650.
50. R.N. Parkins, British Corrosion Journal, Vol. 8 (1973), p.117.
51. C. L. Briant, Metallurgical Transactions A, Vol. 10<sup>a</sup>, (1979), 181-189.
52. F.P. Ford, "Models and Predictions of Environmentally-Assisted Cracking", in Corrosion Sous Contrainte Phénoménologie et Mécanismes, BOMBANNES (33) del 23 al 28 de Septiembre de 1990.
53. R.A. Oriani, "Hydrogen Effects in High-Strength Steels", in Environment-Induced Cracking of Metals, Ed. R.P. Gangloff and M.B. Ives (Houston, TX. National Association of Corrosion Engineers, 1990) 439-447.
54. R.J. Galvele, "Parkins Symposium-Fundamental Aspects on Stress Corrosion Cracking". Eds. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle, TMS Warrendale, PA. (1992), pp. 85-102.
55. R.C. Newman and R.P.M. Procter, "Stress Corrosion Cracking: 1965-1990", British Corrosion Journal, 25 (1990), pp. 259-269.
56. R.N. Parkins, Corrosion, 43, (1987) p. 130.
57. R.N. Parkins and P.M. Singh, Corrosion, 46, (1990) pp. 485-498.
58. F.P. Ford, "Mechanisms of Environmental Cracking Peculiar to the Power Generation Industry", Report NP2589, EPRI, Palo Alto, September 1982.
59. F.P. Ford, "Stress Corrosion Cracking", in Corrosion Processes, Ed. R.N. Parkins, Applied Science, 1982.

60. F.P. Ford, "The Crack Tip System and its Relevance to the Prediction of Environmentally-Assisted Cracking", in *Proceedings of First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals*, Kohler, WI, October 1988. Published by NACE, pp. 125-138.
61. J.C. Scully, *Corrosion Science*, Vol. 15, (1975) p. 207.
62. R.N. Parkins, ASTM-STP 665, (Eds. G.M. Ugiansky and J.H. Payer, 1977) p. 5.
63. J.C. Scully and T. Adepoju, *Corrosion Science*, Vol. 17, (1977) p. 789.
64. J.M. Sutcliffe, R.R. Fessler, W.K. Boyd and R.N. Parkins, *Corrosion* 28, (1972) p. 313.
65. M. Kermani and J.C. Scully, *Corrosion Science*, Vol. 89, (1979) p. 19.
66. W.R. Wearmonth, G.P. Dean and R.N. Parkins, *Corrosion* 29, (1973) p. 251.
67. F.P. Ford D.F. Taylor, P.L. Andresen and R.G. Ballinger, "Corrosion-Assisted Cracking of Stainless Steel and Low Alloy Steels in LWR Environments", Report NP5064S, February 1987, EPRI, Palo Alto, CA.
68. R.T. Hill, "Specification and Fabrication of Steels for use in Sour Hydrocarbon Pipelines", *Proceedings International Conference on HSLA Steels*, Eds. J.M. Gray, et.al., (1985) p. 753.
69. B.J. Berkowitz and H.H. Horowitz, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 129, (1982) p. 468.

## CAPITULO 3

### INFLUENCIA DEL MEDIO AMBIENTE

#### 3.1 CONTEXTO

Cuando una tubería de acero es expuesta a severas condiciones de servicio, se requiere un cierto tiempo de incubación antes de que las grietas se desarrollen. A principios de los setentas se realizaron una gran cantidad de estudios con el objetivo de desarrollar una tubería de acero que fuera resistente al agrietamiento en medios amargos [1].

Las tuberías modernas, a pesar de su excelente ductilidad, dureza y soldabilidad no están necesariamente libres de defectos. Las grietas y otros defectos están inevitablemente presentes en aceros y son producidos principalmente durante el proceso de fabricación o durante servicio. La integridad y vida útil de una tubería para gas amargo depende en gran medida de las propiedades que controlan la resistencia a la propagación de una grieta asistida por el medio ambiente, ya sea bajo cargas estáticas o dinámicas. El riesgo de transportar crudo y gas amargo crece a medida que se incrementa la profundidad de los nuevos pozos, mantiene un creciente interés en la producción, predicción y caracterización del comportamiento de las tuberías de acero [2].

Existen muchas diferencias de opinión sobre el mecanismo de propagación de la grieta en muchos casos prácticos. La grieta normalmente ocurre a lo largo de los límites de granos de ferrita y queda abierto a discusión si es la segregación de carbono a los límites de grano, o la precipitación de carburos finos en las fronteras del grano las que inducen el crecimiento de la grieta.

El trabajo desarrollado por R.W. Staehle [3] representa uno de los más fructíferos esfuerzos que se han realizado para encontrar la forma de predecir el comportamiento de los materiales sometidos a medios agresivos. Consiste en la construcción de diagramas de modos de corrosión. Un diagrama del modo de corrosión proporciona una representación gráfica de la morfología y la intensidad de la corrosión como una función de las variables que la controlan, tales como potencial y pH. Tales diagramas son la analogía cinética de los diagramas pH-potencial y presentan la ocurrencia de varios modos de corrosión en un formato sistemático y simple. Los diagramas de modos de corrosión tienen su aplicación más importante en comparar las condiciones bajo las cuales ocurren varios modos de corrosión con varias composiciones de medios, los cuales pueden ser descritos en las mismas coordenadas. Las condiciones del medio

pueden ser resumidas de una forma similar llamandoles diagramas de definición del medio. Entonces, las condiciones para la ocurrencia de los modos de corrosión es representada en un diagrama que puede superponerse a un diagrama de condiciones ambientales esperadas; entonces, las intersecciones de los modos de corrosión y los medios a los cuales serán expuestos pueden ser determinados. Estas intersecciones definen las circunstancias bajo las cuales ocurren los diferentes modos de corrosión. Este proceso de superposición de diagramas se presenta en la Figura 3.1. La región achurada de la Figura 3.1(a) muestra las regiones de potencial y pH donde los modos de corrosión operan; la región achurada de la Figura 3.1(b) muestran el rango de potencial y pH el cual caracteriza el medio ambiente al cual el material estará expuesto. La Figura 3.1(c) presenta la superposición de las figuras (a) y (b).

Los diagramas del modo de corrosión son determinados inicialmente al acoplar los resultados experimentales con la interpolación entre los datos. Los diagramas de definición del medio también son determinados por mediciones experimentales del rango de condiciones esperadas de manera general, local y aun bajo circunstancias accidentales. Sin embargo, ambos diagramas pueden ser estimados de otras experiencias.

Un modo de corrosión describe la morfología o patrón a través del cual tiene lugar la corrosión. Dividiendo las formas históricas de la corrosión en intrínsecas y extrínsecas. La primera describiendo como el material mismo se comporta y la segunda como el material se relaciona con las circunstancias del medio ambiente. Hay cuatro modos intrínsecos de corrosión: corrosión general, picaduras, corrosión intergranular y corrosión bajo tensión. Estas son bien conocidas y se ilustran en la Figura 3.2. Estos modos intrínsecos son similares a las ocho formas de corrosión propuestas por Fontana [4] y a aproximaciones similares para organizar la morfología de la corrosión. La práctica usual ha sido incluir términos tales como corrosión galvánica y corrosión por hendiduras en la lista. Usando estas formas junto con las de la Figura 3.2 dan una impresión errónea. La corrosión por hendidura no es un modo o forma de corrosión por sí misma. La hendidura, proporciona un medio en el cual los modos intrínsecos pueden ocurrir. Cualquiera o todos los modos de la Figura 3.2 pueden ocurrir en el interior de la hendidura. Además, la hendidura es un elemento de diseño. La hendidura puede ser removida, evitada o tapada. De igual forma, las conexiones galvánicas, la erosión y la fatiga son elementos de diseño y producen un medio único. Cada una de estas formas pueden ser cambiadas por diseño. Los medios que pueden ser producidos por estas configuraciones de diseño se convierten en el grupo de medios que pueden ser descritos en los diagramas de definición del medio.

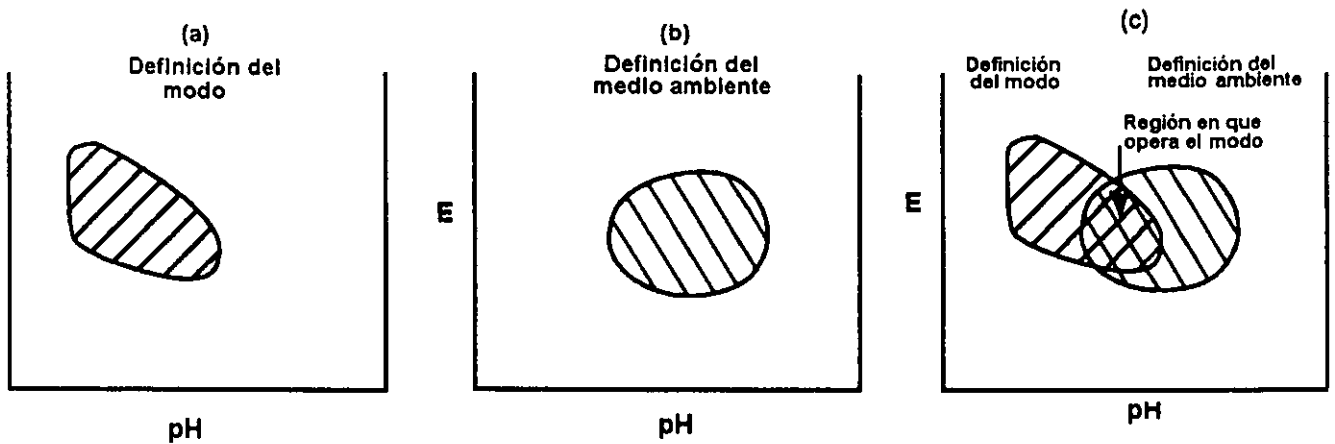


Figura 3.1 a) Representación esquemática de un diagrama de modo de corrosión. b) Diagrama de definición del medio ambiente y c) superposición de ambos.

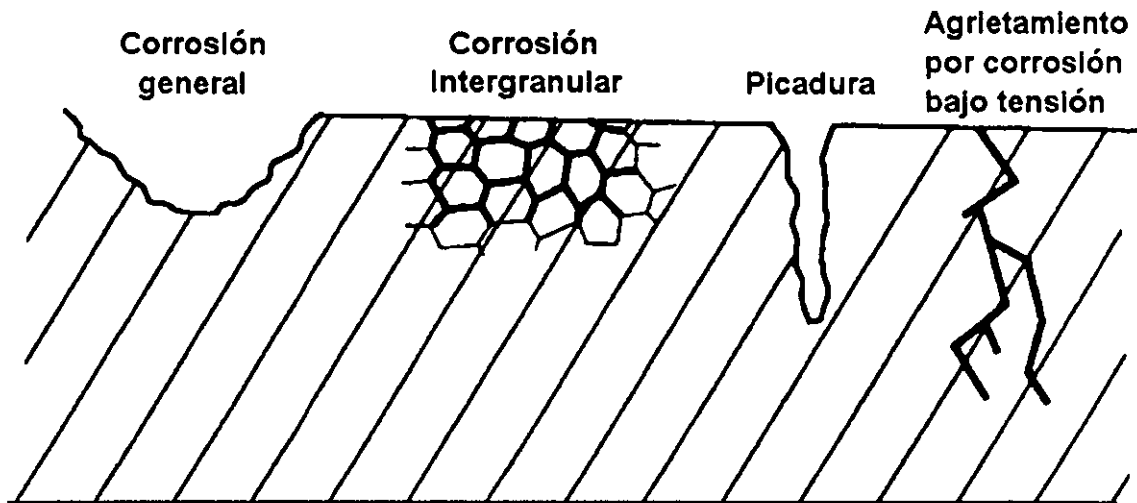


Figura 3.2 Diagrama esquemático de los cuatro modos intrínsecos de la corrosión [3].

Los modos intrínsecos de corrosión propuestos en la Figura 3.2 se relacionan al material mismo y no son afectados por el diseño. Sin embargo ciertas distinciones pueden hacerse; hay condiciones tales como hendiduras y pares galvánicos que pueden ser modificados por diseño. Las hendiduras no son en si mismas una forma de corrosión. Más aún, estas son una condición de diseño que afecta al medio sobre la superficie del metal. Una segunda definición denominada como submodo, por ejemplo un submodo de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, tiene características morfológicas comunes al modo pero es afectado únicamente por temperatura, esfuerzos, especies en medio circundante y la estructura metalúrgica. Es importante hacer esta

distinción de submodos por razones ingenieriles. Primero, en el desarrollo de ensayos acelerados es importante que los resultados de un submodo no sean usados para predecir el comportamiento de otro. Esto se ha hecho de manera errónea por algunos investigadores que estudiando el comportamiento del Inconel 600 en medios alcalinos, han usado estos resultados para predecir el ACBE en agua pura. Segundo, diferentes submodos responden de diferente manera a importantes variables ingenieriles como el esfuerzo. Por ejemplo, algunos submodos de ACBE operan a esfuerzos menores del 10% de límite de fluencia. Sin embargo, otros requieren esfuerzos mucho mayores cercanos al esfuerzo de cedencia. Además, algunos sub-modos, aún para materiales altamente aleados, ocurren fácilmente a temperatura ambiente: mientras que, otros submodos ocurren solamente a temperaturas significativamente elevadas. Tercero, cuando se intenta minimizar o prevenir una forma de corrosión bajo tensión, se pueden tomar acciones tales como disminuir el potencial, el cual minimiza la corrosión que ocurre debida a un proceso esencialmente anódico; sin embargo, esta disminución del potencial puede acelerar un sub-modo de corrosión en otra parte sobre la misma superficie la cual depende directamente de condiciones catódicas.

La idea de los modos de corrosión surge en el marco de la aproximación de diseño basada en la corrosión. Los pasos en esta aproximación proporcionan una base ordenada para prevenir o minimizar la corrosión en cualquier sistema ingenieril. Estos fueron definidos como [3]:

- (1) definición del medio ambiente;
- (2) definición del material;
- (3) definición del modo y submodo;
- (4) superposición de las definiciones de medio ambiente y modo de corrosión;
- (5) definición de falla;
- (6) definición estadística;
- (7) pruebas aceleradas;
- (8) predicción;
- (9) modificación y optimización del diseño, material, medio ambiente y operaciones;
- (10) retroalimentación y corrección.

Los diagramas del modo de corrosión son importantes por:

Primero, el campo de la corrosión es parte de la disciplina general de diseño en ingeniería. Solo que esta es necesaria para analizar y minimizar los esfuerzos a los cuales el material esta sujeto, esto es necesario para analizar y minimizar condiciones corrosivas. Ambos objetivos se relacionan en un nivel fundamental al rompimiento de los enlaces atómicos , y la corrosión es

mucho más eficiente que los esfuerzos en romper estos enlaces. Mientras que el análisis de esfuerzos y la minimización de los mismos son una parte inherente del proceso de diseño, la corrosión no lo es. Es notable que el análisis de esfuerzos, a pesar de su sofisticación institucionalizada, es aún del todo imperfecto, y aún ocurren errores comunes los cuales conducen a la falla. Esto es especialmente cierto para esfuerzos residuales.

Segundo, un ingeniero de diseño no está interesado en conocer los mecanismos atómicos de la corrosión. Los diseñadores quieren primero conocer bajo que condiciones ocurra la falla en los medios a los cuales el material estará expuesto. El diseñador necesita esta información en la forma más simple posible, accesible y autorizada. Los diagramas del modo de corrosión ayudan a proporcionar esta.

Tercero, por muchos años la ocurrencia de las formas intrínsecas de la corrosión han sido caracterizadas por el término susceptibilidad. Por ejemplo, el acero inoxidable es susceptible al ACBE en cloruros. Este concepto de susceptibilidad ha sugerido algún tipo de condiciones secretas y mágicas bajo las cuales ocurre el ACBE. El uso de los diagramas de corrosión integran la ocurrencia del ACBE y los modos intrínsecos en un marco simple y continuo. La ocurrencia de la corrosión deja de ser mágica; más aún, la intensidad de un modo de corrosión es mostrada por una simple topología continua donde la intensidad de la corrosión es una función de variables dominantes tales como potencial y pH. El término susceptibilidad, también implica que algunos materiales no son susceptibles. Esto no necesariamente es cierto. Todos los materiales en bajo ciertas condiciones y en ciertos medios ambientes sufren del ACBE.

Cuarto, los modos de corrosión necesitan ser descritos en términos que puedan ser medidos usando instrumentaciones comunes. Los diagramas del modo de corrosión, muy frecuentemente considerados en las coordenadas de potencial y pH, pueden relacionar en un marco simple, condiciones de operación, datos de laboratorio, termodinámica del medio acuoso y otros sistemas. Más aún, el potencial y el pH puede ser medido simplemente en sistemas ingenieriles operando tan bien como en el laboratorio.

Quinto, los diagramas de modo de corrosión proporcionan bases para comparar las condiciones del medio las cuales afectan la intensidad del modo de corrosión con los varios medios posibles los cuales ocurren en aplicaciones ingenieriles.

Sexto, en la preparación de los diagramas se hace obvia la falta de datos. Pocos de los datos históricos de la corrosión han sido obtenidos sobre un rango suficientemente amplio de condiciones comparables, que la escasez de datos críticos puede ser identificada. Sin embargo, cuando se colocan juntos los datos de muchos trabajos para preparar un diagrama del modo de



corrosión, esta escasez e inconsistencia se convierte rápidamente en aparente.

Septimo, es frecuente que los ingenieros sean sorprendidos por una nueva ocurrencia de algún tipo de corrosión. La sorpresa ocurre por una u otra razón; los materiales no fueron caracterizados adecuadamente en el sentido de los diagramas de corrosión o porque el medio ambiente no fue propiamente caracterizado.

Octavo, los diagramas proporcionan un marco obvio para organizar los datos y para coordinar la adquisición por diferentes organizaciones.

Finalmente, los diagramas, que son el resultado de una correlación empírica de datos, proporcionan un objetivo más obvio para desarrollar teorías usuales. Si estas teorías no explican la topología de los diagramas, estas tienen poco valor [3].

La organización de los datos de corrosión en términos de la mayor influencia del medio fue primeramente hecha por Pourbaix [5]. El demostró que los procesos importantes o regímenes de corrosión, por medio de los cuales el establecía la corrosión general y la pasividad, podían fácilmente definirse usando datos termodinámicos. El también demostró que, para soluciones acuosas, la variable que dominaba la corrosión eran el potencial y el pH. Esta aproximación es similar para algunas sales fundidas y gases y han sido usadas para identificar las regiones de potencial y pH en los cuales la corrosión ocurre. Pourbaix también demostró que las reacciones de oxidación y reducción de las especies del medio pueden ser resumidas de la misma forma. La gráfica de las regiones de corrosión para el hierro y las reacciones de oxidación y reducción para el agua se presentan en la Figura 3.3.

Con la superposición de estos diagramas es posible determinar que reacciones son probables para el hierro y que reacciones ocurrirán en el agua cuando esta es aereada o desaereada. Cuando los comportamientos del metal y del medio son graficados en coordenadas congruentes tales como potencial y pH, es posible superponerlas y determinar que reacciones son posible para el metal y el medio.

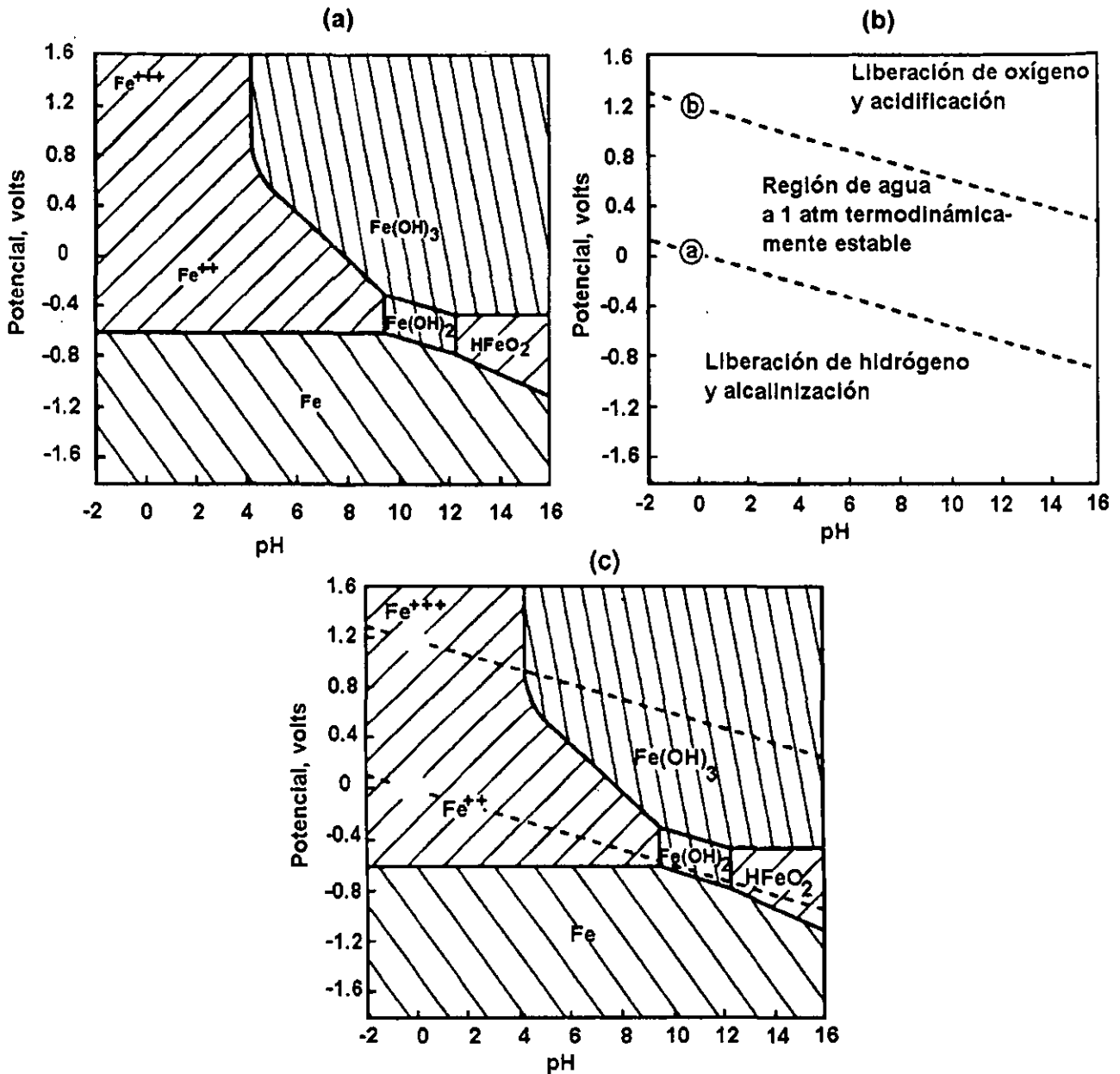


Figura 3.3 a) Diagrama de pH-Potencial del hierro. b) Diagrama de pH-Potencial para el agua. c) Superposición de ambos diagramas. [6]

La superposición de los diagramas del medio y el modo de corrosión consiste en el cuarto paso de la aproximación de diseño basada en la corrosión, los diagramas de estabilidad de los metales, por ejemplo, el del hierro de la Figura 3.3 muestra que los submodos tienen algunos de sus orígenes en las definiciones termodinámicas. Por ejemplo, puede definirse el potencial debajo del cual el hidrógeno es producido y además es estable. Este corresponde más o menos a las circunstancias donde ocurre el ACBE relacionado al hidrógeno. También debe notarse que

muchos procesos de corrosión, por ejemplo, el ACBE deberá ser mínimo donde la solubilidad de las especies iónicas es mínima; esto ocurre frecuentemente más o menos a la mitad de la región pasiva, donde el ACBE es mínimo.

Los diagramas mostrados en la Figura 3.3 son graficados en términos del potencial y el pH, donde estos son parámetros termodinámicos. Sin embargo, estos parámetros son también cinéticos y sus efectos generales sobre los procesos de corrosión están bien establecidos. Porque el potencial y el pH son ambos parámetros termodinámicos y cinéticos, justo como los esfuerzos y la temperatura son parámetros termodinámicos y cinéticos, por lo tanto es conveniente el uso de estos como base para organizar modos de corrosión los cuales son dominados cinéticamente, por ejemplo, picado, agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, corrosión intergranular y corrosión general. La relación entre parámetros termodinámicos y cinéticos en materiales y corrosión es cercana e importante. En metalurgia los diagramas de equilibrio binarios definen las temperaturas a las cuales ocurren las reacciones en estado sólido. Estas temperaturas son resumidas en el diagrama TTT. En electroquímica y corrosión los diagramas potencial-pH definen los potenciales arriba o abajo de los cuales los procesos cinéticos ocurren. El potencial y pH no son los únicos parámetros que afectan significativamente los modos intrínsecos de corrosión. Otros parámetros importantes incluyen a la temperatura, esfuerzo, metalurgia química y estructura, especies complejas y especies tales como carbonatos los cuales contribuyen a la formación de películas pasivas las cuales no son descritas en el simple sistema metal-agua.

La Figura 3.4 muestra un diagrama esquemático el cual está dividido en cuatro regiones de potencial y concentración del electrolito: corrosión general, picado, electropulido y pasividad. Uno de los primeros intentos de superponer datos cinéticos sobre un diagrama de pH-potencial fue hecho por Pourbaix [7] donde presentaba las condiciones para la picadura del hierro como una función del potencial y pH. Una visión gráfica de las condiciones en las cuales el ACBE deberá ocurrir fue presentada por Staehle (Figura 3.5) [8,9]. Este diagrama está basado en el análisis de la dependencia del potencial de los datos de ACBE de acero inoxidable en cloruro de magnesio ebuliendo. En este caso es claro que el ACBE estaba ocurriendo en la región de potenciales de interface entre una región de pasividad sustancial y de rompimiento transpasivo. Por otro lado Parkins y colaboradores también observaron que el ACBE ocurría en la interface de corrosión activa y pasividad [10,11]. En resumen, el hecho de que el ACBE deba ocurrir a potenciales bajos asociados con la presencia del hidrógeno es bien conocida.

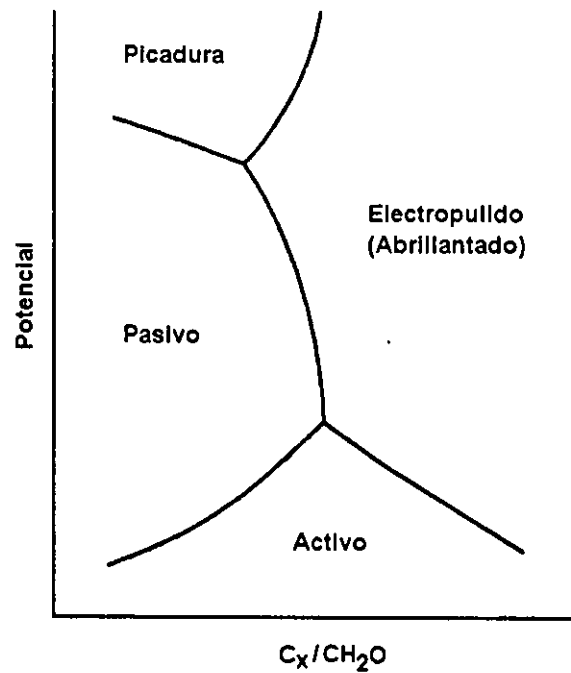


Figura 3.4 Diagrama esquemático de la correlación entre la concentración del electrolito y el potencial [8].

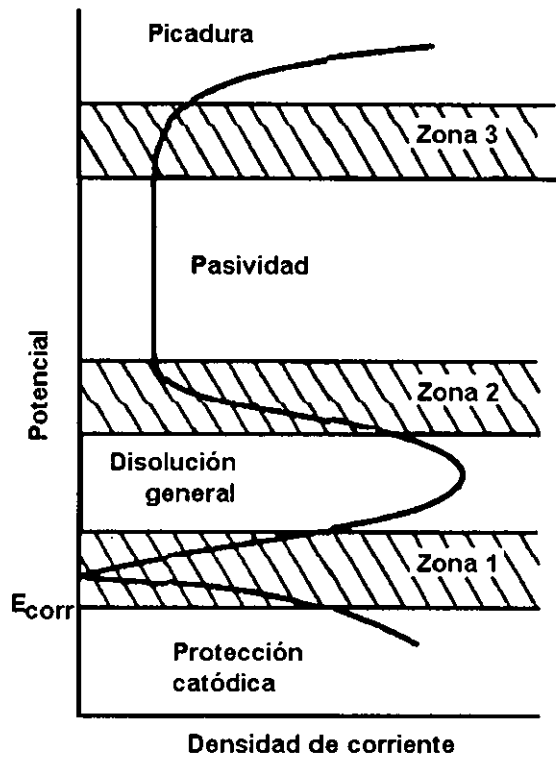


Figura 3.5 Diagrama esquemático de las regiones de potencial en las cuales el ACBE es razonable que ocurra [9].

### 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método tradicional usado para calificar a una tubería de acero para hidrocarburos ácidos ha sido la prueba de carga constante uniaxial (Norma NACE TM 0177)[12]. Este método utiliza muestras pequeñas, las cuales se sumergen en una solución de 50 g de cloruro de sodio y 5 g de ácido acético glacial, disueltos en 945 g de agua de mar sintética de acuerdo a la Norma ASTM D1141, saturada con sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). El resultado se expresa como un esfuerzo umbral aparente, por debajo del cual no se observa crecimiento de la grieta durante las 720 horas de duración de la prueba. Este esfuerzo umbral es un índice de la susceptibilidad, que permite monitorear entre los aceros candidatos, esta metodología de prueba se ha establecido para evaluar la conducta del acero en ambientes de servicio reales.

Con el objetivo de determinar la respuesta electroquímica del acero en la solución propuesta por la Norma NACE TM-0177-90 [12], se realizaron estudios para determinar el potencial de corrosión por medio de curvas de polarización utilizando un potenciostato automatizado GAMRY CMS-105, en las direcciones paralela y transversal a la laminación. Para este fin, se cortaron muestras cúbicas de  $1\text{cm}^3$ , se montaron en baquelita para exponer un área de  $1\text{cm}^2$  a la solución. Para establecer contacto eléctrico, se maquinó lateralmente una perforación con cuerda donde se inserta un tornillo el cual va soldado a una varilla de acero, como se muestra en la Figura 3.6, se utilizó de referencia un electródo de Calomel y un contraelectrodo de grafito. El pH de la solución fue fijado aproximadamente en 3.5, los datos obtenidos serán insertados en el diagrama de pH-Potencial correspondiente a la superposición de los diagramas del agua y del hierro en agua con el objetivo de establecer las condiciones de interacción entre la superficie del acero y la solución.

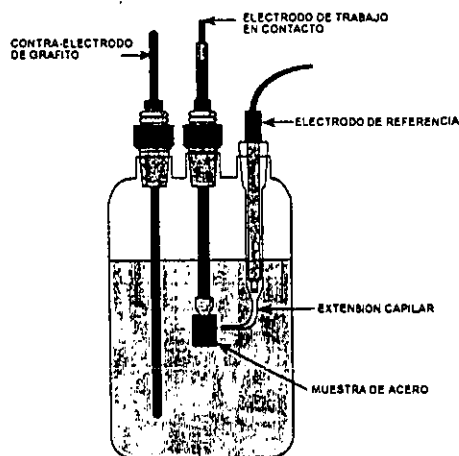
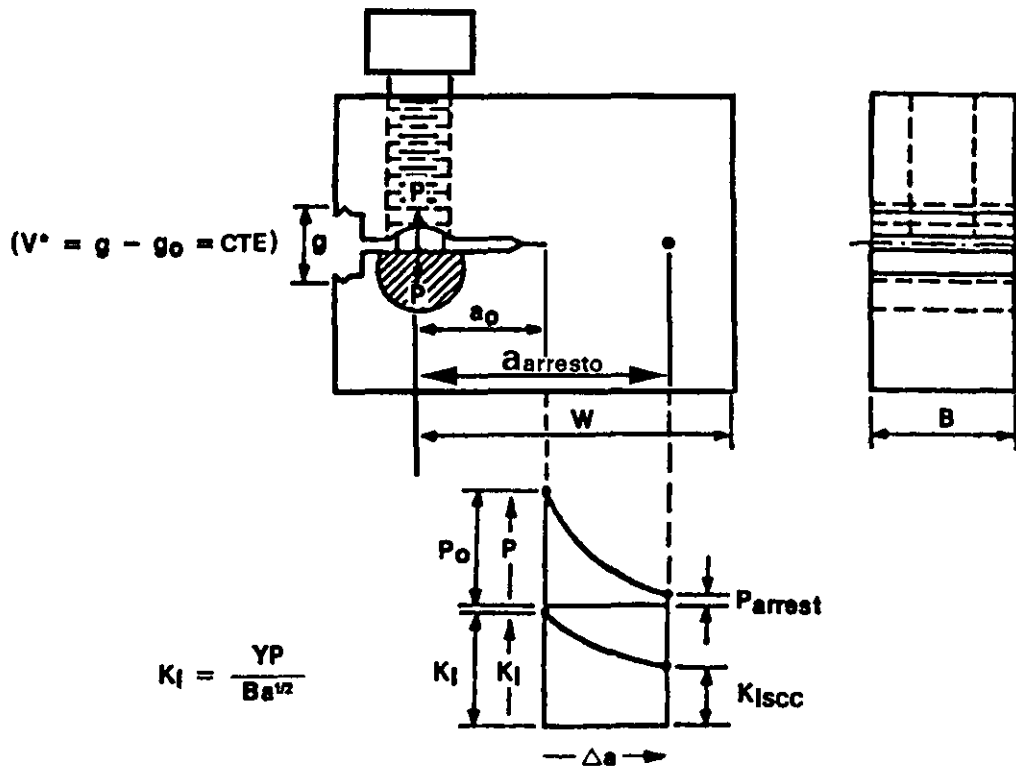


Figura 3.6 Arreglo utilizado para el estudio electroquímico.

Para obtener datos cuantitativos que permitan un análisis predictivo de vida útil, es más común utilizar muestras pre-agrietadas de mecánica de la fractura (Figura 3.7 [13]). La fuerza impulsora de una grieta avanzando puede ser medida aplicando la teoría elástico-lineal de la mecánica de la fractura por medio del factor de intensificación de esfuerzos  $K$ . Debajo de un cierto valor crítico del factor de intensidad de esfuerzos,  $K_{Isc}$ , el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo no deberá ocurrir, ya sea que una grieta no se inicie o que las existentes no crezcan. El subíndice I se refiere al modo de abertura de grieta, en el cual las superficies de fractura son desplazadas perpendicularmente al plano del agrietamiento debido a un esfuerzo normal uniaxial. Donde  $K$ , está expresada en términos de la carga aplicada, tamaño de la grieta y geometría de la muestra,  $K_{Isc}$  define la mayor grieta que puede existir en un medio ambiente sin que se presente la propagación en la forma del ACBE.



$$Y = (30.96 \left(\frac{a}{W}\right) - 195.8 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 730.6 \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 1186.3 \left(\frac{a}{W}\right)^4 + 754.6 \left(\frac{a}{W}\right)^5)$$

$$0.3 \leq \frac{a}{W} \leq 0.8$$

Figura 3.7 Diseño de las muestras WOL modificadas y límites de comportamiento.

La composición química del acero microaleado se presenta en la Tabla 1. Las muestras

utilizadas fueron maquinadas a partir de una placa de aproximadamente 120x100 cm, de acuerdo a la denominación establecida T-L y L-T (la primera letra indica la dirección del esfuerzo a aplicar y la segunda indica la dirección a lo largo de la cual la grieta se habrá de propagar), como se muestra en la Figura 3.8, en este capítulo solo se utilizaron muestras de llegada. Las dimensiones de las muestras del tipo cargado de cuña abriendo modificadas, son función del espesor como se muestra en la Figura 3.9 [14].

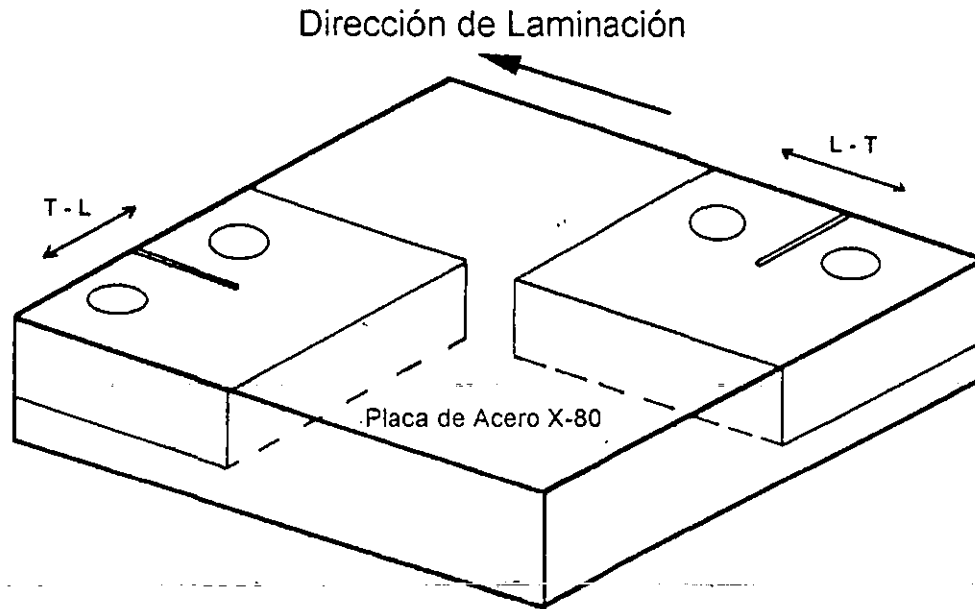


Figura 3.8 Orientación de las muestras WOL maquinadas.

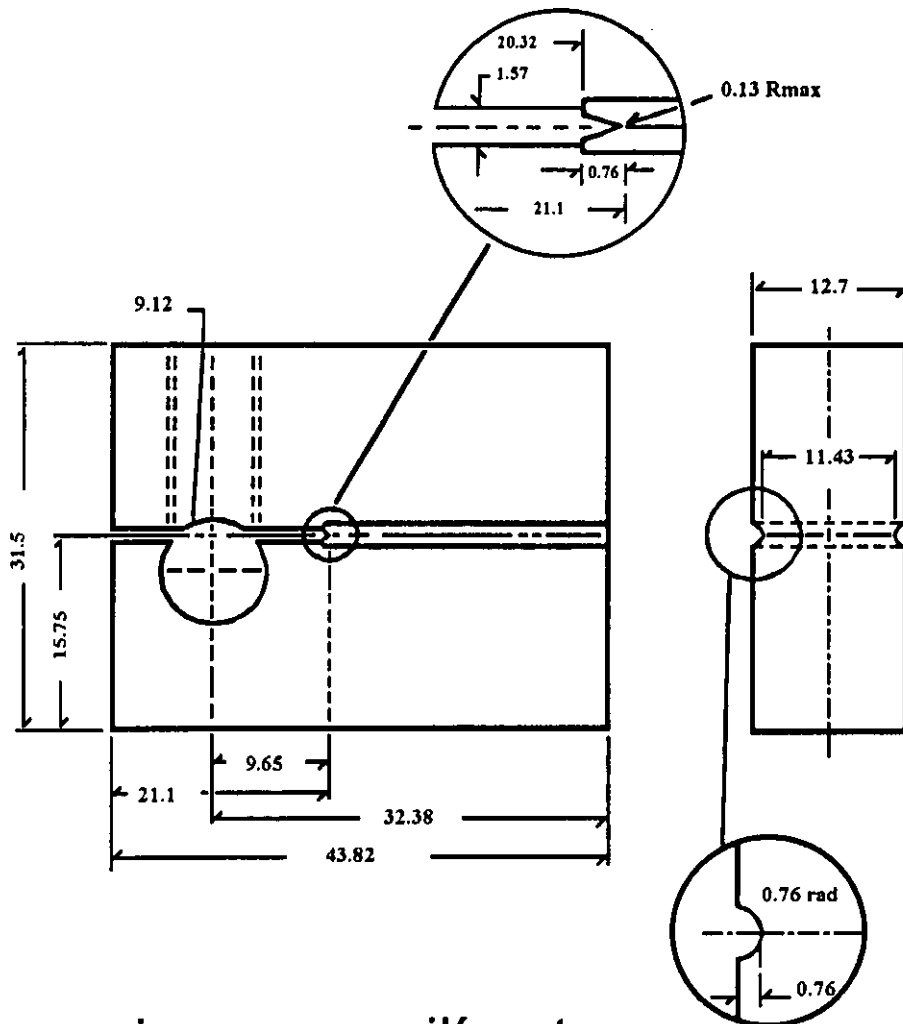
Al inicio las muestras fueron muescadas utilizando un disco de filo de diamante con un espesor de 0.35 mm, hasta una profundidad entre 2 y 3 mm. Con el objetivo de minimizar el efecto de la zona de deformación, las muestras fueron cargadas por medio del tornillo a la intensidad de esfuerzos marcada en la Tabla 3.2, y sumergidas en la solución de prueba hasta que la grieta era iniciada. Toda vez, que la grieta iniciaba, las muestras fueron descargadas y vueltas a cargar a la misma intensidad de esfuerzos de prueba. De esta manera siempre se realizaba la prueba sobre grietas lo suficientemente afiladas.

Tabla 3.1. Composición química del acero X-80, obtenida por absorción atómica % en peso.

| C    | Si   | Mn   | P     | S     | Al    | Ni   | Cr   | Mo   | V    | Nb    | Ti    | Fe   |
|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| 0.13 | 0.20 | 1.52 | 0.007 | 0.009 | 0.028 | 0.21 | 0.11 | 0.05 | 0.10 | 0.038 | 0.005 | Bal. |

El cargado de las muestras se realizó a temperatura ambiente haciendo uso de la técnica de

deformación de la cara opuesta [15], para medir la intensidad de esfuerzos aplicada  $K_{I_0}$ . Las pruebas de crecimiento de grietas se realizaron en una autoclave instrumentada de acero inoxidable 316 L, con una capacidad de hasta 1500 ml. El dispositivo experimental se muestra en la Figura 3.10.



## Dimensiones en milímetros

Figura 3.9 Dimensiones de las muestras WOL modificadas [14]

Los productos de corrosión en las muestras agrietadas se caracterizaron por análisis puntuales y mapeos elementales con un sistema de espectroscopía de rayos X dispersados, instalado en un microscopio electrónico de barrido. La preparación de las muestras se realizó utilizando procedimientos estandar de metalografía, desbaste, pulido y ataque químico con Nital 2.



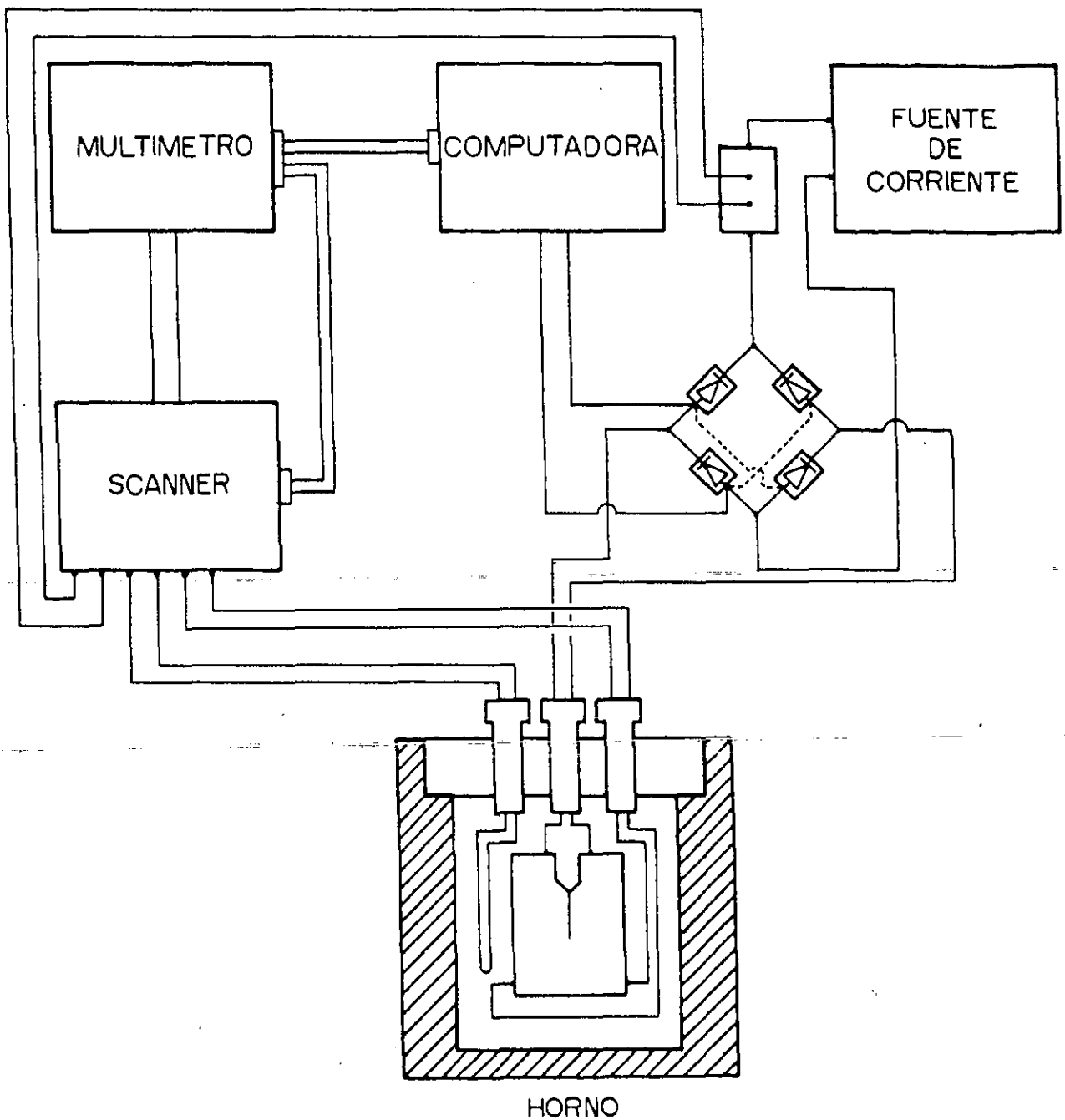


Figura 3.10 Diagrama del dispositivo experimental utilizado para monitorear el crecimiento de las grietas a temperaturas por arriba del punto de ebullición por medio de la técnica de caída de potencial.

El autoclave fue cerrado cargandose con H<sub>2</sub>S hasta alcanzar una presión de 0.7 Mpa, calentando hasta la temperatura de prueba. Las condiciones experimentales seleccionadas se presentan en la Tabla 3.2. El crecimiento de la grieta fue medido utilizando la técnica de caída de potencial desarrollada por P.L. Andresen [16] y reportada por P. Shewmon and Y. Xue [17]. El tornillo de carga está aislado electricamente por medio de un delgado disco de óxido de zirconio. Aplicando una corriente directa de 4 A a través de la muestra. La diferencia de potencial establecida entre ambos lados de la muestra es determinada por medio de un micro-voltímetro analógico-digital, el cual envía la señal digital a una computadora HP 9000, donde se procesan y almacenan los resultados. La polaridad de la corriente fue invertida a una frecuencia de 6 ciclos por minuto con el objetivo de disminuir el efecto de polarización sobre las superficies expuestas al medio. El valor promedio obtenido después de 200 intercambios de polaridad corresponde a un punto en la gráfica de crecimiento de grieta [16].

Tabla 3.2. Condiciones experimentales y cargas aplicadas.

| Muestras de Llegada | K <sub>i</sub> Inicial (Mpa*m <sup>1/2</sup> ) | Temperatura de Prueba (°C) | Presión final (Psi) | Solución Utilizada |
|---------------------|--|----------------------------|---------------------|--------------------|
| T-L.1               | 40.5   | 106                        | 14.7                | NACE               |
| T-L.2               | 40.5   | 150                        | 20.2                | NACE               |
| T-L.3               | 40.5   | 200                        | 30                  | NACE               |
| T-L.4               | 50   | 200                        | 30                  | NACE               |
| T-L.5               | 50   | Ambiente                   | Atmosférica         | A.M.S.             |
| T-L.6               | 50   | Ambiente                   | Atmosférica         | NACE               |
| T-L.7               | 50   | Ambiente                   | Atmosférica         | NACE sin NaCl      |
| L-T.1               | 50   | Ambiente                   | Atmosférica         | A.M.S.             |
| L-T.2               | 50   | Ambiente                   | Atmosférica         | NACE               |
| L-T.3               | 50   | Ambiente                   | Atmosférica         | NACE sin NaCl      |

Solución NACE: 5% NaCl + 0.5% Acido Acético + 94.5% H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>S (ASTM D-1141).

Solución A.M.S.: 5% NaCl + 0.5% Acido Acético + 94.5% H<sub>2</sub>O.

Solución NACE-NaCl: 0.5% Acido Acético + 99.5% H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>S.

Se propone la realización de pruebas a temperatura ambiente debido a la posibilidad que a temperaturas por arriba del punto de ebullición no se presente crecimiento de las grietas. Adicionalmente se evaluará el efecto combinado de los iones cloruro y sulfuro presentes en la solución NACE.

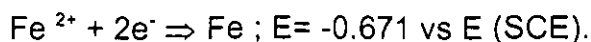
### 3.3 RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.3.1 Caracterización Electroquímica.

Las pruebas realizadas en el sistema Autotafel (ACM) en comparación con los resultados obtenidos en el potencióstato Gamry presentan serias discrepancias en cuanto a la velocidad de corrosión, debidas principalmente al método de análisis. Mientras el potencióstato utiliza la ecuación de Stearn-Geary [18], la cual se basa en una regresión lineal de las curvas anódica y catódica. El sistema Autotafel tiene la opción de fijar las pendientes sobre las regiones lineales de comportamiento de Tafel. Sin embargo, fijando los límites de barrido de potencial a la región del comportamiento lineal ( $\pm 110$  mV del potencial de corrosión), el potencióstato genera valores de velocidades de corrosión diferentes a los obtenidos por autotafel. En la Tabla 3.3, se muestran los resultados para diferentes microestructuras del acero API X-80, de llegada en las dos direcciones de laminación T-L y L-T y las obtenidas por tratamientos térmicos, las pruebas se realizaron en tres diferentes medios; agua de mar sintética (Norma ASTM 1141, pH=4), solución NACE (Norma TM-0177-92, pH=3) y la solución NACE sin agregar cloruro de sodio.

De manera general se observa que los potenciales de corrosión se vuelven más negativos con la solución NACE, de tal forma que las reacciones se encuentran muy cerca de la frontera de pasivación. También cabe resaltar que de un sistema de prueba a otro se presentan diferencias entre los potenciales de corrosión. Mientras que, la discrepancia en los valores de las velocidades de corrosión es mayor de un sistema a otro. Dada la dispersión de los resultados obtenidos en el sistema Autotafel se utilizarán los datos obtenidos por el análisis de Tafel realizado en el Potencióstato GAMRY, para analizar el comportamiento de cada microestructura, en el cual la dependencia del error experimental para el análisis de estos resulta menor, fijando un potencial de  $\pm 110$  mV del potencial de corrosión con la finalidad de eliminar el error de apreciación de la región lineal de la curva de polarización.

Los potenciales de corrosión en todos los casos son mayores que el correspondiente a la reacción de disolución del hierro. Lo cual indica que en todas las soluciones la disolución representa un factor a considerar en el crecimiento de grietas, siempre que estas se encuentren en contacto con la solución.



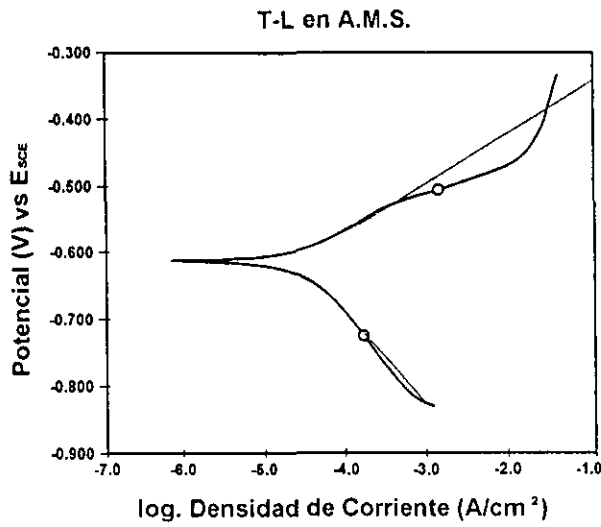
En las muestras de llegada T-L se observan las menores velocidades de corrosión, en buena medida se debe a la microestructura ya que la disolución de cada grano se retarda considerablemente por la orientación. Esto es, para que un grano sea disuelto es necesario que la corrosión avance la longitud total de este. Sin embargo, en la orientación L-T la velocidad de

corrosión observada en todas las soluciones es mayor que la encontrada en la orientación anterior. La explicación resulta sencilla si pensamos en que el ancho de los granos es mucho menor en dimensión que el largo, lo cual facilita la rápida disolución, adicionalmente la posibilidad de que se disuelvan rápidamente las inclusiones de sulfuros contenidas en el acero dada su orientación tenderá a producir una mayor velocidad de corrosión. Las muestras tratadas térmicamente mostraron velocidades de corrosión más altas, en comparación con las muestras de llegada. Las muestras templadas en agua presentan ligeras diferencias en la velocidad de corrosión en todas las soluciones. La velocidad de corrosión en casi todas las microestructuras es mayor en la solución NACE sin cloruros que en el AMS, quedando en una posición intermedia la solución NACE. Con la excepción de las muestras de llegada donde la mayor velocidad se presenta en la solución de agua de mar sintética.

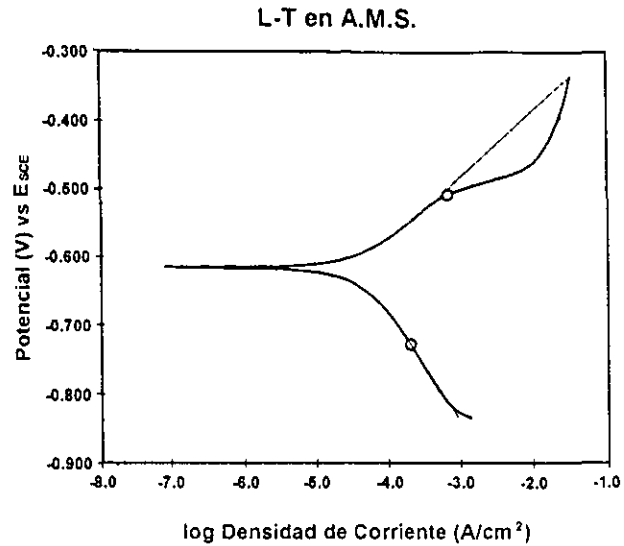
Tabla 3.3 Potenciales y velocidades de corrosión para diferentes microestructuras del acero API X-80.

| Microestructura | Solución  | Ecorr (Volts) |        | Vel. Corrosión Stearn-Geary (mpy) |       | Vel. Corrosión Autotafel (mpy) |
|-----------------|-----------|---------------|--------|-----------------------------------|-------|--------------------------------|
|                 |           | ACM           | GAMRY  | ACM                               | GAMRY |                                |
| Llegada T-L     | AMS       | -589.73       | -612.8 | 280                               | 15.38 | 4.34                           |
| Llegada T-L     | NACE      | -620.00       | -611.5 | 660                               | 9.22  | 122                            |
| Llegada T-L     | NACE s/Cl |               | -623.2 |                                   | 7.97  |                                |
| Llegada L-T     | AMS       | -601.91       | -614.9 | 269                               | 23.71 | 3.88                           |
| Llegada L-T     | NACE      | -628.32       | -637.6 | 569                               | 23.60 | 119                            |
| Llegada L-T     | NACE s/Cl |               | -595.5 |                                   | 19.47 |                                |
| Temp. Rocío     | AMS       | -622.35       | -590.0 | 169                               | 35.71 | 4.78                           |
| Temp. Rocío     | NACE      | -658.94       | -636.2 | 450                               | 27.58 | 40.8                           |
| Temp. Rocío     | NACE s/Cl |               | -592.4 |                                   | 50.04 |                                |
| Temp. y Rev.    | AMS       | -568.54       | -583.9 | 634                               | 9.49  | 129                            |
| Temp. y Rev.    | NACE      | -652.48       | -622.1 | 653                               | 40.99 | 99.4                           |
| Temp. y Rev.    | NACE s/Cl |               | -599.8 |                                   | 50.25 |                                |
| Temp. Agua c/a. | AMS       | -617.05       | -605.5 | 333                               | 20.23 | 3.13                           |
| Temp. Agua c/a. | NACE      | -639.77       | -619.4 | 232                               | 41.16 | 77                             |
| Temp. Agua c/a. | NACE s/Cl |               | -572.5 |                                   | 55.66 |                                |
| Temp. Agua Q.   | AMS       | -608.78       | -592.9 | 273                               | 18.91 | 4.4                            |
| Temp. Agua Q.   | NACE      | -627.37       | -622.9 | 466                               | 20.99 | 92.9                           |
| Temp. Agua Q.   | NACE s/Cl |               | -598.1 |                                   | 28.49 |                                |

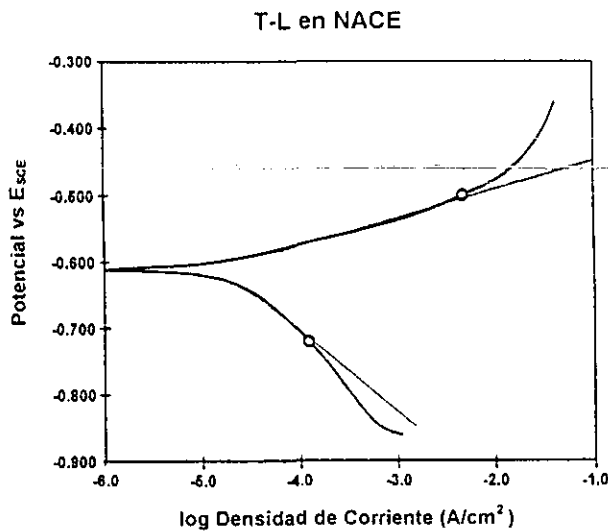
En las figuras 3.11 (a-d) se presentan las curvas potenciodinámicas de las microestructuras de llegada y 3.12 (a y b), en los diferentes medios utilizados.



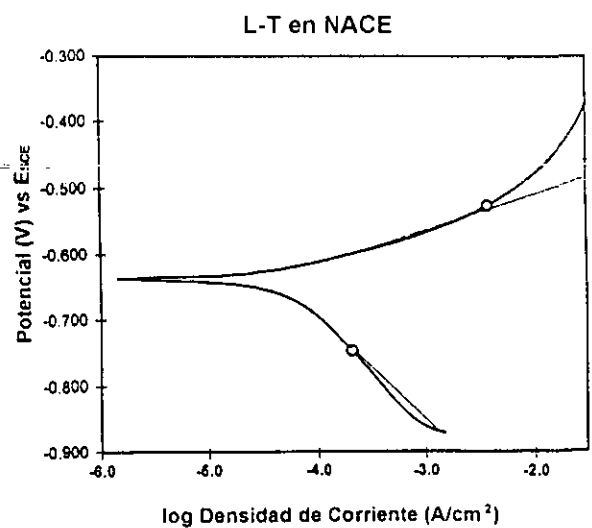
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.11 Curvas de corriente-potencial y análisis de tafel de las muestras (a) y (c) de llegada perpendiculares a la laminación. (b) y (d) paralelas a la laminación en las soluciones de agua de mar sintética (AMS) y NACE norma ASTM D-1141.

Las pruebas realizadas en la solución NACE sin NaCl demuestran que no existe sinergismo entre el NaCl y el H<sub>2</sub>S para incrementar la velocidad de corrosión. Siendo el sulfuro de hidrógeno el principal causante del incremento en la velocidad de corrosión. Sin embargo, más que la solución la microestructura del acero impone fuertes cambios en el comportamiento.

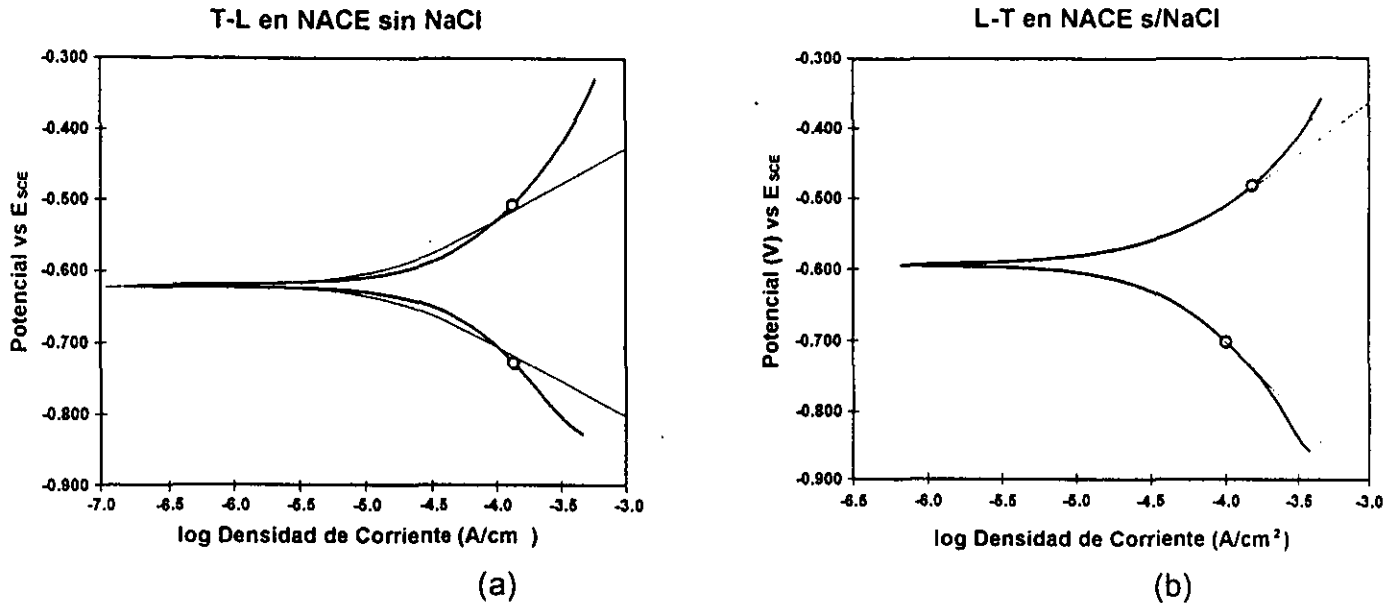


Figura 3.12 Curvas de corriente-potencial de las muestras de llegada en la solución NACE sin NaCl, a) microestructura del plano perpendicular a la laminación y b) plano paralelo a la misma.

En la Figura 3.13 se presenta el diagrama de Pourbaix del sistema Fe-H<sub>2</sub>O, donde se marca la región donde se ubican los potenciales de corrosión medidos en las pruebas de velocidades de corrosión. En todos los casos estudiados de microestructura-solución los potenciales medidos se ubican dentro de la región de estabilidad del Fe<sup>2+</sup>. Además, en todos los casos los potenciales medidos están por debajo de la línea de estabilidad del agua lo que implica la evolución de hidrógeno de manera espontánea. Sin embargo, se espera que todas las muestras con potenciales cercanos a la línea de estabilidad  $Fe \rightarrow Fe^{2+}$  manifiesten un mayor efecto producido por el hidrógeno. Con la excepción de la muestra de llegada T-L en todos los demás casos el potencial de corrosión en la solución NACE se encuentra más cercano a esta línea de estabilidad. Por lo que, es de esperar que se establezca una fuerte competencia entre la disolución y la difusión de hidrógeno durante el agrietamiento de estas microestructuras. La discrepancia en los resultados electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión, muestran que en nuestro caso la técnica de extrapolación de Tafel no es quizás la más indicada. Principalmente por que

no proporciona información mecanística del fenómeno mismo. En la actualidad existen procedimientos más sofisticados como: ruido electroquímico y espectroscopía de impedancia farádica que proporcionan información concreta en relación a los mecanismos de iniciación de la corrosión.

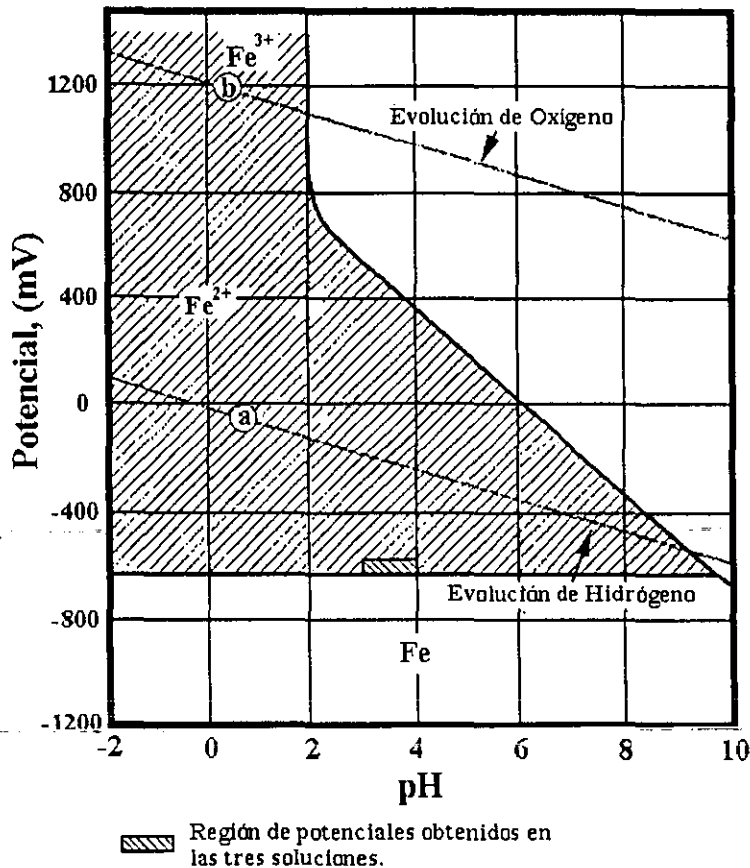


Figura 3.13 Distribución de potenciales obtenidos electroquímicamente en el Diagrama pH-Potencial del sistema Fe-H<sub>2</sub>O [19].

Las reacciones electroquímicas son dependientes del potencial y frecuentemente del pH, esta dependencia se debe reflejar en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. Sin embargo, los diagramas pH-Potencial como se presentan usualmente no proporcionan una guía precisa del agrietamiento. Esto es por varias razones, entre ellas que los potenciales y el pH en el interior de la grieta siempre serán diferentes a los medidos sobre una superficie abierta, o porque los cambios cinéticos normalmente no se observan en la construcción de un diagrama de pH-Potencial el cual siempre establece condiciones de equilibrio [20]. Por lo tanto, el análisis del comportamiento del metal en diferentes soluciones solo podrá utilizarse como un indicativo de las reacciones que probablemente ocurran en el transcurso de una prueba de ACBE.

### 3.3.2 Caracterización del Acero API X-80.

Las diferencias observadas en el comportamiento electroquímico del acero se deben en gran medida a la microestructura resultante de la laminación en la Figura 3.14 se presenta la proyección en tres dimensiones del acero, este montaje muestra la forma preferencial de las inclusiones, la forma, tamaño, composición y distribución de estas se analizará en el Capítulo 5 (Efecto de la Microestructura). En la Figura 3.15 (a-b) se muestran las micrográficas correspondientes a las orientaciones (a) transversal a la laminación y (b) paralela a la laminación de las caras marcadas a y b en la Figura 3.14. La microestructura transversal a la laminación muestra un tamaño de grano menor ( $3.7 \mu\text{m}$ ) en el plano observado en comparación con la muestra longitudinal donde los granos presentan un tamaño ligeramente mayor ( $4.7 \mu\text{m}$ ), pero el mayor cambio está en su relación ancho-largo. Esta diferencia la establece el doble flujo de metal en la superficie transversal larga, relacionandose al ancho de las bandas de ferrita y perlita.

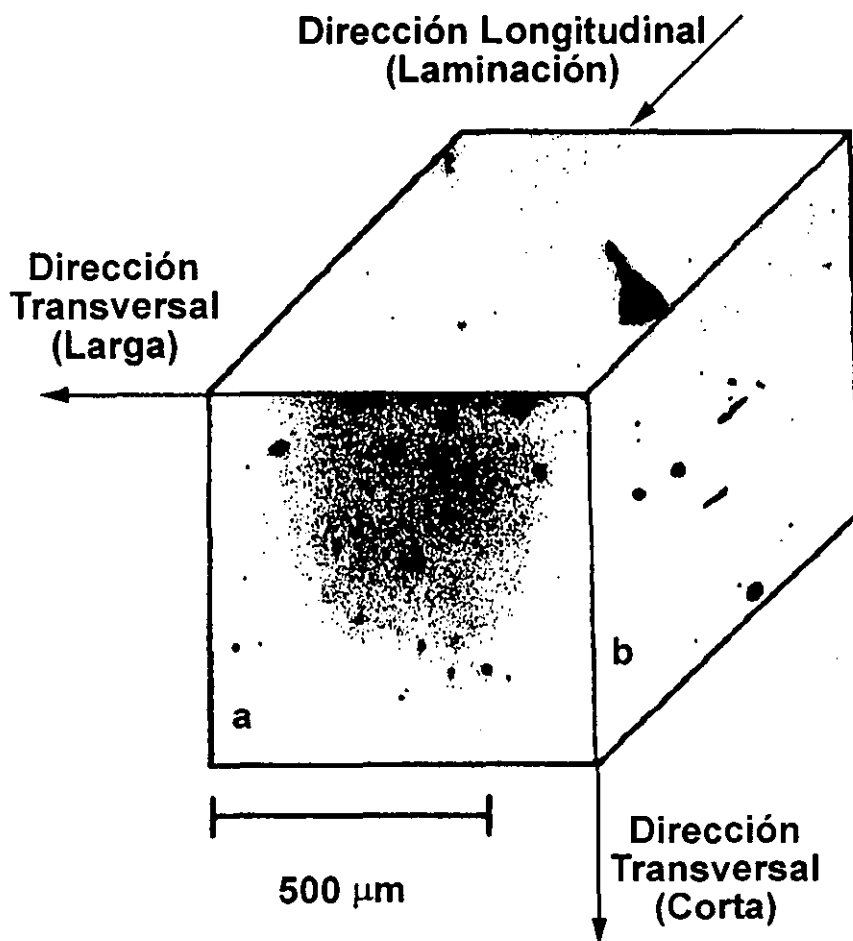


Figura 3.14 Proyección tri-dimensional de una sección de la placa de acero API X-80. Las inclusiones en la superficie transversal a la laminación son principalmente redondeadas.



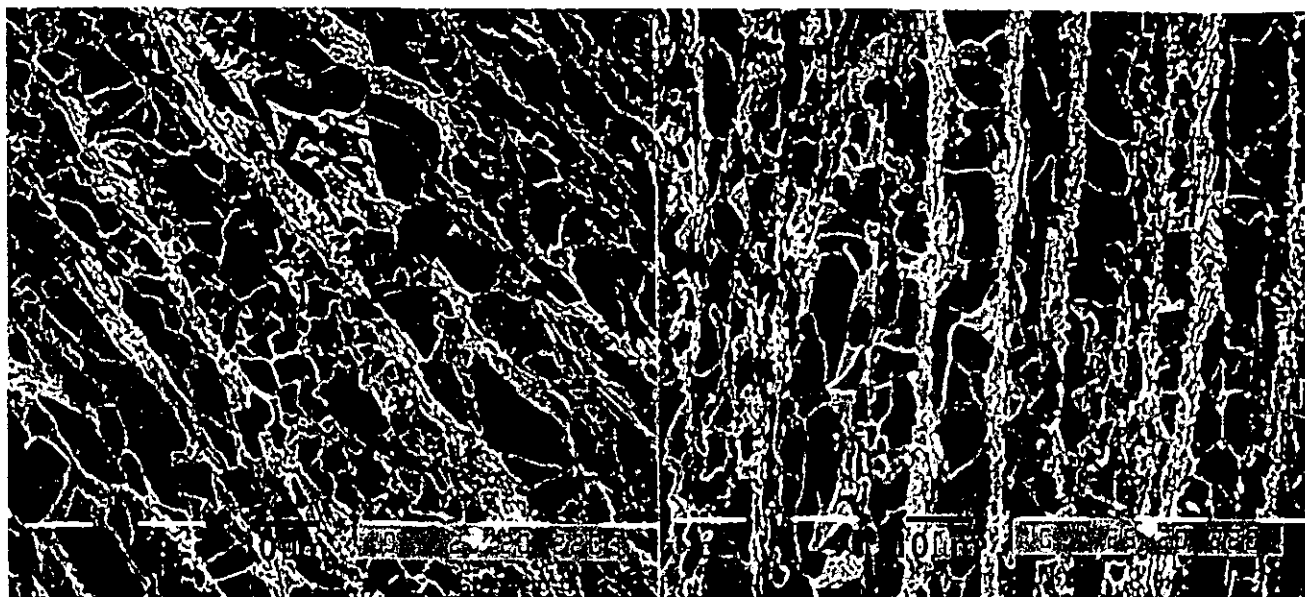


Figura 3.15 Micrografías de las secciones (a) transversal a la laminación y (b) paralela a la laminación.

El comportamiento observado en los ensayos electroquímicos y en la metalografía se confirma con las propiedades mecánicas, en la Tabla 3.4 se resumen los resultados obtenidos. Se observa que la mayor diferencia se establece en la dureza y el límite de fluencia, de acuerdo a los resultados obtenidos el comportamiento de una grieta creciendo en ambas direcciones será diferente. Debido principalmente a que el análisis elástico lineal considera como principal variable el modulo de elasticidad [21].

Tabla 3.4 Propiedades mecánicas del acero X-80 en las direcciones transversal y paralela a la laminación.

| Orientación | Dureza (RC) | Límite de Fluencia (Mpa) | Ultima Resistencia a la Tensión (Mpa) | Deformación (%) | Modulo Elástico (Mpa) |
|-------------|-------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------------|
| Transversal | 17          | 541.5                    | 671.1                                 | 23              | $1.08 * 10^6$         |
| Paralela    | 13          | 514                      | 645.5                                 | 29              | $9.47 * 10^5$         |

El acero se encuentra dentro de los límites establecidos para una aleación que resista el ACBE, estos son: de  $690 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{(1/2)}$  en la última resistencia a la tensión y una dureza de 22 HRC

[12]. Se espera que la menor tensión de fluencia de la orientación longitudinal a la laminación produzca una menor resistencia a la propagación de grietas. En la Figura 3.16 se presentan las gráficas del ensayo de tensión realizado sobre las muestras de llegada en ambas direcciones.

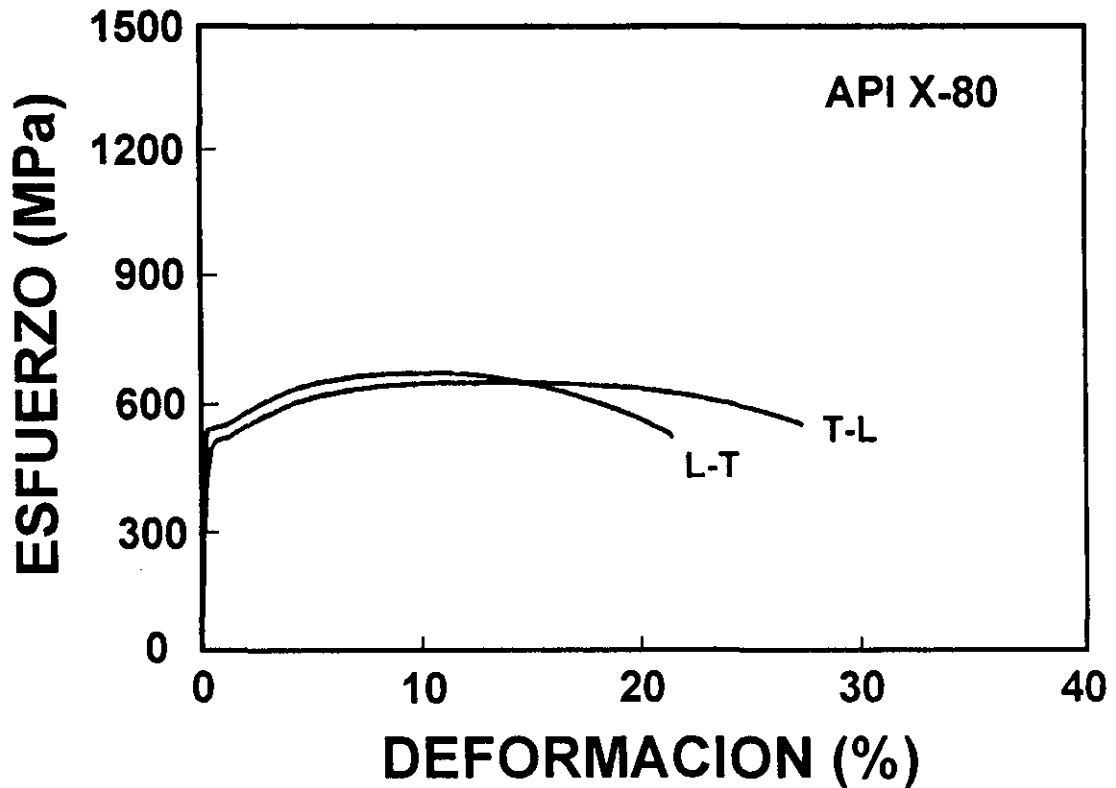


Figura 3.16 Curvas esfuerzo-deformación de las orientaciones L-T (transversal) y T-L (paralela).

### 3.3.3 Crecimiento de Grietas.

En la Figura 3.17 se presenta la gráfica representativa de una corrida utilizando la técnica de caída de potencial. Como se observa, no se manifiesta crecimiento de grieta alguno. En todas las pruebas realizadas en fase vapor no se observó crecimiento de grietas en ninguna de las microestructuras propuestas incluyendo las muestras tratadas térmicamente. Estas pruebas se realizaron exclusivamente con la solución NACE de acuerdo a la Norma NACE TM-0177-90.

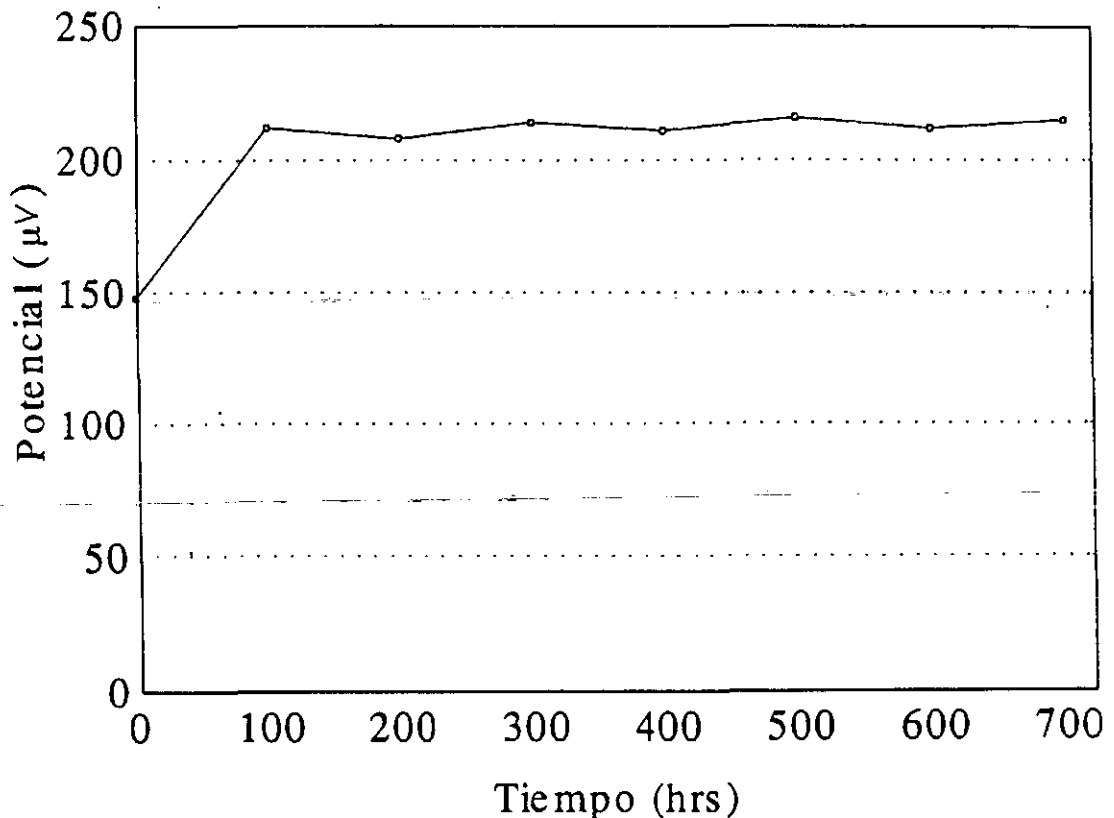


Figura 3.17 Variación en el potencial a lo largo de las pruebas de crecimiento de grietas en el autoclave instrumentado, prueba a 200°C. No se observó crecimiento de grieta.

La Figura 3.18 muestra la forma de la disolución observada en la muestra de llegada T-L cargada a  $40.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{(1/2)}$  y a una temperatura de 200°C, no se aprecia crecimiento en la grieta solamente disolución, el análisis de los productos de corrosión en el interior de la disolución corresponden a sulfuro y óxido de hierro como se observa en el patrón de EDX mostrado en la Figura 3.19. La ausencia de cloro y sodio puede deberse a que el procedimiento de preparación

metalográfica se realiza utilizando agua como lubricante y en general los cloruros que pudieran estar presentes son disueltos. Sin embargo, se obtiene una señal intensa de azufre adicionalmente a la del hierro lo que indica la formación de sulfuros de hierro, principalmente. Aunque, la intensidad del pico de oxígeno es menor existe la posibilidad de la formación de óxidos de hierro.

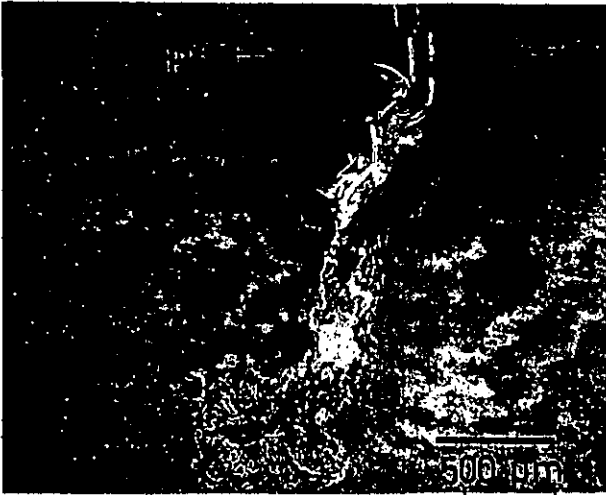


Figura 3.18 Disolución observada en la muestra de llegada T-L evaluada a 200°C.

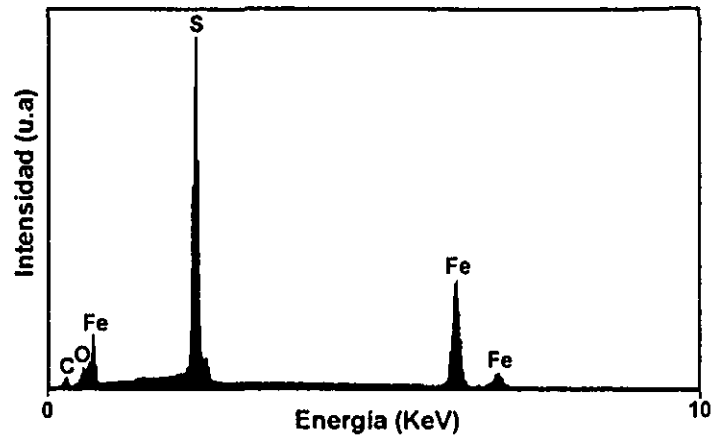


Figura 3.19 Patrón de EDX obtenido de los productos de corrosión en el interior de la disolución en el punto marcado por una flecha en la Figura 3.17.

Sin embargo, las pruebas realizadas a temperatura ambiente presentan propagaciones de las grietas, observándose fuertes diferencias en los patrones de crecimiento, de una solución a otra y de una orientación a otra. En las Figuras 3.20 y 3.21 se presentan los comportamientos de las muestras T-L y L-T cargadas a una intensidad de esfuerzos de  $50 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{(1/2)}$ , en los tres medios a temperatura ambiente. Se puede observar que las grietas expuestas a un medio de agua de mar sintética (AMS) no muestran crecimiento. Aunque el pequeño cambio en la longitud de la grieta se debe principalmente a la disolución.

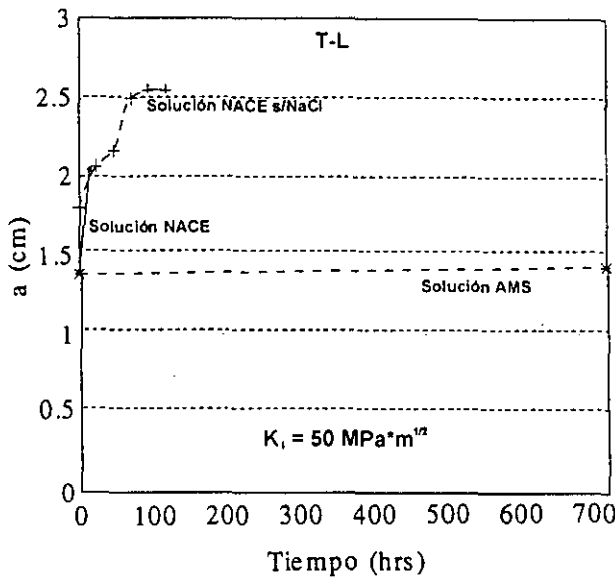


Figura 3.20 Crecimiento de las grietas en las muestras T-L expuestas a los tres medios propuestos a temperatura ambiente.

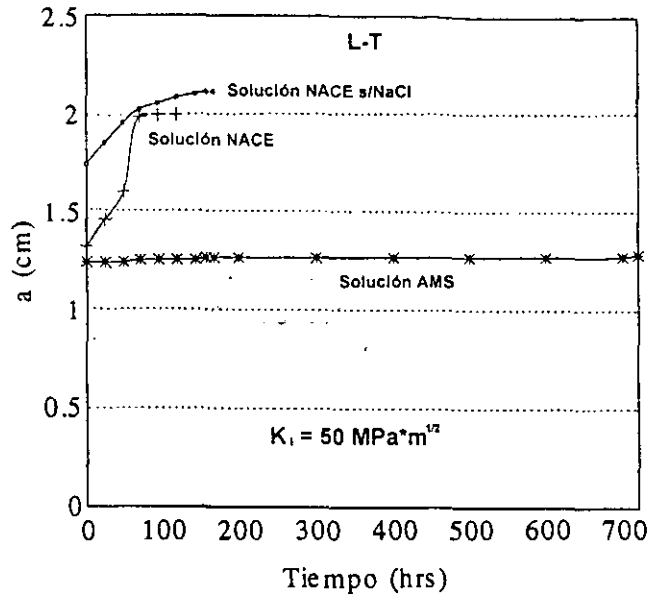


Figura 3.21 Crecimiento de las grietas en las muestras L-T expuestas en los medios seleccionados a temperatura ambiente.

En la Tabla 3.5 se resumen los resultados obtenidos de las pruebas de crecimiento de grietas realizadas a temperatura ambiente. En todos los casos el valor final de  $(a_{arr}/w)$  oscila entre 0.617 y 0.784, de acuerdo a los límites establecidos por la mecánica de la fractura elástico lineal [22].

Tabla 3.5 Valores obtenidos y datos calculados de las pruebas de crecimiento de grietas.

| Evento           | $a_0$<br>(m) | $a_{arr}$<br>(m) | $t_{inc}$<br>(hrs) | $t_{arr}$<br>(hrs) | $t_{tot}$<br>(hrs) | $Da/dt$<br>(m/seg)    | COD<br>(m)            | $K_{Iinc}$<br>(MPa*m <sup>(1/2)</sup> ) | $K_{Isc}$<br>(MPa*m <sup>(1/2)</sup> ) |
|------------------|--------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|---|--|
| T-L (NACE)       | 0.0139       | 0.0209           | 28                 | 15                 | 43                 | $1.296 \cdot 10^{-7}$ | $5.096 \cdot 10^{-5}$ | 50                                      | 40.50                                  |
| T-L(NACE s/NaCl) | 0.018        | 0.0254           | 48                 | 96                 | 144                | $2.14 \cdot 10^{-8}$  | $6.18 \cdot 10^{-5}$  | 50                                      | 41.50                                  |
| L-T (NACE)       | 0.0133       | 0.02             | 92                 | 96                 | 188                | $2.77 \cdot 10^{-8}$  | $4.31 \cdot 10^{-5}$  | 50                                      | 40.75                                  |
| L-T(NACE s/NaCl) | 0.0175       | 0.0212           | 120                | 158                | 278                | $6.5 \cdot 10^{-9}$   | $5.31 \cdot 10^{-5}$  | 50                                      | 45.33                                  |

Las longitudes iniciales  $a_0$  tuvieron una dispersión de 0.47 cm entre el valor más pequeño y el mayor. Sin embargo, esta dispersión se mantuvo casi invariante con relación a las longitudes

de grieta al llegar al arresto. Resulta evidente que la iniciación ( $a_0$ ) de las grietas en la dirección transversal a la laminación presenta una mayor resistencia, correspondiendo a los mayores tiempos de prueba. Esta mayor resistencia corresponde con las menores velocidades de propagación en la misma dirección transversal, se esperaba este resultado a partir del comportamiento anisotrópico de las propiedades mecánicas. Sin embargo, Margot-Marette et. al. [23] han encontrado que las muestras tomadas de secciones transversales son frecuentemente más sensibles al ACBE en pruebas de carga constante que las tomadas en la sección longitudinal. Este fenómeno se hace más evidente a esfuerzos cercanos al límite de fluencia, donde se observa una dramática disminución en el tiempo de falla en las muestras transversales, en la Figura 3.22 se presentan los resultados obtenidos por Margot-Marette et. al. Una intensidad de esfuerzos de  $50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{(1/2)}$  corresponde a un valor cercano al límite de fluencia, aproximadamente 95% del YS. Sumando los esfuerzos aparentemente producidos por la formación de los productos de corrosión, resulta hasta cierto punto fácil rebasar este esfuerzo generando un efecto de endurecimiento por deformación lo cual queda de manifiesto en los valores altos de la intensidad de esfuerzos umbral.

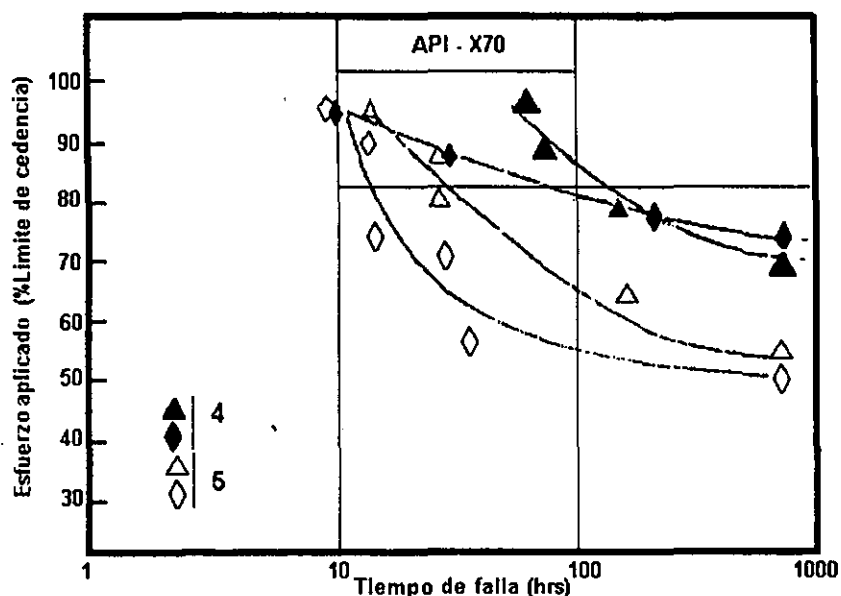
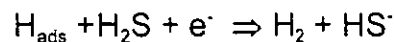
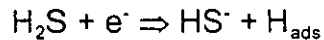


Figura 3.22 Influencia de la orientación de la muestra en el ACBE, pruebas a carga constante [23].

Resulta más importante la comparación de las velocidades de propagación obtenidas de un medio a otro. En ambas direcciones la solución NACE produce una velocidad mayor, hasta de un orden de magnitud. Aún cuando la solución NACE presenta una mayor velocidad de corrosión la diferencia entre estas no supondría un incremento tan grande en la propagación. Debe existir

un efecto combinado entre los cloruros y sulfuros. Así que los productos de corrosión formados en el interior de la grieta y la posibilidad de acumulación de hidrógeno en la región de la punta donde no existe humectación, producen un mayor esfuerzo de expansión. Durante la exposición del acero a un medio de gas amargo, el hidrógeno atómico es generado sobre la superficie del metal debido a la reacción de reducción del  $H_2S$  [24]. La generación de hidrógeno depende del medio ambiente y las condiciones de la superficie del material mientras que la difusión del hidrógeno es afectada por la densidad de dislocaciones, la microestructura del material y el estado de esfuerzos [25]. A medida que se incrementan la velocidad de corrosión o la reducción del hidrógeno, más hidrógeno se genera y el gradiente para la difusión también se incrementa. La adsorción del hidrógeno y la consecuente absorción se incrementa cuando la superficie está libre de productos de corrosión o películas [25]. En la solución ácida, el proceso de adsorción ocurre debido a la reducción del  $H^+$  [26]. La reacción de evolución de hidrógeno sobre hierro y acero en soluciones acuosas ácidas y alcalinas, ocurre como resultado del mecanismo de descarga acoplado a la desorción electroquímica [26]. La siguiente reacción describe la secuencia del proceso en la solución NACE [27].



El proceso de absorción puede entonces expresarse como:



Donde el paso determinante es la velocidad con la que ocurre la reacción en una dirección u otra, tal que  $H_{ads}$  es el hidrógeno atómico adsorbido sobre la superficie electroquímica y  $H_{abs}$  es el hidrógeno atómico absorbido en el acero. Huang y Shaw [25] encontraron que el trabajado en frío de un acero 1020, produce además de un incremento en la energía interna almacenada, la formación de escalones debidos a deslizamientos por deformación sobre la superficie, los cuales modifican la distribución de la energía en la superficie. Estos deslizamientos por deformación sobre la superficie son sitios energéticamente favorables para la adsorción del hidrógeno. Scully y Moran [28], han encontrado que una amplia capa de hidrógeno se genera sobre la superficie del metal desnudo bajo condiciones de cargado a velocidades lentas de deformación. Observándose un incremento en la densidad de dislocaciones desde  $1 \cdot 10^8$  hasta  $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  debido a un fuerte trabajado en frío. El significativo incremento en el hidrógeno atrapado se debe a la interacción con las dislocaciones [29]. El incremento en la concentración de iones hidrógeno es la principal variable que promueve la reducción del hidrógeno. Esta es probablemente la razón por la cual el medio de la solución NACE causa una fragilización más severa. La cantidad de

hidrógeno que penetra en el metal a través de la grieta puede ser asunto de debate, aunque R.N. Parkins [30], ha demostrado que a potenciales suficientemente bajos (ceranos a la línea de estabilidad del Fe), donde la disolución es casi inexistente el hidrógeno puede causar cuasi-clivaje.

### 3.3.4 Microestructura.

En la Figura 3.23 se presentan las micrografías correspondientes a la muestra T-L evaluada en la solución NACE. a) Vista general de la grieta completa, se observa un crecimiento casi lineal. Los cambios de dirección, pueden estar asociados a la unión de la grieta con inclusiones alargadas de sulfuro de manganeso. Además, cuando la trayectoria de la grieta cruza una región perlítica se observa un ligero cambio en la dirección de propagación, esto se debe principalmente a la mayor resistencia mecánica de la estructura perlítica. b) muestra la punta de la grieta en la muestra T-L, en la micrografía se observa la formación de grietas alternas, las cuales pueden estar conectadas al interior de la muestra con la grieta principal. La grieta se propaga transgranularmente, aunque se alcanzan a observar pequeñas cavidades en las fronteras de grano. La localización y morfología de las grietas secundarias encontradas en los alrededores de la grieta principal, son claro indicio de incompatibilidades plásticas. Estas incluyen la decohesión de intercaras (fronteras de grano) y formación de cavidades, las cuales eventualmente se unen con la grieta principal, formando un patrón de propagación débil.

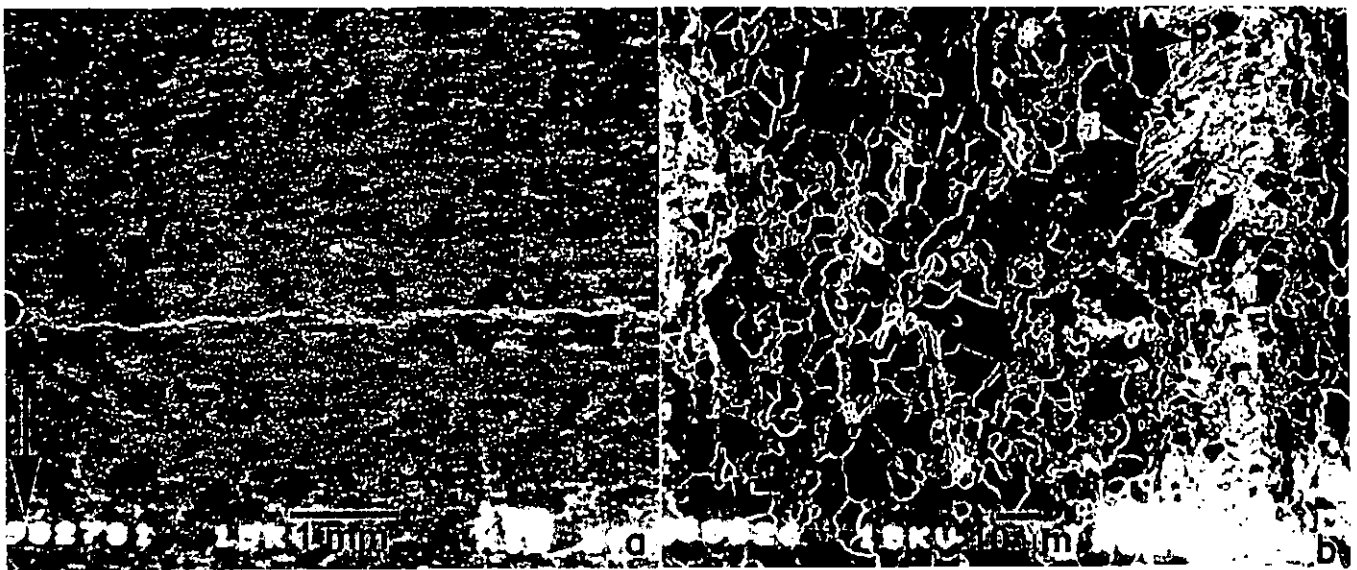


Figura 3.23. Micrografías del crecimiento de la grieta en la muestra T-L evaluada en la solución NACE. (a) Vista general de la grieta. (b) Detalle de la punta de la grieta principal.



Sin embargo, en la grieta alterna se observa que la punta pierde filo al entrar en contacto con una frontera grano.

La muestra L-T evaluada en la solución NACE se presenta en la Figura 3.24. (a) Vista general de la grieta. Se observa un crecimiento escalonado posiblemente generado por la microestructura bandeada, adicionalmente tenemos que considerar la deformación producida por el proceso de fabricación, de tal forma que la grieta intenta moverse hacia fuera del plano de crecimiento confinado por el diseño de las probetas M-WOL, siguiendo las regiones de ferrita. (b) Detalle de la punta de la grieta el patrón de crecimiento que se observa es intergranular. Los cambios de dirección son producidos por las fronteras de grano, las cuales son buscadas por la grieta para continuar su desplazamiento.

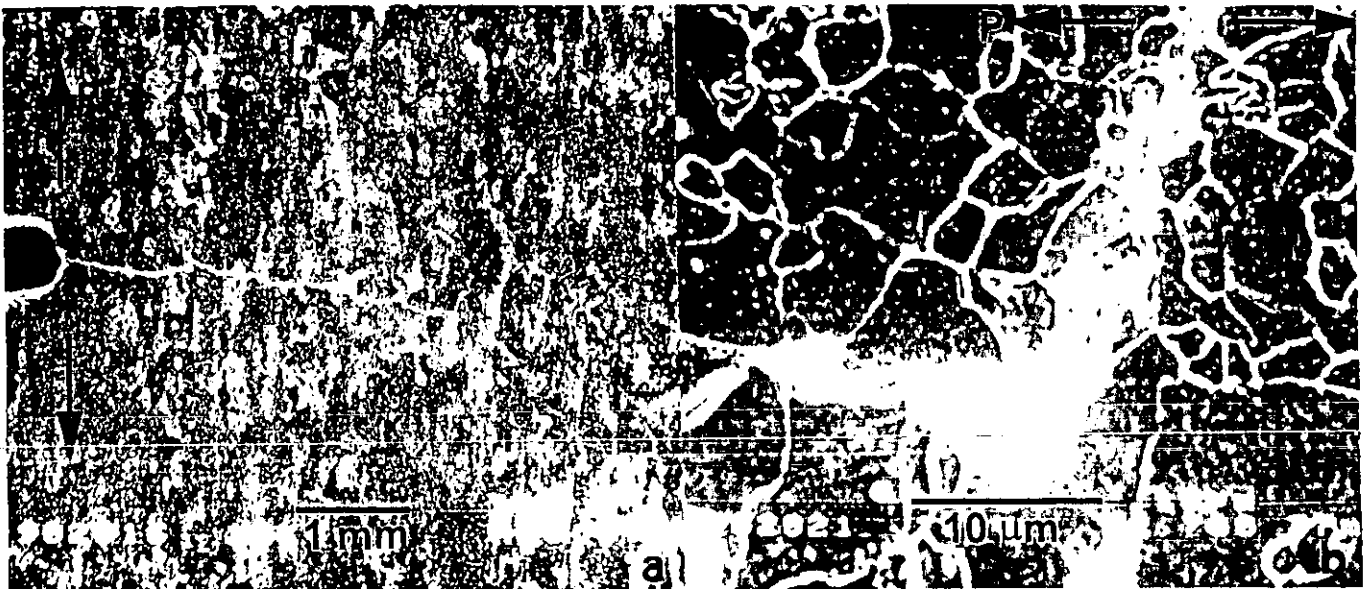


Figura 3.24 Micrografías de la muestra L-T en la solución NACE. (a) Vista general de la grieta. (b) Detalle de la punta mostrando el crecimiento intergranular.

La presencia de microgrietas corriendo a través de regiones de carburos o a lo largo de intercaras de fases secundarias, claramente sugiere que el crecimiento de la grieta es fuertemente influenciado por cuasi-clivaje localizado. También se observa que la grieta se arresta cuando se mueve hacia la matriz. En particular, las imágenes de SEM indican que la propagación de las grietas predominantemente se realiza a lo largo de las fronteras de grano. El arresto de las grietas en la matriz frecuentemente es acompañado por despuntado. La nucleación de grietas en las fronteras de grano esta bien documentada en la literatura [31]. En particular, las expresiones del tipo Hall-Petch [32], han sido usadas para determinar la magnitud del incremento localizado del

esfuerzo debido al apilamiento de dislocaciones. Donde  $\sigma^*$  puede ser descrita por una ecuación del tipo  $\sigma^* \propto (\tau/\lambda)$ , donde  $\tau$  es la resistencia de la intercara modificada por la presencia del hidrógeno y  $\lambda$  es la distancia crítica desde la punta de la grieta desafilada dentro de la zona plástica. Nair y Tien [33] encontraron que esta aproximación proporciona respuestas satisfactorias a la fragilización por hidrógeno durante el ACBE de un acero 4340 precargado con hidrógeno.

El estudio realizado por microanálisis demuestra que la punta de la grieta no contiene sulfuros como se observa en la Figura 3.25. (a) Patrón de EDX correspondiente al interior de la punta de la grieta generada en la muestra T-L, se encuentra una pequeña señal de oxígeno, aunque la oxidación puede ser producida durante el proceso de preparación metalográfica, ninguna de las puntas de grieta estudiadas presentó azufre. (b) Patrón de EDX obtenido en la base (iniciación) de la grieta, muestra T-L en la solución NACE. Se encuentra una fuerte presencia de azufre, manganeso y hierro.

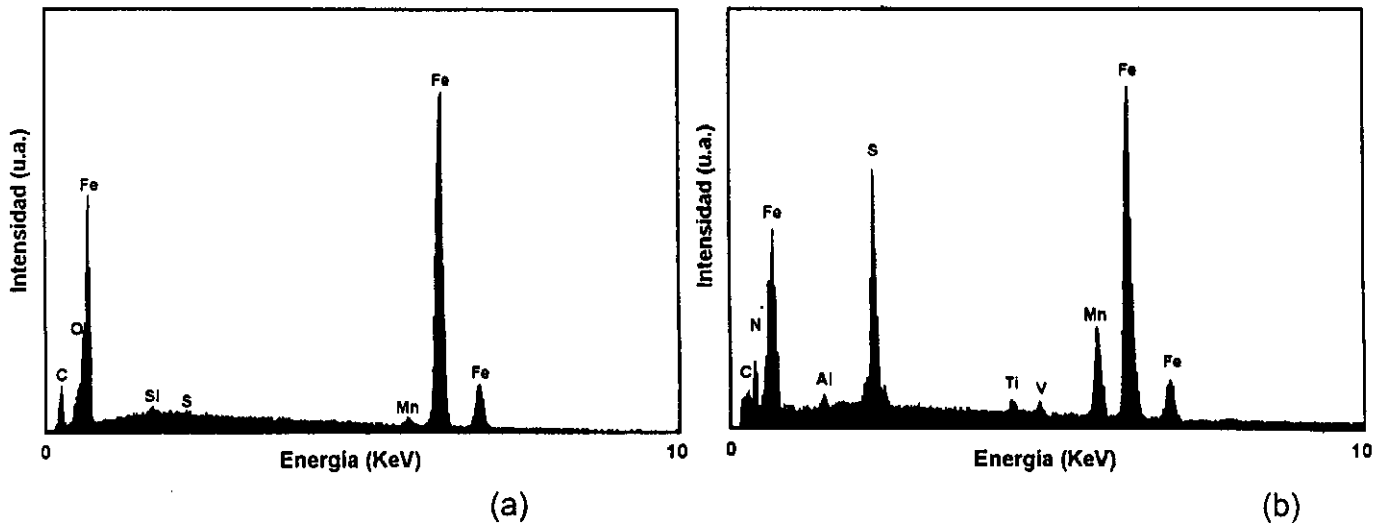


Figura 3.25 Patrones de EDX obtenidos en la muestra T-L sometida a 50 MPa\*m<sup>1/2</sup>, en la solución NACE. (a) Punta de grieta y (b) Base de la grieta.

Además, se encontraron en los productos formados en la base señales importantes de Vanadio y Titanio, las cuales pueden deberse a la disolución de precipitados que entran en contacto con la solución. Este patrón indica la existencia de disolución en la superficie de la fractura. El mapa de rayos X dispersados realizado sobre los productos al interior de la grieta en una zona aproximadamente a un milímetro de la raíz de la grieta, demuestra la existencia de disolución asociada principalmente al rompimiento de la película pasiva como se observa en la Figura 3.26. Los compuestos encontrados en el interior de la grieta en su mayor parte

corresponden a sulfuros. Además, el oxígeno se encuentra asociado al hierro ubicado sobre la superficie de fractura. Se observa el rompimiento de la película de óxido y la superficie donde no se presenta señal de oxígeno muestra la formación de picaduras. Sin embargo, el hecho de no encontrar señales de azufre en la punta de la grieta, descarta la posibilidad de usar el mecanismo de deslizamiento-disolución para explicar el crecimiento de las grietas.

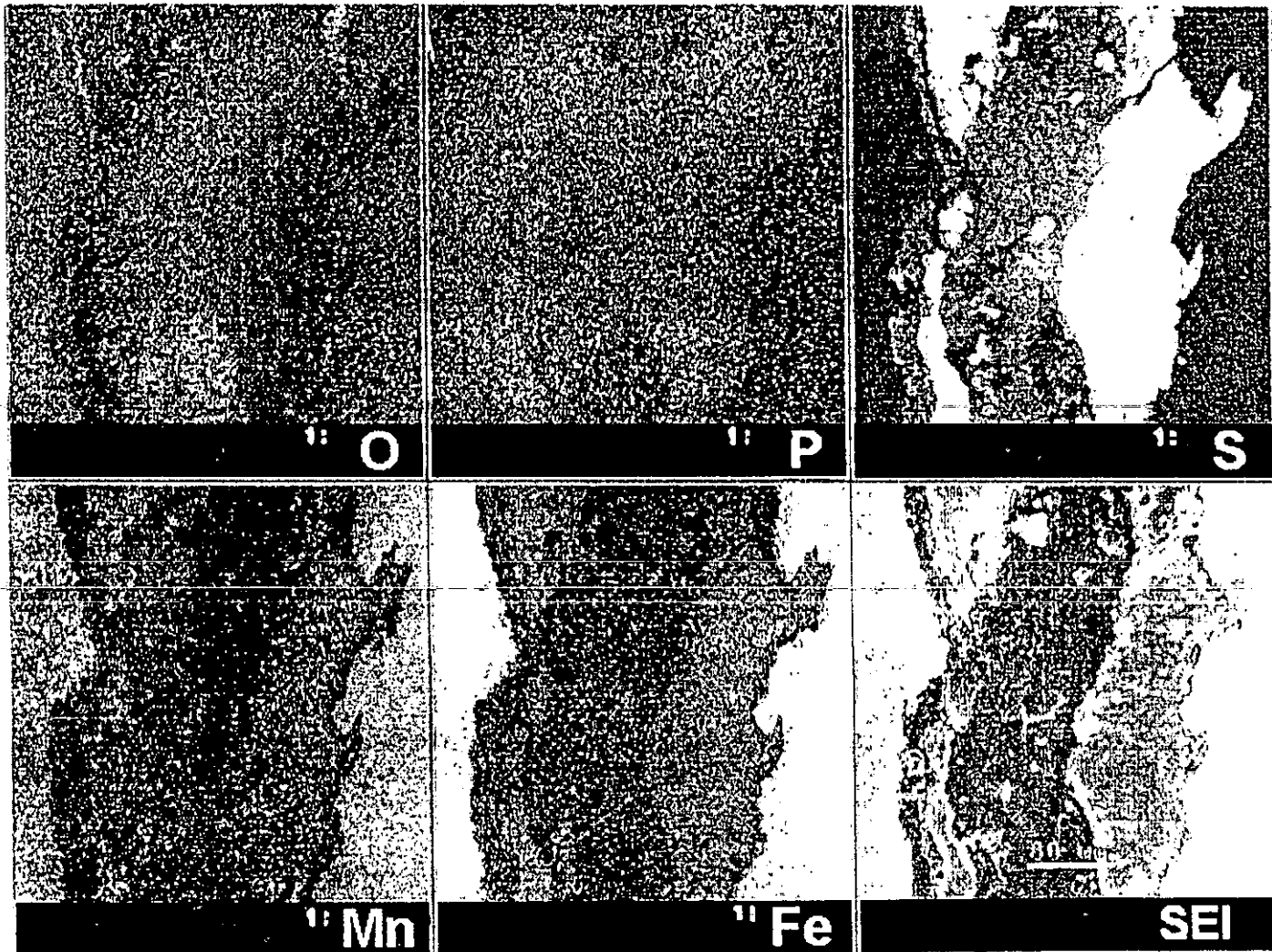


Figura 3.26 Mapa elemental de EDX, de los productos de corrosión formados en el interior de la grieta en la muestra T-L evaluada en la solución NACE.

Las grietas generadas en la solución NACE sin NaCl en ambas direcciones presentan longitudes mayores a las observadas en la solución NACE con NaCl, en la Figura 3.27 se presentan las grietas obtenidas en las orientaciones (a) T-L y (b) L-T. Se observa en la muestra T-L una trayectoria de propagación de la grieta preferentemente a lo largo de las bandas de ferrita, los cambios de dirección más severos están relacionados a colonias de perlita de tal forma

que la grieta sigue los caminos mecánicamente más débiles. En la base de esta grieta se puede observar el patrón de deformación plástica establecido con la carga inicial de  $50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Esta característica no se observa en la muestra L-T debido a su mayor resistencia mecánica. Sin embargo, la muestra L-T presenta un patrón de propagación más sinuoso que la muestra anterior. Se observa que la grieta se ramifica en la dirección de la laminación, debido a la existencia de bandas de deformación en esta dirección las cuales favorecen el crecimiento de la grieta. Aunque la geometría de las probetas confina el crecimiento de la grieta a la dirección perpendicular a la carga, la gran acumulación de deformación plástica en la dirección de laminación sumado a la estructura bandeada de ferrita perlita favorecen la formación de grietas paralelas a la dirección del esfuerzo aplicado. La energía empleada en este hecho se refleja en una menor longitud total de la grieta principal. La comparación del detalle de las puntas de las grietas (Figura 3.28), indica que mientras las grietas en las muestras T-L (a) se propagan por el enlace de la grieta principal con cavidades formadas delante de esta. En la muestra L-T (b) la grieta crece por acumulación de esfuerzos en la punta, a causa de su mayor tenacidad. Se observa que la punta se achata hasta que encuentra una trayectoria más débil para propagarse, la bifurcación de esta puede asociarse al apilamiento de líneas de deslizamiento en la dirección de la máxima tensión de corte. Las grietas creciendo através de la unión con cavidades formadas delante de la punta han sido reportadas por R.N. Parkins [34], quien propone que el número de grietas individuales debe incrementarse con el tiempo y deberán emerger grietas separadas para unirse y formar grietas más largas.

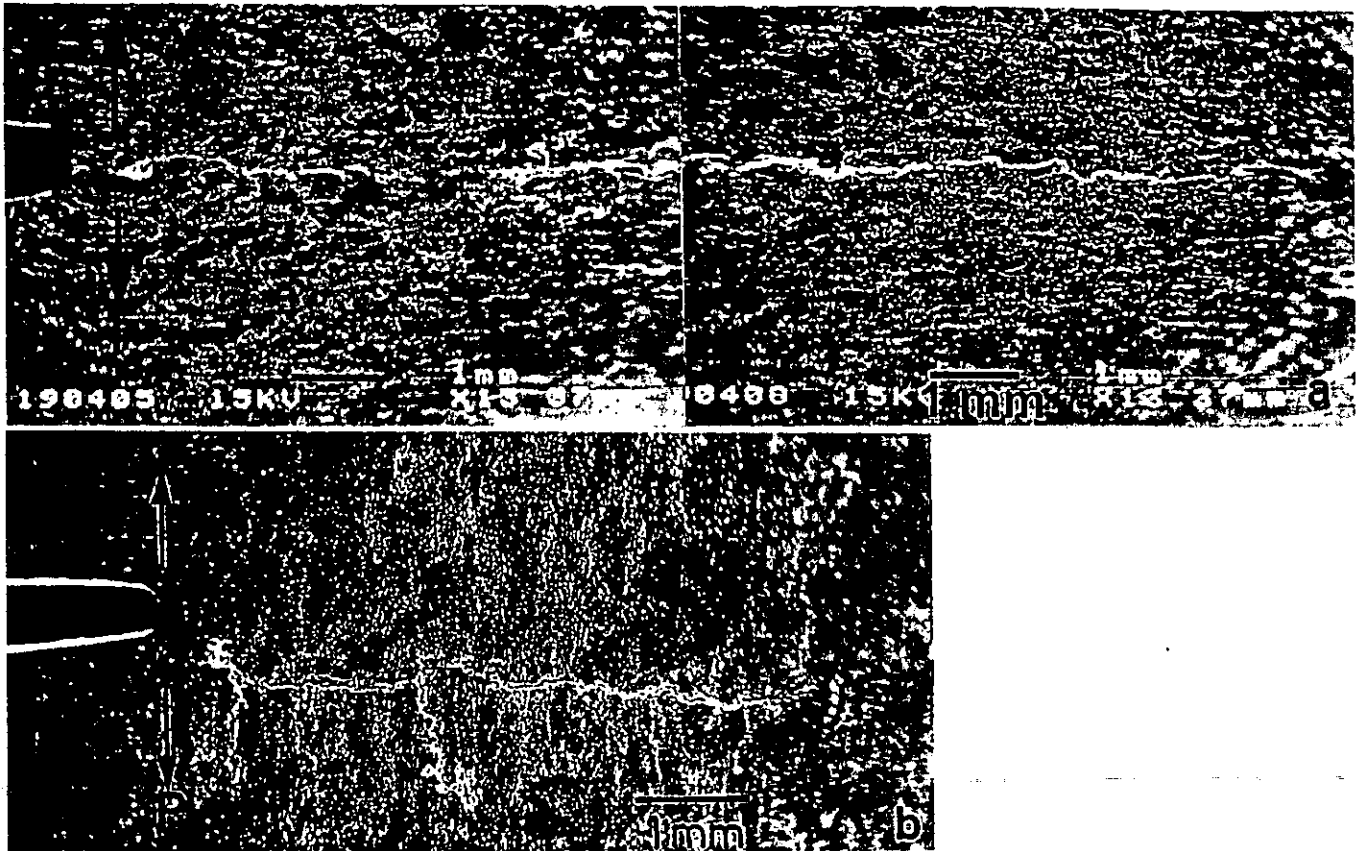


Figura 3.27. Macrografías de las grietas en las muestras evaluadas en la solución NACE sin NaCl. (a) Muestra T-L cargada a  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  y (b) Muestra L-T con la misma carga:

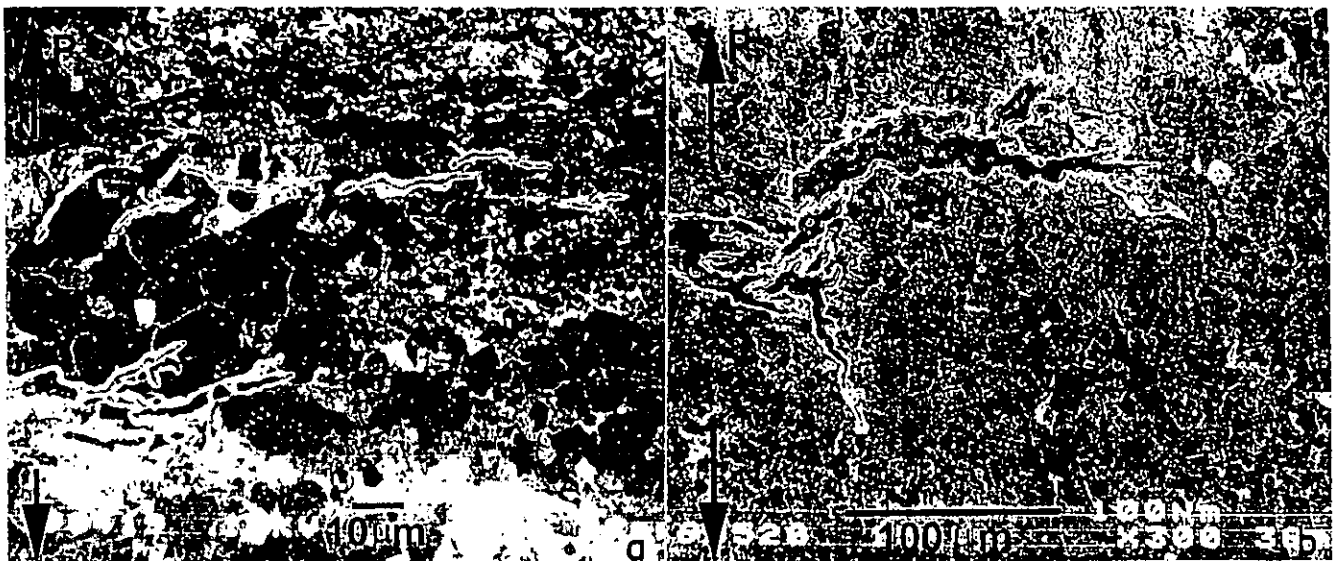


Figura 3.28. Micrografías de las puntas de grieta en las muestras (a) T-L y (b) L-T.

### 3.3.5 Fractografía

En la Figura 3.29 se presentan las superficies de fractura obtenidas de separar la muestra T-L. La muestra fue enfriada en nitrógeno líquido y posteriormente separada mecánicamente.

- (a) Superficies de fractura sin limpiar. Se observa que la región cercana a la punta de la grieta tiene una coloración más brillante que el resto de la superficie de fractura. El estudio de esta superficie resulta difícil de realizar debido a los productos de corrosión depositados sobre la superficie de fractura, por lo que fue necesario removerlos mediante la inmersión de la muestra en una solución al 10% de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en caliente ( $95^\circ\text{C}$ ), durante 15 minutos.
- (b) Superficie de fractura después de remover los productos de corrosión. Se observan marcas parecidas a fatiga las cuales pueden ser producto de la geometría de las probetas WOL. Hacia el centro de la muestra se presentan grandes escalones parecidos a ampollamiento, los cuales son producidos por crecimientos alternos de la grieta. Hacia la punta de la grieta se observa una superficie más lisa y plana, presentando pequeñas ondulaciones.

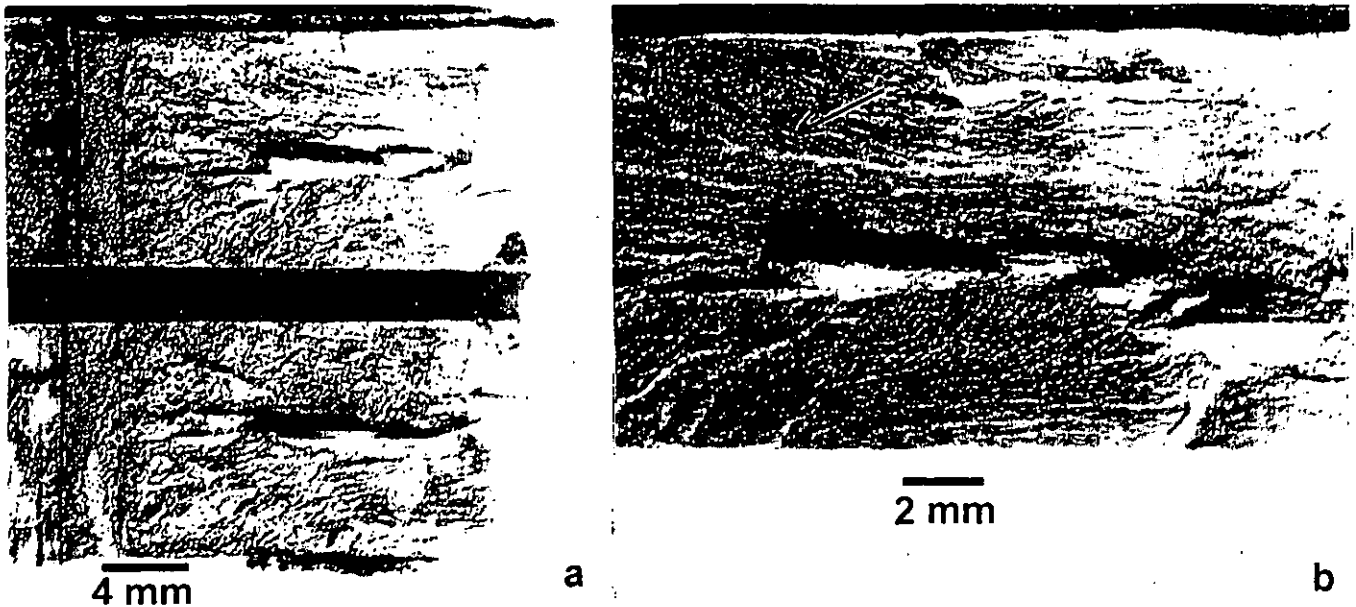


Figura 3.29 Superficies de fractura. (a) Fractura sin remover los productos de corrosión en la superficie. (b) Superficie limpia.

En la Figura 3.30 se presentan las diferentes morfologías de la superficie de fractura. (a) Se observan múltiples micro-grietas que emergen de la grieta principal, estas han sido observados anteriormente por Swann y Pickering [35], quien los llamó canales de disolución. Este nombre

concuera con los resultados obtenidos por microanálisis ya que estos canales corresponden con las disoluciones observadas en regiones donde no aparecía oxígeno (Figura 3.26). Este hecho se confirma con los resultados electroquímicos donde se encontró que el sistema metal-solución nunca alcanza la pasivación, por lo que dadas las condiciones una larga exposición del metal a la solución debe producir una fuerte disolución. Sin embargo, la región de la punta de la grieta donde el microanálisis no detectó la presencia de azufre, presenta una fractura de tipo cuasi-frágil, como se observa en la Figura 3.30 (b). Inclusive en algunas zonas se observa clivaje, producto de un comportamiento frágil, de acuerdo con R.N. Parkins [30], esta fractura del tipo cuasi-clivaje se asocia principalmente al hidrógeno y aumenta cuando los potenciales de corrosión se acercan a la línea de estabilidad del  $\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , inclusive se observan pequeñas cavidades en las fronteras de grano, relacionadas con la evolución de hidrógeno. La superficie de fractura encontrada en la región de la muestra que al término de la prueba permaneció unida (sección sin agrietar) presenta una fractura completamente dúctil, como se observa en la Figura 3.30 (c).

Aunque la fractura es totalmente dúctil, en la región cercana a la punta de la grieta se encontraron pequeñas cavidades hacia las fronteras de grano como se observa en la región marcada en la micrografía. De acuerdo con F. Ebrahimi y H.K. Seo [36], estas cavidades son relacionadas con la iniciación de un agrietamiento dúctil. Esto indica que la grieta se inicia de una forma dúctil muy localizada, con la formación de microcavidades en fronteras de grano y precipitados; para después propagarse cuasi-frágil. Este cambio es asociado con el efecto del hidrógeno sobre la subestructura de dislocaciones y la consecuente acumulación de deformación plástica [37].

Se espera que la formación de una película de sulfuro de hierro proteja la superficie de la grieta del ataque generalizado por corrosión, de acuerdo con la reacción [38] :



Esta reacción puede ser cinéticamente inhibida si se forma una película de óxido [38], bajo estas condiciones el hidrógeno atómico no estará disponible para penetrar en la muestra y no habrá fragilización en la aleación. Esta es la causa por la cual en las pruebas en fase vapor no se observó agrietamiento en las muestras, además de que la temperatura incrementa la movilidad de las dislocaciones evitando el apilamiento y por consecuencia el endurecimiento.

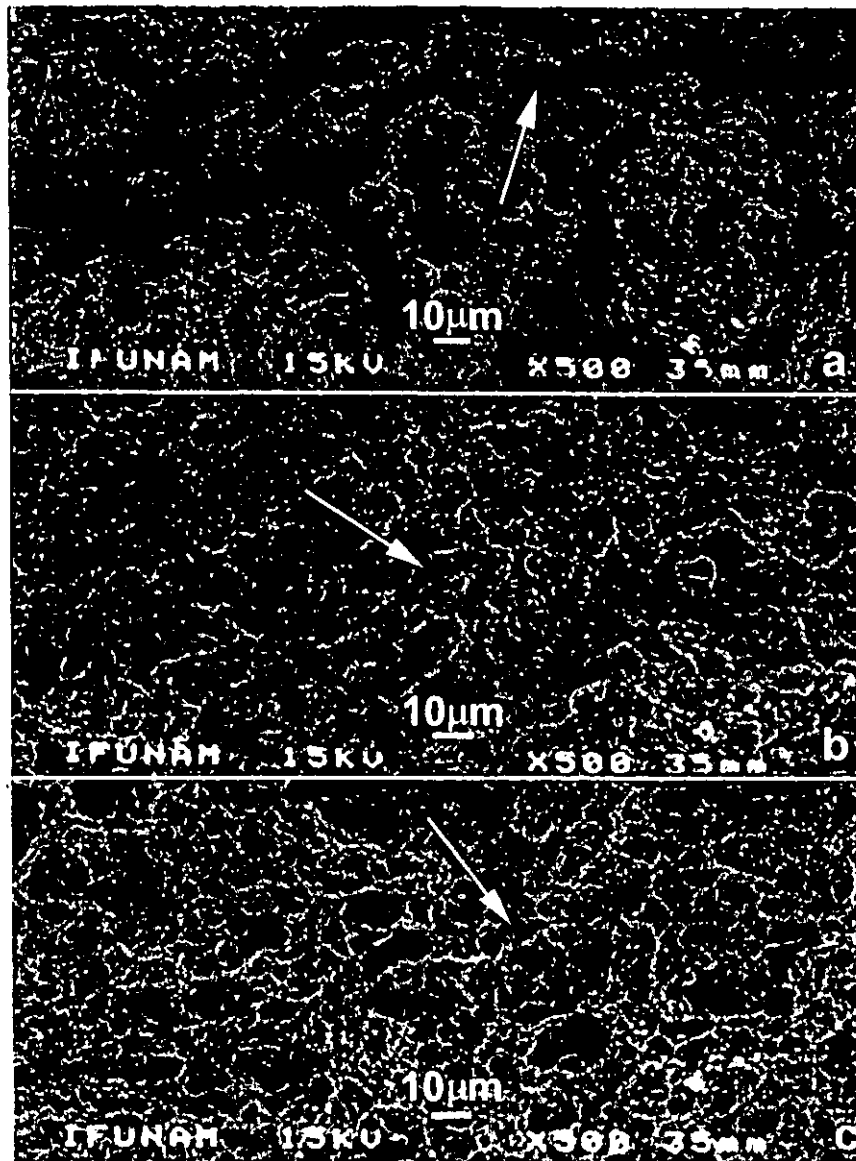


Figura 3.30. Detalles de la superficie de fractura de la muestra T-L en la solución NACE. (a) Superficie en contacto con la solución. (b) Superficie en los alrededores de la punta de la grieta. (c) Superficie que se mantuvo unida en los alrededores de la punta de la grieta.

Sin embargo, en las pruebas realizadas a temperatura ambiente de acuerdo a la evidencia mostrada el rompimiento de la película pasiva de óxido incrementa la corrosión, generando una mayor cantidad de hidrógeno disponible para fragilizar el acero, el cual promueve el agrietamiento. A temperatura ambiente la saturación con gas de la solución acuosa alcanza aproximadamente 3000 ppm de  $H_2S$  [39]. Bajo estas condiciones y para valores de pH entre 3-4, se ha encontrado un comportamiento satisfactorio para un gran número de aleaciones resistentes al agrietamiento, cuyos límites son tener una dureza menor a 22 Rockwell C [40]. Aleaciones con



mayor resistencia han sido empleadas en soluciones con menores niveles de  $H_2S$ , sin embargo, el ACBE no necesariamente es eliminado porque este es fuertemente influenciado por el pH de la solución y puede presentarse a presiones parciales de  $H_2S$  tan bajas como 0.001 bars [41]. A medida que las reacciones de corrosión se llevan a cabo, la cantidad de peso perdido por unidad de área ( $\Delta W/A$ ) como sulfuro de hierro puede ser relacionada al tiempo de exposición por medio de una ecuación del tipo  $(\Delta W/A) \propto t^n$  [42]. Más aún, la permeación de hidrógeno ( $C_H$ ) puede ser relacionada linealmente a la velocidad de corrosión por medio de la ecuación [43,44]:

$$C_H \propto [d(\Delta W/A) / dt]^{1/2}$$

De acuerdo con nuestros resultados la menor velocidad de corrosión obtenida en la muestra T-L, implica un mayor tiempo de exposición al medio favoreciendo la mayor absorción de hidrógeno produciendo el agrietamiento inducido por hidrógeno.

### 3.4 Conclusiones

1. El acero expuesto a la fase vapor de la solución NACE a temperaturas entre 100 y 200° C no es susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en ninguna de las soluciones utilizadas.
2. El acero expuesto a cualquiera de las soluciones a temperatura ambiente nunca presentó pasivación a potenciales anódicos. Todos los potenciales de corrosión medidos están por debajo de la línea de evolución de hidrógeno.
3. Las mayores velocidades de corrosión encontradas en la solución de agua de mar sintética no necesariamente significan que la muestra deba ser susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en esta solución, es necesaria la presencia del  $H_2S$  en la solución para catalizar el agrietamiento.
4. La presencia de NaCl y  $H_2S$  en la solución NACE, producen un efecto sinérgico incrementando la cantidad de hidrógeno disponible para difundir al interior del acero. Aumentando la susceptibilidad de este para agrietarse, produciendo un incremento en la velocidad de propagación de las grietas hasta de un orden de magnitud.
5. La solución NACE sin NaCl produce grietas ramificadas, a una razón de crecimiento menor. Demostrando una menor disponibilidad de hidrógeno, por lo que se incrementa el campo de deformación plástica aumentando la constante umbral  $K_{ISCC}$ .
6. La orientación de la microestructura del acero produce cambios desde la velocidad de corrosión hasta la velocidad de propagación de las grietas, resultando en un cambio en el patrón de crecimiento de las grietas. La orientación T-L presenta un patrón transgranular,

mientras que la L-T se propaga intergranularmente.

7. La punta de la grieta en las muestras T-L nunca entra en contacto con la solución, por lo que la grieta se inicia de una manera dúctil pero se propaga de una forma cuasi-frágil.

### 3.5 Bibliografía

1. H. Spaehn, *Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue of Martensitic, Ferritic and Ferritic-Austenitic (duplex) Stainless Steels.* "Environment-Induced Cracking of Metals", *Proceedings of the First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals*, Eds. R.P. Gangloff and M.B. Ives, NACE-10, Houston, TX, USA. (1990) pp.449-487.
2. K.Hulka, J.M. Gray and F. Heisterkamp, *Niobium Technical Report, NbTR-16/90, August (1990) pp. 1-80.*
3. R.W. Staehle, "Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", Eds. S.W. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle. *The Minerals, Metals and Materials Society*, (1992) pp.457-491.
4. M.G. Fontana and N.D. Green, "Corrosion Engineering, 2<sup>nd</sup>. Edition, McGraw-Hill, New York, (1978).
5. M.J.N. Pourbaix, "Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions", Edward Arnold and Co. London (1949).
6. M. Pourbaix, "Lectures on Electrochemical Corrosion", Plenum Press, New York (1973).
7. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston (1974).
8. R. W. Staehle, *Stress Corrosion Cracking of the Fe-Cr-Ni Alloy System*, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", J.C. Scully, Ed., NATO Scientific Affairs Division, Brussels (1971).
9. R. W. Staehle, *Predictions and Experimental Verification of the Slip Dissolution Model for Stress Corrosion Cracking of Low Strength Alloys*, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in Iron Base Alloys", NACE-5, Eds. R.W. Staehle, J. Hockmann, R.D. McCright and J.E. Slater, NACE, Houston (1977).
10. R. N. Parkins, *Stress Corrosion Cracking of Low-Strength Ferritic Steels*, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", J.C. Scully, Ed., NATO Scientific Affairs Division, Brussels (1971).
11. R.N. Parkins, *Stress Corrosion Cracking of Low Carbon Steels*, "Proceedings of Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Eds. R.W. Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen, NACE, Houston (1969).
12. *NACE 1992 Book of Standards, Vol. 2, Test Methods and Material Requirements*, Eds. H.Buist, E. Feldhusen and B. Fatseas, NACE, Houston (1992) pp. 1-22.
13. *Stress Corrosion Cracking Test Methods. A.* John Sedriks, B.C. Syrett, Series editor NACE, Houston TX. (1990) pp. 47-52.
14. S.R. Novak and S.T. Rolfe, *Journal of Materials*, Vol. 4, (1969) p. 4.
15. W.F. Deans and C.E. Richards, *Journal of Testing Evaluation*, Vol. 7, (1979) p. 147.
16. P.L. Andresen, *General Electric Corp. Research Development*, (1987).
17. P. Shewmon and Y. Xue, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 22<sup>a</sup>, November (1991), pp. 2703-2707.
18. J.R. Scully, *Electrochemical*, "Corrosion Tests and Standards: Applications and Interpretation", Ed. R. Baboian, ASTM, Philadelphia, PA, (1995) pp.75-90.
19. *Atlas of Stress Corrosion and Stress Corrosion Fatigue Curves*, Ed. A.J. McEvily, Jr., ASM Int., Metals Park, OH, (1990) pp. 33-70.
20. R.N. Parkins, *Mechanistic Aspects of Stress Corrosion Cracking*, "Parkins Symposium on Fundamental

*Aspects on Stress Corrosion Cracking*". Eds. S.W. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle. *The Minerals, Metals and Materials Society*, (1992) pp. 3-40.

21. J.L. Albarran, L. Martinez and H.F. Lopez, *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 5 (1998), pp.749-755.
22. T.L. Anderson, *Fracture Mechanics*,
23. H.Margot-Marette, G. Bardou and J.C. Charbonier, *Corrosion Science*, Vol. 27, No. 10/11 (1987), pp. 1009-1026.
24. G.I. Ogundele and W.E. White, *Corrosion*, Vol. 42, (1986), p.398.
25. H. Huang and J.W.D. Shaw, *Corrosion Science*, Vol. 42, (1993), pp. 61-78.
26. J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry Vol. 2*, Plenum Press, New York (1973) p. 1240.
27. H. Huang and W.J.D. Shaw, *Corrosion*, Vol. 51, No. 1 (1995), pp. 30-36.
28. J.R. Scully and P.J. Moran, *Corrosion*, Vol. 44, (1988), p.176.
29. H.K. Birnbaum, *Hydrogen Related Failure Mechanisms in Metals*, "Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, Ed. Z.A. Foroulis, AIME, Warrendale, PA. (1979) p. 326.
30. R.N. Parkins, *British Corrosion Journal*, Vol. 31, No. 4 (1996), pp. 288-293.
31. J.F. Knott, *Hydrogen Effects on Material Behavior, Conference Proceedings*, Eds. N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS-AIME, Warrendale, PA. (1990), pp. 661-675.
32. G.E. Dieter, *Mechanical Metallurgy, 2<sup>nd</sup>. Edition*, McGraw-Hill Kogakusha LTD, Tokyo, (1976) pp. 193-204.
33. S.V. Nair and J.K. Tien, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 16<sup>a</sup>, (1985) pp. 2333-2340.
34. R.N. Parkins, *Corrosion Science*, Vol. 29, (1989) p.1019.
35. P.R. Swann and H.W. Pickering, *Corrosion*, Vol. 19, (1963) pp.369-372.
36. F. Ebrahimi and H.K. Seo, *Acta Materialia*, Vol. 44, No. 2 (1996), pp. 831-843.
37. Y. Takeda and C.J McMahon, *Metallurgical Transactions-A*, Vol. 12A, (1981) pp.1255-1266.
38. J.P. Hirth, "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking", Eds. R. Gibala and R.F. Hehemann, ASM, Metals Park, OH., (1984) p. 29.
39. *Handbook of Chemistry and Physics, 75 CRC*, Ed. D.R. Lide, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. 1994-95.
40. R.D. Kane, A.A. Omar and W.K. Boyd, *Corrosion* 81, Houston, TX., (1981), Paper No. 186.
41. M. Bonis and J.L. Crolet, *Corrosion Science*, Vol. 27, (1987) pp. 1059-1070.
42. H. Ashai, Y. Sogo and H. Higashiyama, *Corrosion* 87, San Francisco, CA., (1987), Paper No. 290.
43. M. Hashimoto, E. Sato and T. Murata, *Proceedings "Hydrogen in Metals", JIMIS-2*, (1979) p. 209
44. H. Anzai, J. Kuniya and I. Masaoka, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23A, April (1992) pp.1291-1298.
45. H.F. Lopez, R. Raghunath, J.L. Albarran and L. Martinez. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 27<sup>a</sup>, November 1996, pp.3601-3603.

## CAPITULO 4

### EFECTO DEL ESFUERZO APLICADO

#### 4.1 GENERALIDADES

La presencia de una grieta disminuye la resistencia de un material. Muchas estructuras son diseñadas para trabajar en regiones de altos esfuerzos los cuales son suficientes para iniciar grietas cuando están presentes defectos o puntos de concentración de esfuerzos. La probabilidad de falla debe estar en un nivel aceptablemente bajo durante la vida en servicio del material. Con el objetivo de asegurar la durabilidad de una estructura, debe predecirse que tan rápido puede crecer una grieta, así como, la velocidad a la que disminuye la resistencia del material. La mecánica de la fractura proporciona información del campo de esfuerzos en la punta de una grieta así como las deformaciones elásticas y plásticas (hasta una cierta cantidad) en la vecindad de la punta de una grieta. Las predicciones hechas a través de la mecánica de la fractura pueden ser comprobadas experimentalmente. Mientras que la ciencia de los materiales se ocupa del proceso de fractura desde la escala atómica y las dislocaciones hasta las impurezas y la estructura granular. Los esfuerzos normales a una grieta en un sólido dan lugar al modo abierto de carga, también llamado modo I, tal que el desplazamiento de las superficies de la grieta es perpendicular al plano de la grieta. En el campo elástico los esfuerzos son proporcionales al esfuerzo externo aplicado. Estos varían con la raíz cuadrada del tamaño de la grieta y tienden a ser infinitos a medida que el radio de la grieta ( $r$ ) se hace más pequeño [1].

Otra forma en la cual las grietas pueden ser iniciadas y crecer a bajos esfuerzos es el agrietamiento asistido por el medio ambiente. Un medio corrosivo que normalmente no ataca a un metal puede producir agrietamientos con la ayuda de esfuerzos mecánicos. Muchas teorías han sido descritas anteriormente para explicar el ACBE, sin embargo, aún se esta lejos de entender por completo el mecanismo. En particular el papel de los esfuerzos mecánicos es difícil de comprender, por lo que parece difícil que una simple teoría sea capaz de explicar todas las observaciones hechas del fenómeno. En muchos materiales el ACBE es intergranular, el cual puede deberse a la diferencia de potencial que se establece entre la frontera de grano y el interior de este como resultado de la segregación de solutos, otra alternativa puede atribuirse a la presencia de partículas de fases secundarias. En cuanto al hidrógeno existe cierto acuerdo entre las opiniones de los investigadores en el sentido que el hidrógeno atómico producido por la corrosión puede ser la causa del ACBE. La presencia del hidrógeno en los aceros puede producir

agrietamientos aún durante el proceso de fabricación. El hidrógeno también puede causar la falla de aceros de alta resistencia mecánica después de periodos extremadamente largos a carga constante. Este agrietamiento inducido por hidrógeno puede ocurrir cuando el material contiene solamente unas cuantas partes por millón del gas y no se detecta en el corto plazo ninguna disminución en sus propiedades mecánicas.

Mientras que las características macroscópicas del agrietamiento sensible al medio ambiente son tales que sugieren que la falla es esencialmente frágil hay muchas evidencias que indican que está asociada con alguna deformación plástica. Esta última no está simplemente relacionada al límite de fluencia alcanzado en la sección remanente cuando el agrietamiento ocurre, porque el inicio del agrietamiento puede ser correlacionado con la existencia de

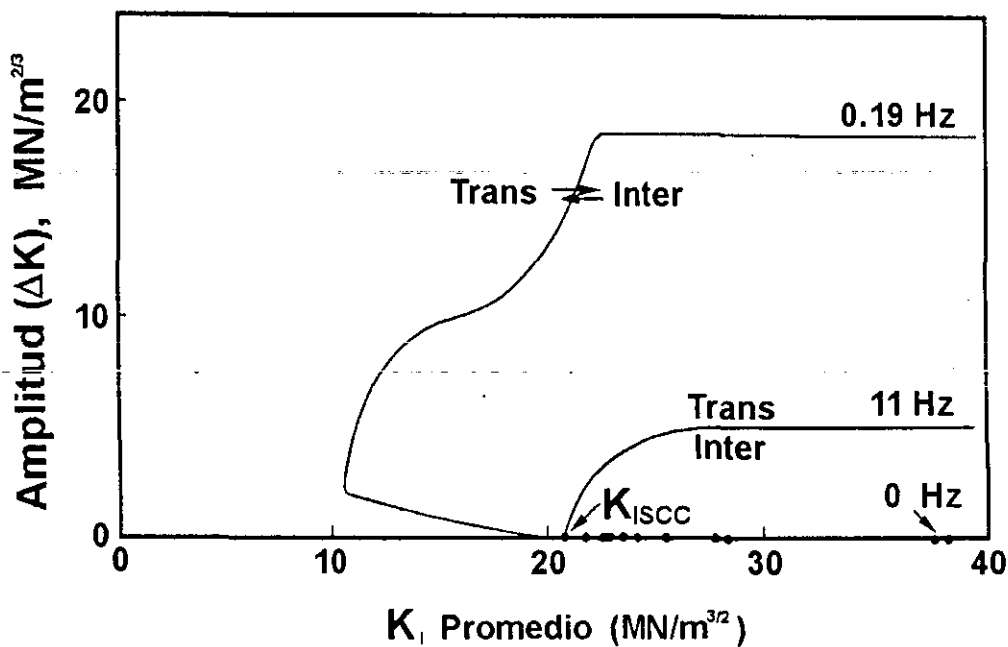


Figura 4.1 Figura 4.1 Influencia de la frecuencia de carga sobre el patrón de agrietamiento [2].

deformación micro-plástica por debajo del esfuerzo de cedencia. En pruebas monotónicas de velocidad de deformación lenta sobre muestras inicialmente planas el esfuerzo umbral para el agrietamiento es correlacionado con el esfuerzo de cedencia y ambos esfuerzos tienen la misma dependencia sobre el límite de grano para aceros de medio carbono en una solución de nitratos [3]. Para este sistema el cargado cíclico reduce el umbral del agrietamiento por debajo de esfuerzo de cedencia. Efectos similares son aparentes en el agrietamiento intergranular de aceros ferríticos expuestos a una solución de carbonato-bicarbonato mientras son cargados cíclicamente

[4]. Algunos de los efectos observados con los latones (alfa), tales como cambios en los patrones de agrietamiento se deben a la influencia negativa del cargado cíclico. Muestras pre- agrietadas de un acero al carbono- manganeso expuestas a una solución de carbonato-bicarbonato mientras eran sometidas a varias condiciones de cargado cíclico se presentan en la Figura 4.1 [2]. A carga constante el agrietamiento intergranular se observa a factores de intensidad de esfuerzo mayores de  $21 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{(1/2)}$ , mientras el cargado cíclico a 11 Hz no reduce este umbral. Sin embargo, cuando la amplitud del factor de intensidad supera  $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{(1/2)}$  se presenta una transición a agrietamiento transgranular. A una frecuencia de 0.19 Hz hay un cambio similar de agrietamiento intergranular a transgranular, si bien, mucho menos definido y pasando a través de un régimen de modo mezclado, como las condiciones de cargado fueron más severas, pero hay también una marcada reducción en el factor de intensidades de esfuerzo, por un factor de casi dos, comparado a los valores de cargado estático o cargado cíclico a 11 Hz. Esto significa que el cargado cíclico facilita el agrietamiento, mientras que los intentos por incrementar la razón de agrietamiento aumentando el esfuerzo aplicado resulta en una transición del modo de intergranular a transgranular, con un incremento en la velocidad promedio de agrietamiento de cerca de un orden de magnitud [5].

En la Tabla 4.1 se presenta un resumen de seis de los mecanismos básicos, identificando los procesos electroquímicos y el avance de la grieta. Los últimos tres están asociados con la fragilidad por hidrógeno. Por ejemplo, la decohesión de la punta de la grieta inducida por hidrógeno (HEDE) ha sido investigada por cerca de 30 años [6], mientras que la plasticidad localizada inducida por hidrógeno (HELP) es más reciente [7], aún cuando Beachem [8] sugirió que el fenómeno se presentaba hace veinte años. El último mecanismo se relaciona con la formación de hidruros, sin embargo, no existen argumentos suficientes acerca de la fractura inducida por hidruros en sistemas de aleación que no contienen zirconio y titanio, para los cuales sí se ha establecido el mecanismo [7,9,10].

Tabla 4.1 Relación entre los mecanismos electroquímicos básicos y su manifestación en el crecimiento de grietas.

|   | Proceso electroquímico                                       | Avance de la grieta.   |
|---|--|--|
| 1 | Disolución anódica   | Achatamiento de la punta de la grieta.   |
| 2 | Disolución anódica formando películas (óxidos o de-aleación) | Rompimiento de película o clivaje inducido por películas.                          |
| 3 | Remoción o rompimiento de películas pasivas                  | Plasticidad inducida (deslizamiento inverso en fatiga).                            |
| 4 | Reacción catódica  | Decoherión inducida por hidrógeno en la punta de la grieta HEDE (fractura frágil). |
| 5 | Reacción catódica  | Plasticidad localizada inducida por hidrógeno HELP (fractura dúctil).              |
| 6 | Reacción catódica  | Formación de fases hidrogenadas y fractura.  |

Los aceros de alta resistencia generalmente fallan durante corrosión bajo esfuerzo por decoherión intergranular y/o transgranular. En los aceros de alto carbono y maraging, el patrón de agrietamiento puede ser intergranular o por cuasi-clivaje con poca evidencia de coalescencia de microcavidades. Además, la gran mayoría de la evidencia reportada desde la decoherión inducida por hidrógeno hasta la segregación de fósforo y azufre reducen dramáticamente la intensidad de esfuerzos umbral [11]. Estos elementos se segregan entre una y dos monocapas de la frontera de grano produciendo deformación plástica cercana a la frontera de grano. Finalmente, se ha demostrado que el paso limitante es la difusividad del hidrógeno atrapado [12,13], también existe un segundo mecanismo con energía de activación mucho menor el cual controla la difusividad a temperaturas mayores de los 100°C. Sin embargo, para hierros y aceros de menor resistencia la explicación no es tan clara. Por ejemplo, Lewandowski y Thompson [14] han demostrado que en muestras de acero 1080 ranuradas sin punta el clivaje inducido por hidrógeno se produce una superficie microscópicamente más dúctil comparada con las muestras no hidrogenadas. Es importante notar que el clivaje en ranuras sin punta, el débil enlace con los carburos producirá una fractura dinámica cuya apariencia será cuasi frágil. Para las muestras cargadas con hidrógeno, se presenta el agrietamiento múltiple a bajos esfuerzos normales dando lugar a deformación plástica en los ligamentos alrededor de las grietas, la cual termina por enlazarse a lo largo del campo de deformación plástica enfrente de la grieta principal. Kwon y Assaro [15], han demostrado que la nucleación de cavidades en el acero 1518 esferoidizado es

promovida por los esfuerzos induciendo segregación de hidrógeno a las interfaces, este es un mecanismo de decohesión. Ellos también sugieren que el hidrógeno favorece el crecimiento de las cavidades por presurización interna. Birnbaum [7] sugiere que el agrietamiento en los aceros es inducido por el hidrógeno mediante la plasticidad localizada. Existe fuerte evidencia que en el hierro, los aceros HSLA [16] y las aleaciones Fe- 3% Si [17,18], el patrón de agrietamiento será intergranular o por clivaje transgranular. En particular, el agrietamiento discontinuo sobre planos de clivaje ocurre a bajas velocidades de crecimiento de grietas en la dirección  $\langle 110 \rangle$  comparado al crecimiento macroscópico en la dirección  $\langle 100 \rangle$  [19].

## 4.2 EL ESFUERZO APLICADO Y EL ESTADO DE ESFUERZOS.

El efecto del esfuerzo sobre la intensidad del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo es independiente de su origen. Sin embargo, los esfuerzos residuales y los esfuerzos producidos por la expansión de los productos de corrosión son importantes en la predicción de vida de los componentes. Staehle [20], establece como puntos clave:

- 1º. La definición del esfuerzo.
- 2º. Las circunstancias del esfuerzo.

En los primeros años de investigación del ACBE era común distinguirlo de la fatiga por corrosión (FC). Ahora es claro que hay un continuo entre estos dos fenómenos; Sin embargo, la metodología de las relaciones entre el ACBE y la FC en muchos sistemas de medio- aleación que interconecte la amplia gama de patrones observados en ambos fenómenos aún no ha sido definida. De entre los conceptos que se han establecido a lo largo de las investigaciones desarrolladas en ACBE podemos identificar con relación al esfuerzo que:

- 1º. El mismo esfuerzo afecta de manera diferente a distintos materiales.
- 2º. Los patrones de las curvas de velocidad contra intensidad de esfuerzos se modifican fuertemente entre diferentes aleaciones y entre diferentes medios para una misma aleación.
- 3º. Cierta tipo de medios disminuyen los esfuerzos umbrales en pruebas de fatiga de muestras lisas. Pero en pruebas de mecánica de la fractura, ciertos medios incrementan la velocidad de agrietamiento a una misma frecuencia.
- 4º. Para algunos sistemas, se pueden correlacionar la velocidad de agrietamiento por fatiga como una función de  $\Delta K$  y la velocidad de agrietamiento como una función de  $K$ .
- 5º. Desde un punto de vista ingenieril las pruebas de fatiga aceleradas (altas frecuencias) no pueden ser utilizadas como pruebas de predicción de vida útil, cuando las condiciones de operación del componente son a bajos ciclos.



6°. Desde 1955 se ha demostrado que las pruebas a deformación constante no proporcionan información aplicable al diseño.

7°. El método de prueba de lenta velocidad de deformación ha mostrado a los diseñadores los efectos catalizantes de las condiciones de carga cuando estas ocurren en servicio.

8°. Entre las consideraciones del papel de los esfuerzos en el ACBE esta el espesor de la muestra, cuando esta es muy delgada resulta de mayor importancia los resultados sobre la superficie lisa, por lo que realizar pruebas en muestras con geometrías propuestas por la mecánica de la fractura produce resultados más confiables.

9°. De acuerdo a Gerberich [16] para estudiar el ACBE solo es significativo el esfuerzo en el modo I de carga.

10°. Es necesario discernir entre los mecanismos de iniciación y propagación de las grietas en los estudios del ACBE.

En este capítulo se analizará para la solución NACE, el efecto del esfuerzo aplicado sobre el tiempo de incubación de las grietas, la velocidad con la cual se propagan y el patrón de crecimiento.

### 4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método tradicional usado para calificar a una tubería de acero para hidrocarburos ácidos ha sido la prueba de carga constante uniaxial (Norma NACE TM 0177)[21]. Este método utiliza muestras pequeñas, en nuestro caso se utilizaron las muestras compactas de tensión propuestas por la mecánica de la fractura modificadas por Novak y Rolfe [22], que son conocidas como muestras WOL modificadas (wedge opening-loaded), estas muestras permiten la carga estática de las mismas mediante un tornillo el cual impone el esfuerzo inicial. El esfuerzo aplicado se determina por medio de la técnica conocida como deformación de la cara opuesta desarrollada por Deans y Richards [23]. Estas se sumergen en una solución de 50 g de cloruro de sodio y 5 g de ácido acético glacial, disueltos en 945 g de agua (agua de mar sintética de acuerdo a la Norma ASTM D1141), saturada con sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ )(solución NACE), las pruebas se desarrollaron en un sistema de vidrio conectado a un cilindro de sulfuro de hidrógeno como se muestra en la Figura 4.2. El resultado se expresa como un esfuerzo umbral aparente ( $K_{ISCC}$ ), por debajo del cual no se observa crecimiento de la grieta durante las 720 horas de duración de la prueba. Este esfuerzo umbral es un índice de la susceptibilidad, que permite monitorear entre los aceros candidatos, esta metodología de prueba se ha establecido para evaluar la conducta del acero en ambientes de servicio reales.

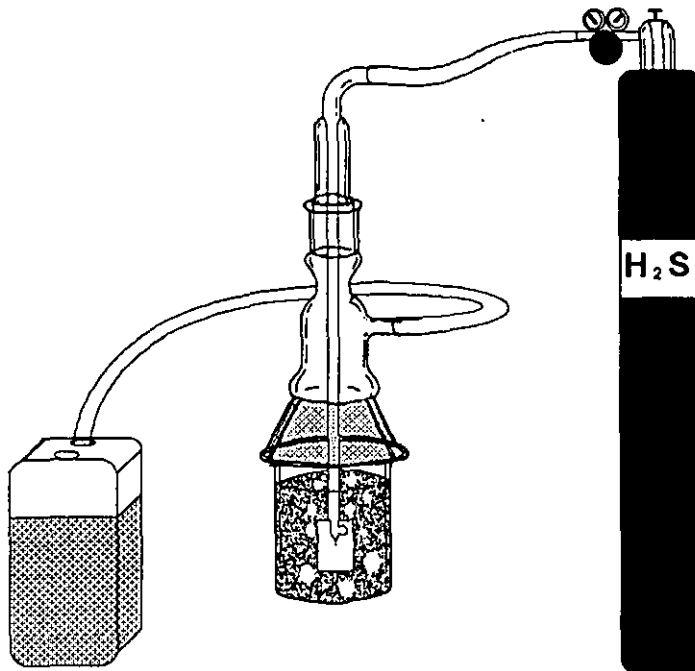


Figura 4.2 Diagrama del dispositivo experimental.

La intensidad de esfuerzos umbral se determina de a:

$$K_{ISCC} = VE \sqrt{\frac{B}{a_{arr} B_n}} * \left( \frac{C_3}{C_6} \right),$$

donde V es el desplazamiento inicial de la grieta abierta (COD) y  $a_{arr}$  es la longitud final de la grieta. V se determina por:

$$V = \left( \frac{K_{Ii}}{E} \right) \sqrt{\left( \frac{a_o B_n}{B} \right)} * \left( \frac{C_6}{C_3} \right),$$

donde  $K_{Ii}$  es la intensidad de esfuerzos inicial, E es el módulo de Young,  $a_o$  es la longitud inicial de la grieta, B es el espesor de la probeta,  $B_n$  es el espesor de la probeta con ranura y W es la longitud total de prueba. Las constantes  $C_3$  y  $C_6$  son funciones de la relación ( $a_o/W$ ),

$$C_3 = \left[ 30.96 \left( \frac{a_o}{W} \right) - 195.8 \left( \frac{a_o}{W} \right)^2 + 730.6 \left( \frac{a_o}{W} \right)^3 - 1186.3 \left( \frac{a_o}{W} \right)^4 + 754.6 \left( \frac{a_o}{W} \right)^5 \right]$$

$$C_6 = \exp \left[ 3.453 - 8.097 \left( \frac{a_o}{W} \right) + 42.314 \left( \frac{a_o}{W} \right)^2 - 64.677 \left( \frac{a_o}{W} \right)^3 + 36.845 \left( \frac{a_o}{W} \right)^4 \right].$$

La intensidad de esfuerzos se determina por medio de la relación,

$$K_I = \frac{YP}{Ba^{1/2}},$$

donde Y es una expansión de potencias de la longitud inicial de la grieta entre la longitud total de la muestra y P es el esfuerzo inicial aplicado.

$$Y = \left( 30.96 \left( \frac{a}{W} \right) - 195.8 \left( \frac{a}{W} \right)^2 + 730.6 \left( \frac{a}{W} \right)^3 - 1186.3 \left( \frac{a}{W} \right)^4 + 754.6 \left( \frac{a}{W} \right)^5 \right)$$

-Las muestras obtenidas en los sentidos longitudinal (T-L) y transversal (L-T) (Figura 4.3) a la laminación fueron evaluadas a temperatura y presión ambiente aplicando intensidades de esfuerzos iniciales ( $K_{Ii}$ ) de 35, 40, 45 y 50 MPa\*m<sup>1/2</sup>. Con el objetivo de minimizar el efecto de la deformación inducida por el ranurado mecánico, las pruebas fueron normalizadas induciendo la grieta. Las muestras se cargaron a las intensidades de esfuerzos determinadas y se sumergieron en la solución NACE hasta observar la iniciación de la grieta mediante microscopía óptica. En este momento las muestras fueron descargadas, lavadas y vueltas a cargar a la intensidad de

esfuerzos deseada. La grieta sometida a prueba siempre fue lo suficientemente afilada para aplicar el análisis elástico lineal propuesto por la mecánica de la fractura.

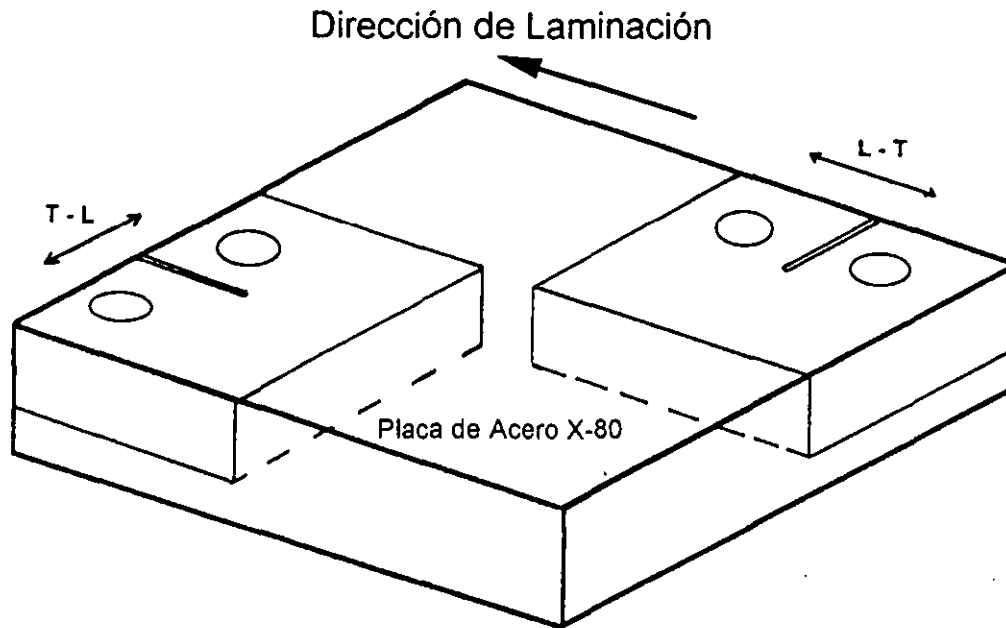


Figura 4.3 Orientación de las muestras T-L y L-T, con respecto al sentido de laminación.

De acuerdo con J.P. Hirth [24], esta metodología evita la acumulación de esfuerzos producida por el pre-agrietado por fatiga. Sin embargo, P. Shewmon [25], propone como alternativa el ranurado por electroerosión, aunque, P.L. Andressen [26] cuestiona en comunicación personal el efecto de la zona de refusión sobre la microestructura en la iniciación de la grieta.

El avance de la grieta se midió a intervalos de 12 horas, por microscopía óptica utilizando un Microscopio Optico Olympus PMG-3, equipado con un sistema de lentes macroscópicas. A cada intervalo las muestras fueron lavadas y desengrasadas al insertarlas nuevamente en el dispositivo de prueba.

Una vez que las grietas se arrestan, se mantienen sumergidas por 72 horas más con el objetivo de comprobar su arresto. Al término de cada prueba las grietas eran medidas cuidadosamente antes de iniciar el procedimiento de caracterización.

Las muestras fueron preparadas para el análisis metalográfico de los patrones de crecimiento y su interacción con la microestructura. El estudio preliminar se realizó por microscopía óptica, ya que las muestras estaban preparadas por ambas caras fueron atacadas con Nital al 2% antes de ser introducidas al microscopio electrónico de barrido Jeol 6400, en el cual se realizaron análisis puntuales por EDX sobre los productos de corrosión presentes a lo largo de las grietas.

Sistemáticamente se analizaron los productos en la base de la grieta (inicio), punta de grieta, mitad y tres cuartos de longitud de la misma.

Las muestras fueron sumergidas en nitrógeno líquido para separar las superficies de fractura producidas por la propagación de la grieta y se analizaron los productos de corrosión formados en la base de la grieta y hacia la punta. Para observar la superficie de fractura, se retiraron los productos de corrosión por inmersión en una solución al 10% de ácido acético glacial a 80°C, durante 5 minutos.

Las muestras evaluadas a  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , fueron cortadas longitudinalmente por la mitad del espesor (B), una de las mitades fue utilizada para estudiar por microscopía electrónica de transmisión la microestructura en los alrededores de la punta de la grieta. En la Figura 4.4 se presenta la orientación de corte de las muestras extraídas para el estudio por transmisión. Las muestras fueron adelgazadas por desbaste en lijas hasta tener un espesor de 200 micras, de esta delgada lámina se cortaron discos de 3mm de diámetro, los cuales fueron adelgazados hasta un espesor de 5 micras. Una vez alcanzado este espesor las muestras fueron terminadas de preparar por medio de bombardeo de iones de argón a un ángulo de incidencia de 8°. Se utilizó un microscopio de transmisión JEOL 2010, a un voltaje de aceleración de 200 KV.

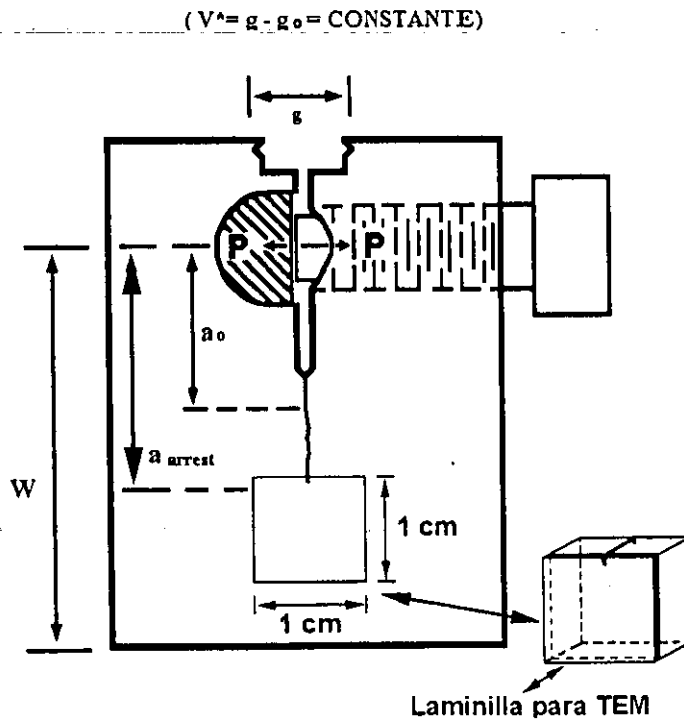


Figura 4.4 Corte de las muestras para transmisión, con disco de diamante a baja velocidad.

## 4.4 RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.4.1 Razones de Crecimiento

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos del crecimiento de grietas. En general, se observa una relación inversa entre el tiempo de incubación y el esfuerzo aplicado, con la única excepción de las muestras transversales cargadas a  $45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Sin embargo, la duración total de la prueba hasta llegar al arresto de la grieta mantuvo la misma tendencia inversa, en este caso sin excepciones.

Tabla 4.2 Resultados experimentales y valores determinados.

|     | PH    |      | T(°C) | K <sub>linic</sub><br>(MPa·m <sup>1/2</sup> ) | a <sub>o</sub><br>(cm) | A <sub>arr</sub><br>(cm) | t <sub>inc</sub><br>(hrs) | t <sub>arr</sub><br>(hrs) | t <sub>tot</sub><br>(hrs) | COD<br>(μm) | (da/dt)<br>(m/seg)   | K <sub>Isc</sub><br>(MPa·m <sup>1/2</sup> ) |
|-----|-------|------|-------|---|------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|----------------------|---|
|     | Inic. | Fin. |       |   |                        |                          |                           |                           |                           |             |                      |   |
| T-L | 3.5   | 4    | 22    | 50  | 1.39                   | 2.09                     | 28                        | 15                        | 43                        | 50.9        | $1.29 \cdot 10^{-7}$ | 40.50                                       |
| T-L | 3.5   | 4    | 23    | 45  | 1.80                   | 2.12                     | 134                       | 48                        | 182                       | 58.3        | $1.8 \cdot 10^{-8}$  | 42.65                                       |
| T-L | 3.5   | 4    | 22    | 40  | 1.38                   | 2.77                     | 144                       | 158                       | 302                       | 40.4        | $1.91 \cdot 10^{-8}$ | 28.18                                       |
| T-L | 3.5   | 4    | 24    | 35  | 1.66                   | 2.24                     | 216                       | 108                       | 324                       | 40.9        | $1.36 \cdot 10^{-8}$ | 29.85                                       |
| L-T | 3.5   | 4    | 20    | 50  | 1.33                   | 2.0                      | 92                        | 96                        | 188                       | 43.1        | $2.77 \cdot 10^{-8}$ | 40.75                                       |
| L-T | 3.5   | 4    | 22    | 45  | 1.38                   | 1.96                     | 184                       | 192                       | 376                       | 37.9        | $7.81 \cdot 10^{-9}$ | 37.74                                       |
| L-T | 3.5   | 4    | 24    | 40  | 1.42                   | 2.06                     | 168                       | 240                       | 408                       | 35.3        | $7.56 \cdot 10^{-9}$ | 33.13                                       |
| L-T | 3.5   | 4    | 23    | 35  | 1.35                   | 2.05                     | 264                       | 288                       | 552                       | 30.6        | $6.12 \cdot 10^{-9}$ | 28.33                                       |

En la Figura 4.5 se presenta una gráfica del comportamiento del tiempo de incubación como una función del esfuerzo aplicado, en las microestructuras paralela (T-L) y transversal (L-T). La forma de la curva en esencia es la misma, solo que, en el caso de las muestras transversales sus propiedades mecánicas superiores desplazan la curva hacia mayores tiempos de incubación.

Se observa que a tiempos mayores de prueba disminuye el esfuerzo umbral calculado. Este resultado se relaciona con el mayor contenido del hidrógeno en el acero. De acuerdo con Gerberich [27], a tiempos más largos la cantidad de hidrógeno en el acero se incrementa notablemente, disminuyendo la capacidad del acero para deformarse. Tal que la acumulación de hidrógeno en la matriz se convierte en un catalizador del crecimiento. De esta manera se establece que la mínima intensidad de esfuerzos debajo de la cual el ACBE no ocurre, es frecuentemente dependiente del tiempo total de prueba; de manera que para este medio no existe un esfuerzo lo suficientemente pequeño para evitar el agrietamiento, como se observa en la Figura 4.6.

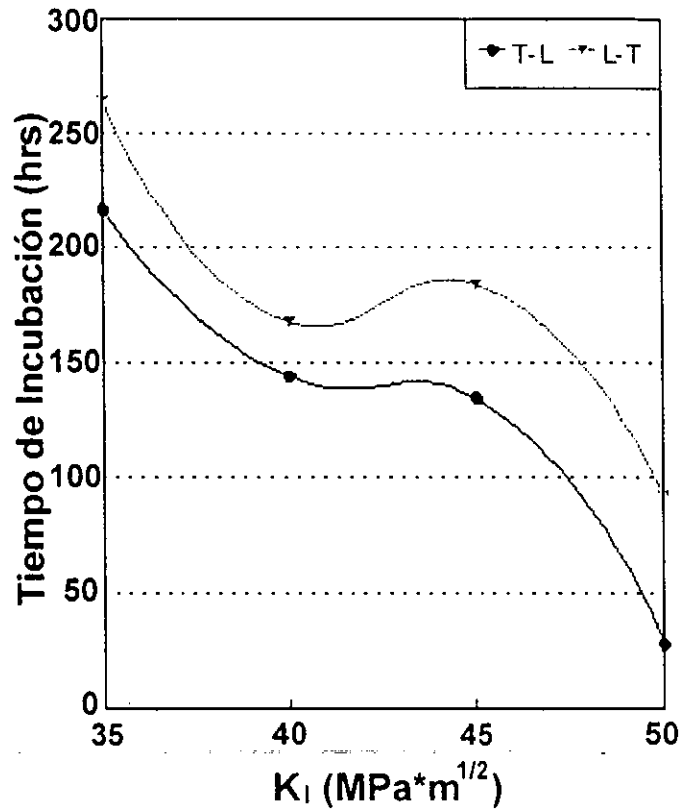


Figura 4.5 Dependencia entre el tiempo de incubación de las grietas y el esfuerzo inicial aplicado.

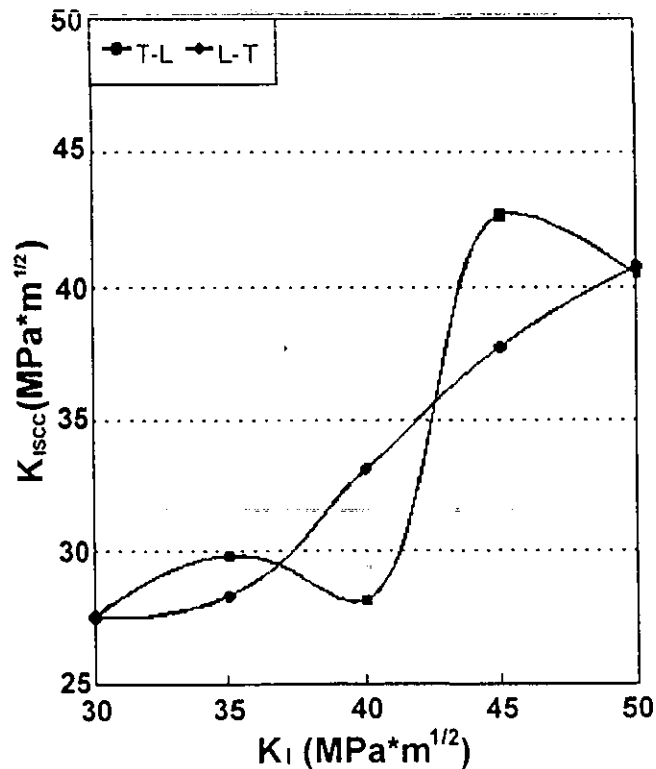


Figura 4.6 Relación entre el esfuerzo aplicado y el esfuerzo umbral.

Esta inconsistencia fue encontrada por M.O. Speidel [28], quien inició la controversia entre la validez del método de prueba y el análisis de los datos calculados, llegando a la conclusión que el manejo de los datos es el que produce esta inconsistencia en contraposición con lo propuesto por W.W. Gerberich [27]. En este caso tomando en consideración los resultados electroquímicos del Capítulo 3, la propuesta de la dependencia del tiempo total de prueba, como una forma de incrementar el hidrógeno disponible para modificar el comportamiento de la deformación plástica resulta más cercana a los resultados observados.

El crecimiento de las grietas en las muestras (T-L) como función del tiempo, se presenta en la Figura 4.7 y para las muestras L-T en la Figura 4.8. En las muestras evaluadas en la dirección paralela a la laminación se obtienen mayores longitudes de grietas, la muestra cargada a  $40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  presenta señales de achatamiento de la punta y luego crecer a una velocidad mayor. En general, las grietas crecen a una mayor velocidad en la dirección paralela a la laminación comparada con el comportamiento observado en las muestras transversales. Sin embargo, la diferencia más significativa se presenta en el tiempo total de prueba, tal que para la misma carga la dirección transversal requiere de un tiempo mayor para llegar al arresto de las grietas. En ambos sentidos de laminación las velocidades de crecimiento medidas en las cargas de 45 y 40  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , son aproximadamente iguales. Lo cual establece una región de velocidad de crecimiento independiente del esfuerzo aplicado. Con excepción de las muestras cargadas a 50  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , las demás muestras presentan un comportamiento exponencial disminuyendo la velocidad de crecimiento a medida que se acercan al arresto. Como se muestra en la Figura 4.9 el comportamiento de las velocidades de crecimiento como función del esfuerzo aplicado se ajusta a la formulación de la mecánica de la fractura elástico lineal. La mayor intensidad de esfuerzos aplicada se encuentra cerca de la Intensidad crítica ( $K_c$ ), a partir de la cual cualquier grieta crecerá de manera catastrófica hasta fractura a una velocidad de propagación muy alta. Sin embargo, la región entre la intensidad de esfuerzos de 35  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , y la  $K_{i\text{sc}}$ , se ubica en regiones dependientes del tiempo, por lo que las intensidades umbrales determinadas con esfuerzos aplicados menores a 35  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , tenderán a generar valores menores. El comportamiento de una estructura a otra presenta una diferencia de casi un orden de magnitud, demostrando que las propiedades mecánicas superiores de las muestras transversales mejoran el comportamiento.



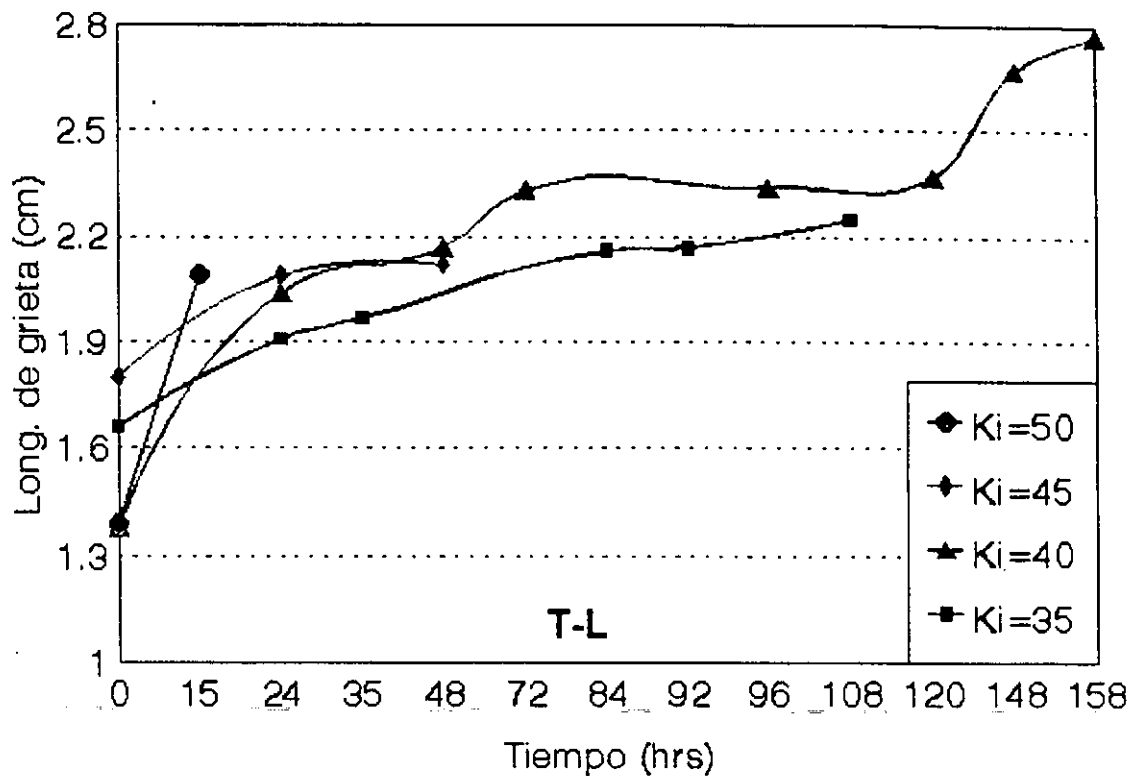


Figura 4.7 Comportamiento de las grietas en las muestras T-L.

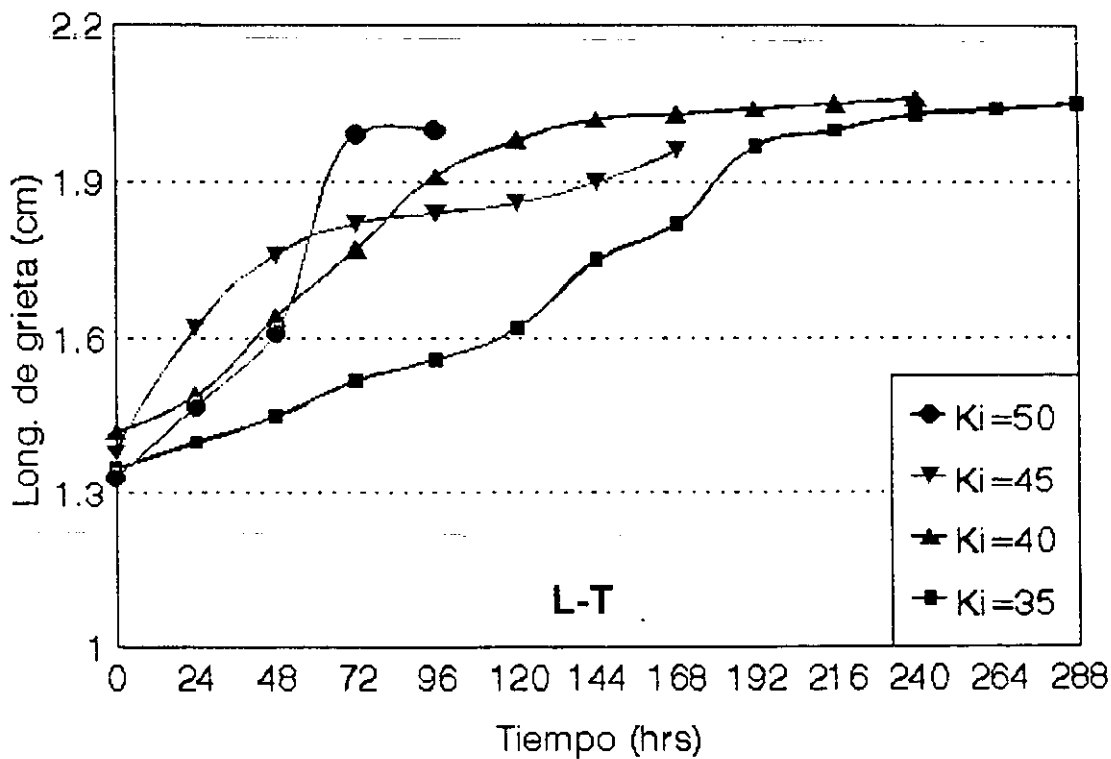


Figura 4.8 Comportamiento de las grietas en las muestras L-T.

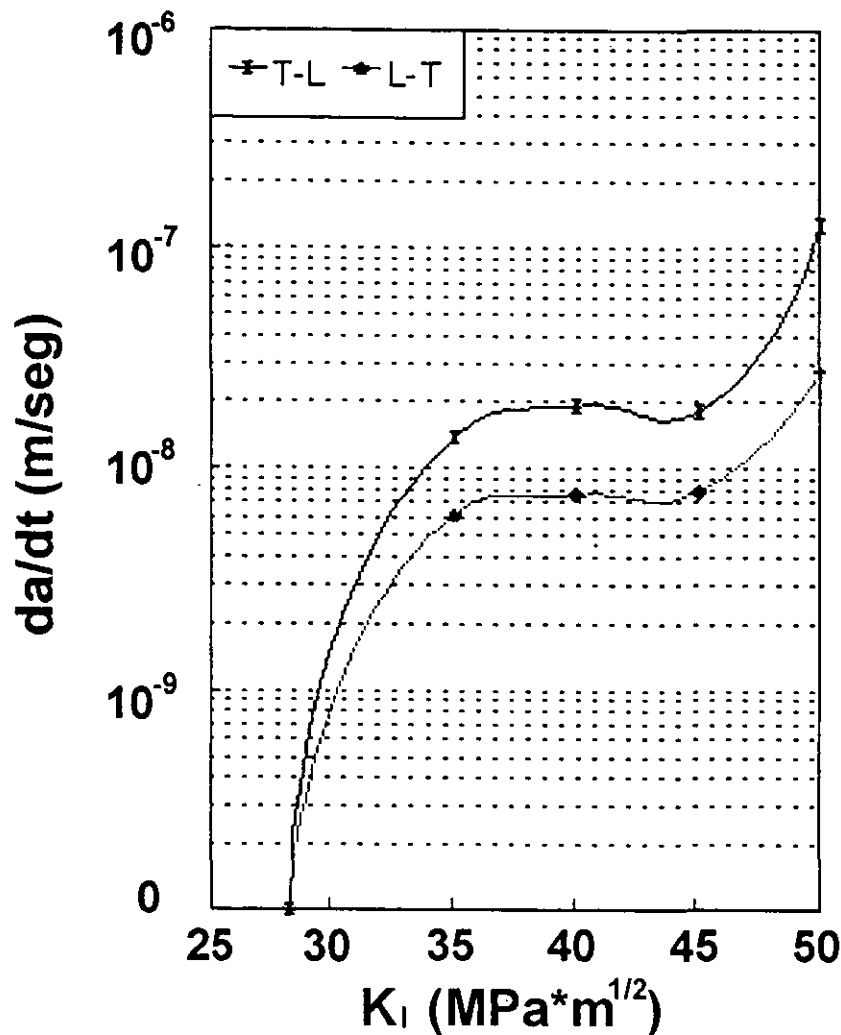


Figura 4.9 Velocidad de crecimiento de grietas como una función de la intensidad de esfuerzos inicial.

#### 4.4.2 Patrones de Crecimiento

En las muestras paralelas a medida que aumenta el esfuerzo aplicado la grieta se propaga en un patrón cercano a la recta, como se observa en la Figura 4.10. Sin embargo, cuando el esfuerzo aplicado decrece la grieta se propaga por regiones de alta concentración de esfuerzos. La formación de líneas de deformación debidas al proceso de laminación proporciona trayectorias preferentes para el crecimiento de grietas. Cuando la grieta tiene que cruzar regiones de perlita, que tiene las superiores propiedades mecánicas, se produce un cambio en el patrón de propagación. A bajos esfuerzos aplicados este comportamiento se hace más evidente como se observa en la grieta producida a una carga inicial de 35 MPa\*m<sup>1/2</sup>, donde la grieta crece sobre una trayectoria escalonada.

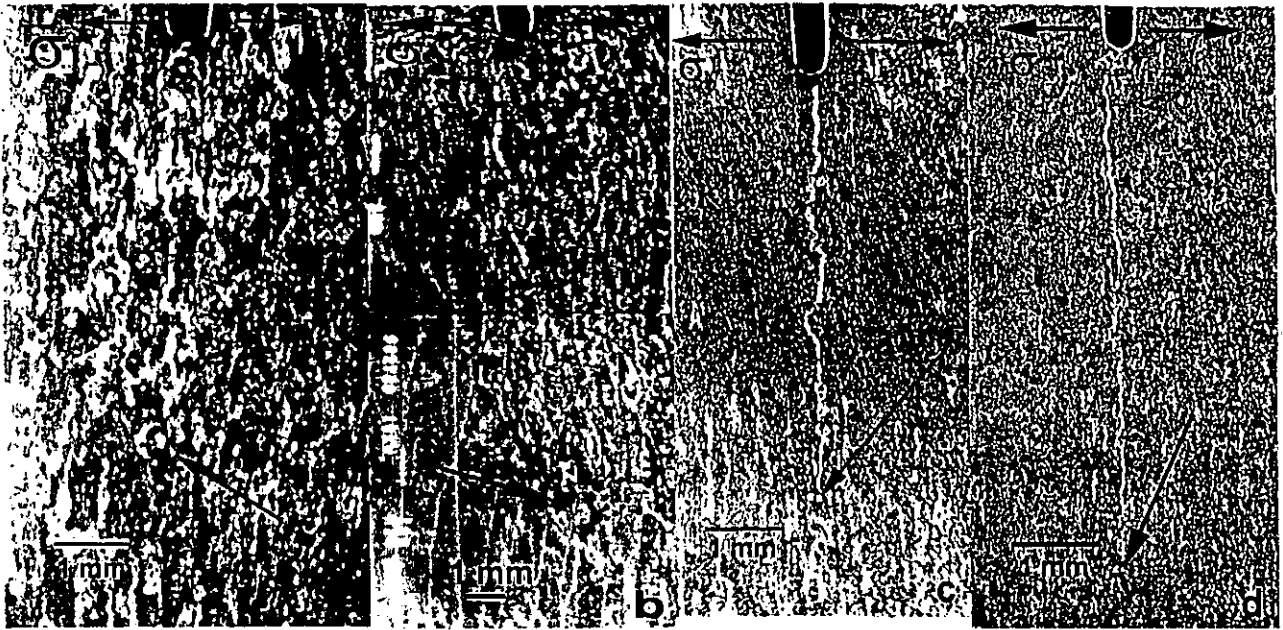


Figura 4.10 Grietas generadas en las muestras paralelas a la laminación con diferentes esfuerzos iniciales: a)  $35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , b)  $40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , c)  $45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y d)  $50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

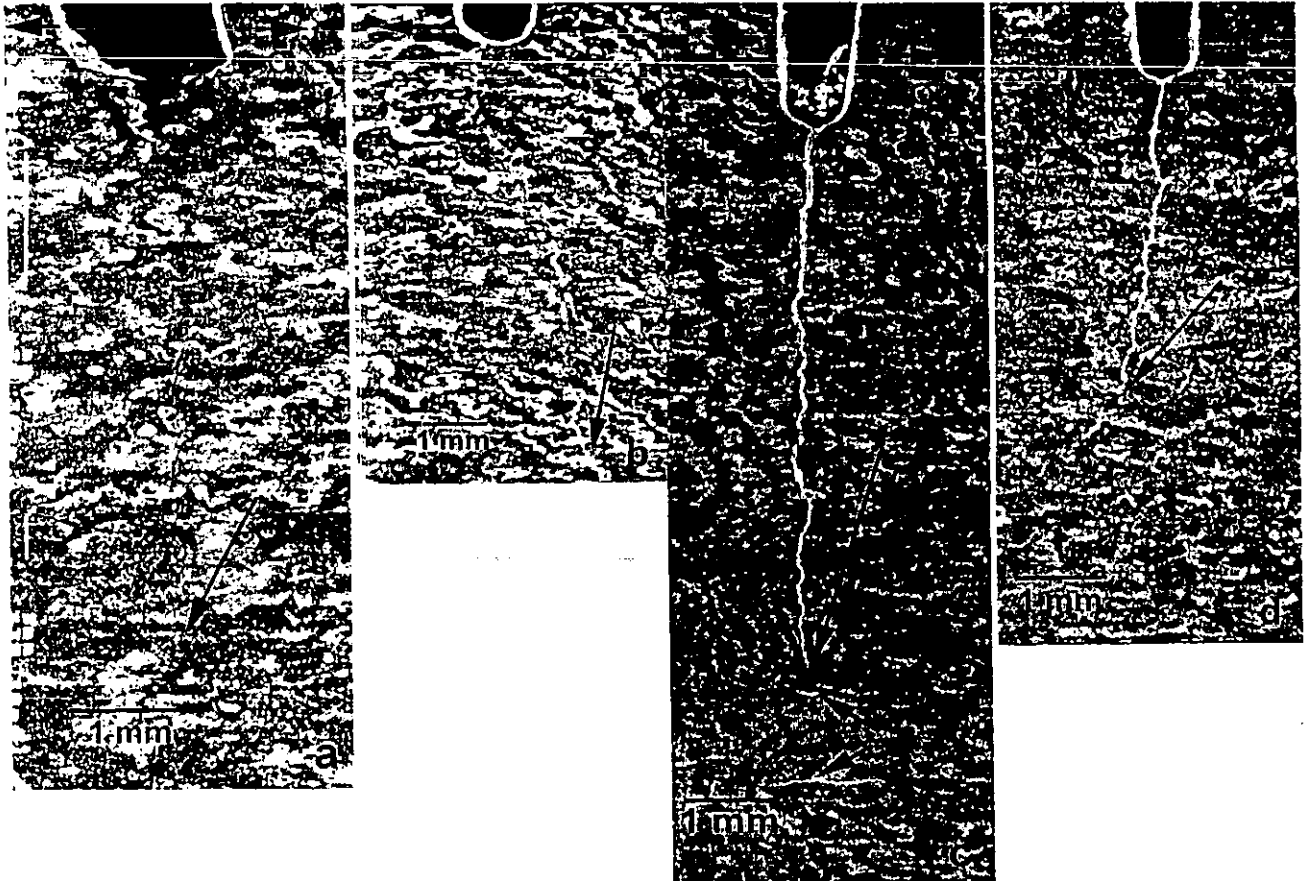


Figura 4.11 Muestras transversales.

Las grietas generadas en las muestras L-T con cargas iniciales de 35 y 40 Mpa\*m<sup>1/2</sup> figura 4.11 (a) y (b) muestran el efecto de una carga inicial pequeña sobre el patrón de crecimiento. La muestra con menor carga aplicada (presenta una grieta formada básicamente por grietas discontinuas, esta forma de crecimiento puede relacionarse a la cantidad de hidrógeno difundido hacia el interior del acero, esta muestra permaneció expuesta durante más tiempo que cualquiera de las otras. Sin embargo, las grietas se unen a lo largo del eje perpendicular a la carga, hacia la punta de cada una; a medida que se ha liberado energía la grieta tiende a desviarse hacia la dirección de laminación. J.B. Greer [29] relaciona esta forma de agrietamiento con la generación de microgrietas en la región de deformación plástica, la cual fue analizada posteriormente por I.M. Bernstein y M. Dollar [30], quienes determinaron que el hidrógeno interactúa con los defectos puntuales tales como dislocaciones, fronteras de grano, precipitados y partículas induciendo plasticidad. La manifestación de este fenómeno es la aparición de ampollas en la dirección normal al esfuerzo aplicado. La muestra cargada a 40 MPa\*m<sup>1/2</sup>, (Figura 4.11 (b)) presenta un patrón de crecimiento continuo, aunque a medida que crece la grieta (disminuye la carga), esta busca crecer por regiones de menor resistencia, en este caso serían las regiones ferríticas, se observa que los cambios de dirección se asocian con el cruce de regiones perlíticas. Esta muestra inicialmente crece a una mayor velocidad que la muestra cargada a 50 Mpa\*m<sup>1/2</sup> (Figura 4.11.d), hasta que la grieta alcanza una longitud de 2mm, después de esto la grieta cambia su dirección desarrollando un patrón de crecimiento más irregular, presentando ramificaciones en la dirección de laminación. La muestra cargada a 45 Mpa\*m<sup>1/2</sup>, presenta ampollas paralelas al esfuerzo aplicado enfrente de la punta de la grieta principal, aún cuando la grieta se ha arrestado. Este tipo de ampollas se relacionan con la difusión de hidrógeno y la interacción de este con las inclusiones del acero.

La grieta producida en la muestra cargada a 50 MPa\*m<sup>1/2</sup>, se presenta en la Figura 4.11(d). La longitud total es más corta. Esto se debe a la posibilidad de endurecimiento producido por el esfuerzo inicial tan alto, de tal forma que el tiempo total de prueba evita que difunda una gran cantidad de hidrógeno. La grieta crece con una trayectoria transgranular. Sin embargo, hacia la punta la trayectoria tiende a ser más irregular. La comparación de las grietas producidas en ambas direcciones de laminación demuestra que es más difícil que la grieta crezca en la dirección transversal a la laminación. En la cual se obtienen longitudes de grieta menores y velocidades de crecimiento hasta dos ordenes de magnitud más chicas.

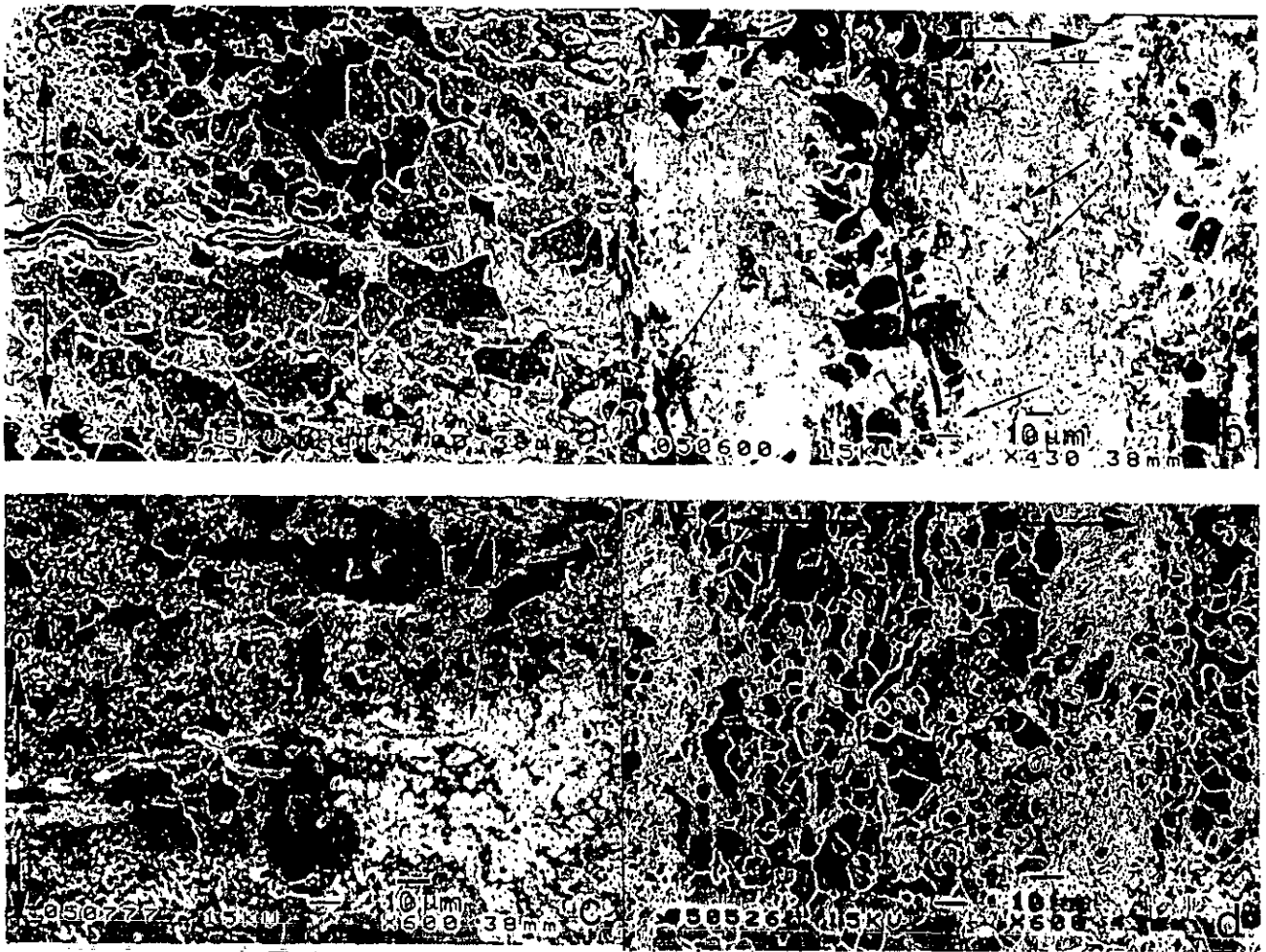


Figura 4.12 Detalles de la punta de la grieta de las muestras T-L, a) 35 MPa\*m1/2, b) 40 MPa\*m1/2, c) 45 MPa\*m1/2 y d) 50 MPa\*m1/2.

En la Figura 4.12 (a, b, c y d) se presentan las puntas de las grietas generadas en las muestras paralelas a la laminación. Se observa que las grietas corren preferentemente por las bandas de ferrita, de tal forma que cuando una colonia de perlita es alcanzada por la punta de la grieta, esta se arresta hasta que acumula la energía suficiente para cambiar de dirección hacia una región de menor resistencia. En la muestra cargada a 35 MPa\*m1/2, se observa que la grieta crece de manera transgranular, aún cuando existe la formación de cavidades en las fronteras de grano (indicadas por las flechas). La Figura 4.12 (b) presenta la grieta producida en la muestra cargada a 40 MPa\*m1/2. Se observa la propagación a lo largo de las regiones de ferrita, con la formación de pequeñas grietas alternas en las regiones perlíticas marcadas por las flechas. Además, la grieta principal tiende a presentar ramificaciones interiores manifestándose como

grietas laterales en las regiones ferríticas contiguas. Sin embargo, en el frente de la grieta se observa la formación de cavidades en la región deformada plásticamente. De tal forma que la grieta crece por la unión de la grieta principal con las cavidades, de acuerdo con el modelo propuesto por F.P. Ford [31], la propagación se asocia con la fragilización por hidrógeno. Las muestras cargadas a 45 y 50 MPa\*m1/2, presentan el mismo comportamiento que la muestra cargada a 40 MPa\*m1/2, como se observa en las Figuras 4.12 c) y d). Por lo tanto el crecimiento de las grietas en la dirección paralela a la laminación se relaciona a la unión de cavidades producidas por hidrógeno con la grieta principal, estas cavidades se generan en fronteras de grano, precipitados e inclusiones presentes en la microestructura.

En la Figura 4.13 se presentan las micrografías de las puntas de grieta encontradas en las muestras L-T.

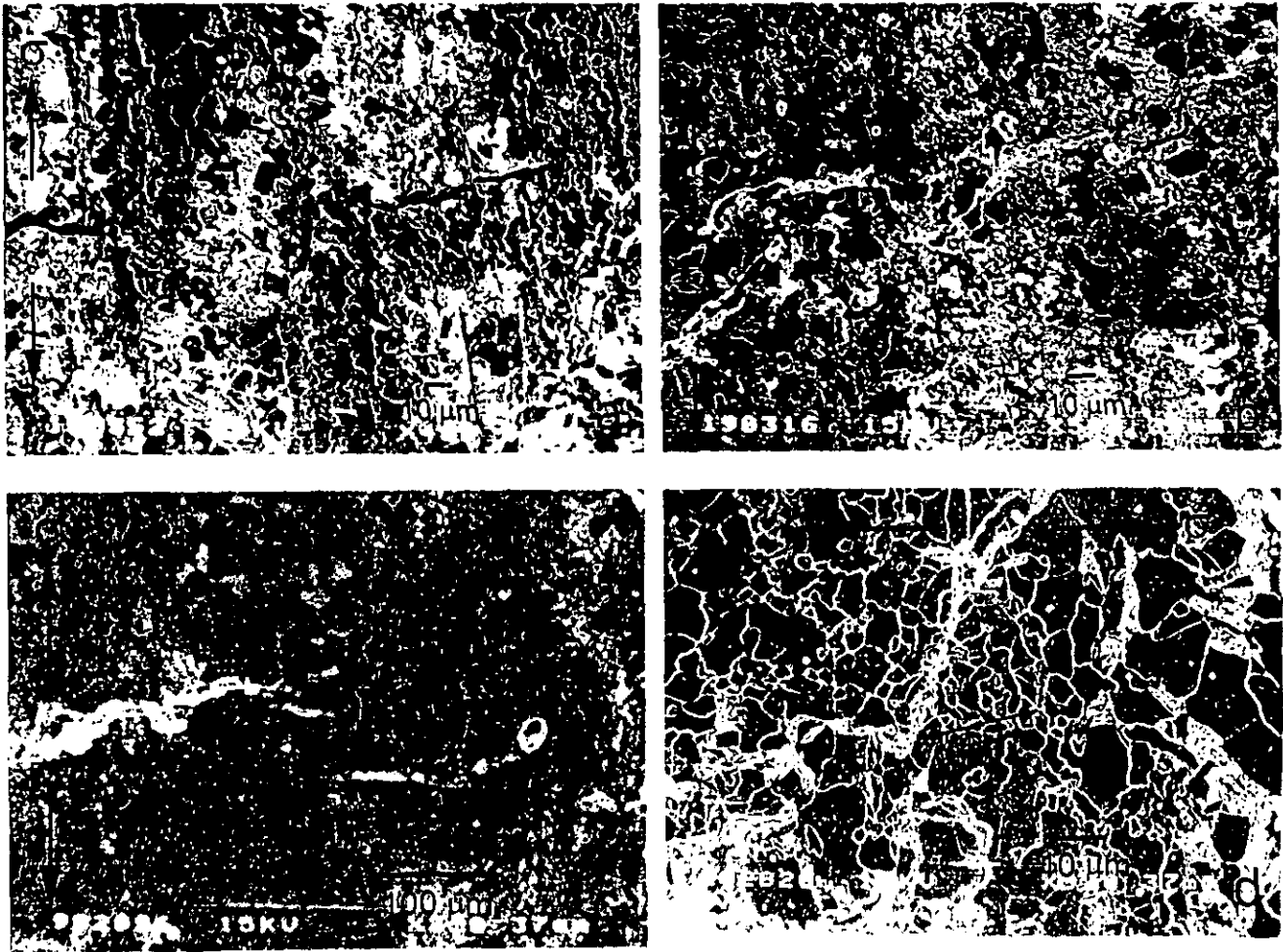


Figura 4.13 Detalles de la punta de grieta encontradas en las muestras L-T cargadas a: a) 35 MPa\*m1/2, b) 40 MPa\*m1/2, c) 45 MPa\*m1/2 y d) 50 MPa\*m1/2.

Las grietas producidas en el sentido transversal, en general muestran la tendencia a desviarse hacia el sentido de laminación, presentando un patrón de crecimiento escalonado transgranular. La grieta cambia de dirección cuando cruza regiones ferríticas, siguiendo el sentido de las líneas de deformación producidas por la laminación. A bajos esfuerzos (35, 40 y 45 MPa\*m<sup>1/2</sup>), las grietas tienden a despuntarse cuando entran a las regiones ferríticas, como se observa en las Figuras 4.13 (a), (b) y (c). El despunte de la grieta indica la generación de un campo de deformación plástica al frente de la punta en las zonas de mayor tenacidad, la bifurcación de la punta concuerda con las propuestas de apilamiento de dislocaciones en la dirección de la máxima tensión de corte (aproximadamente 45°). Solo se observa la formación de cavidades en las muestras cargadas a 45 y 50 MPa\*m<sup>1/2</sup> (c) y (d). Esto se debe al efecto combinado de la deformación en los alrededores de las fronteras de grano y fases secundarias junto con la acumulación de hidrógeno en regiones de alta energía. En la Figura 4.13 (d), se observa que la punta de la grieta al acercarse al esfuerzo de arresto crece de un modo mezclado inter-transgranular; mediante la unión de cavidades. De acuerdo con H. Yin et. al. [32] y F. Ebrahimi [33], aplicando el modelo de inestabilidad de ligamentos en tensión. El esfuerzo inicial se aplica para establecer una relación entre la tenacidad de fractura  $K_{IC}$ , en deformación plana de un material y su exponente  $n$ , del endurecimiento por deformación.

$$K_{IC} = nE \sqrt{2\pi d_T}$$

Esta relación se cumple, cuando:

- a) La deformación en la zona plástica de la punta de la grieta esta limitada por los alrededores elásticos del material y puede ser calculada por las ecuaciones del campo elástico, tal que:

$$\varepsilon_{yy}(x,0) = K/E(2\pi r)^{1/2};$$

- b) El material obedece la ley de potencias del endurecimiento por deformación,

$$(\sigma = k\varepsilon^n);$$

- c) El inicio de la inestabilidad de fractura en deformación plana ( $K=K_{IC}$ ), corresponde con el inicio de inestabilidad de tensión local de las secciones unidas en la zona de proceso enfrente de la punta de la grieta, o cuando la deformación local alcanza la deformación crítica de fractura.

La adsorción del hidrógeno en estas regiones disminuye la resistencia de las uniones interatómicas favoreciendo el crecimiento de la grieta a través de estas. La presencia de microgrietas corriendo a lo largo de regiones de carburos, a lo largo de interfases con segundas

fases, claramente sugiere que en estas interfases el crecimiento de grieta es fuertemente influenciado por cuasi- clivaje localizado.

La nucleación de grietas frágiles en obstáculos como partículas o fronteras de grano está bien documentado en la literatura [34,35]. En particular, las expresiones del tipo Hall-Petch han sido usadas para estimar la magnitud del incremento localizado del esfuerzo debido al apilamiento de dislocaciones en interfases fragilizadas.

En general, el esfuerzo puede ser descrito por una expresión del tipo:

$$\sigma^* \propto (\tau/\lambda),$$

donde  $\tau$  es la resistencia de las interfases modificada por la presencia del hidrógeno y  $\lambda$  es la distancia crítica desde la punta de la grieta dentro de la zona plástica. Nair y Tien [36], encontraron que esta aproximación proporciona respuestas satisfactorias a la fragilización por hidrógeno durante el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo de un acero 4340 precargado con hidrógeno. En su trabajo asumen que las grietas inician la nucleación en las débiles intercaras de las partículas; localizadas a una distancia  $\lambda$ , en donde se alcanza el máximo esfuerzo de flujo de fractura. Entonces, los datos experimentales de la  $K_{ISCC}$  pueden ser explicados satisfactoriamente por asumir valores de  $\lambda$  desde 0.7 hasta 5.0  $\mu\text{m}$  (tomando en cuenta carburos, inclusiones o espaciamentos laminares que pueden controlar la fractura inducida por hidrógeno).

En este trabajo, la susceptibilidad de las muestras L-T se manifiesta por una numerosa formación de cavidades en la zona de deformación plástica enfrente de la punta de la grieta. Aparentemente, las condiciones para la iniciación de grietas frágiles y la decohesión de las intercaras se favorecen casi a cualquier esfuerzo aplicado. Sin embargo, realizar un intento de obtener una distribución estadística de las cavidades quedaba fuera de contexto debido al intenso programa de trabajo, siendo una buena opción para continuar la investigación en el campo. Las cavidades encontradas enfrente de la punta de la grieta en muchos casos cumplen con las distancias predichas por Nair y Tien [36]. Experimentalmente, la observación de microgrietas arrestadas y despuntadas frecuentemente asociadas con el desarrollo de microcavidades, sugiere que este no es un patrón de fractura energéticamente favorable. Entonces, la propagación de las grietas seguirá las trayectorias débiles ya sea de: a) carburos frágiles o (b) intercaras de partículas cuya resistencia ha sido modificada por el hidrógeno. Además, de que las microgrietas continúan creciendo se unen a otras probablemente por ruptura de ligamentos mediante el incremento localizado de esfuerzos en la punta de la grieta (deformación plástica). Alternadamente la grieta sigue patrones tortuosos involucrando intercaras, ya sea de carburos fracturados o fronteras de grano.



En general, la grieta principal crece repentinamente, cuando las microgrietas o grietas orientadas favorablemente alcanzan a la grieta principal. Entonces, las velocidades de crecimiento mostradas pueden ser relacionadas directamente con la relativa dificultad que tienen las microgrietas para alcanzar la grieta principal a una determinada  $K_{Iap}$ , por lo que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en esta orientación será de naturaleza frágil, con segmentos característicos de fracturas dúctiles. De tal modo, que la menor velocidad de crecimiento de las grietas observada en la dirección perpendicular a la laminación se relaciona directamente con un patrón de propagación más lento e irregular.

#### 4.4.3 Deformación Plástica

La acumulación de deformación en el campo plástico se estudió por microscopía electrónica de transmisión en las muestras de llegada y las muestras T-L cargadas a  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . La Figura 4.14 muestra la deformación almacenada en el material de llegada por el proceso de fabricación. Se observa una partícula coherente con la matriz, decorada con dislocaciones a su alrededor, presenta la formación de subredes de estas. El patrón de difracción demuestra la coherencia de la partícula la cual corresponde a un precipitado de Nb(CN).



Figura 4.14 Deformación residual encontrada en el acero de llegada, precipitado de Nb(CN) coherente con la matriz. Formación de sub-redes de dislocaciones.

La estructura observada en el campo de deformación plástica de la muestra cargada a  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  en la dirección T-L, se presenta en la Figura 4.15. a) Apilamiento de dislocaciones en los alrededores de la interfase matriz precipitado, a diferencia de los precipitados coherentes mostrados en la figura 4.14, se encuentran en las fronteras de grano. Las partículas corresponden a precipitados del tipo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , formadas durante el proceso de solidificación se manifiestan por las reflexiones de super-red observadas en el patrón de difracción. La matriz es de  $\text{Fe-}\alpha$ , el patrón de difracción corresponde a la familia de planos (110). La deformación acumulada se manifiesta por la gran cantidad de dislocaciones que se desplazan hacia las fronteras de grano. La orientación de todas estas debe corresponder con la dirección de la máxima tensión de corte con respecto al esfuerzo aplicado.

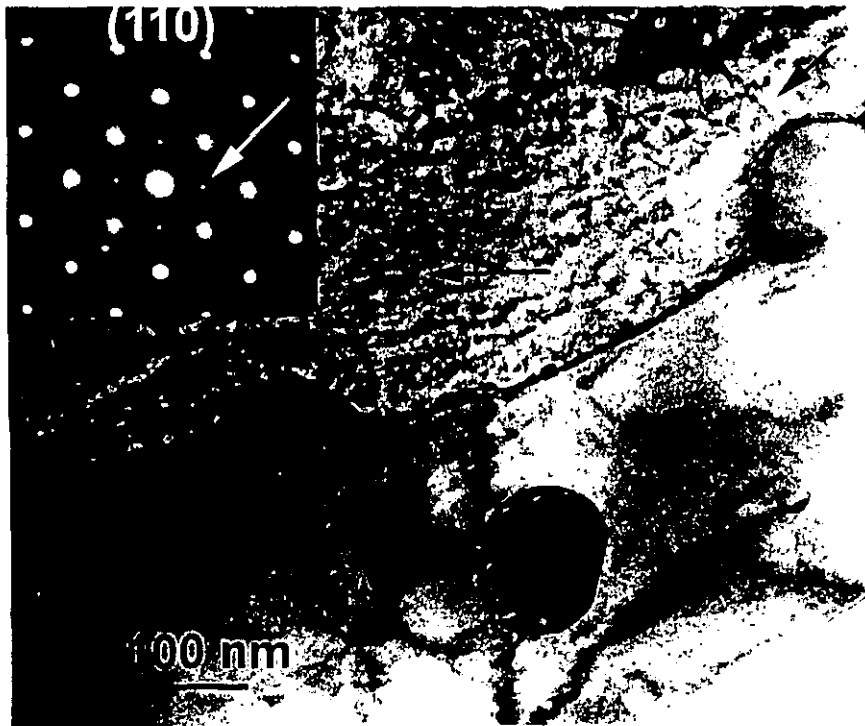


Figura 4.15. Fronteras de grano decoradas con precipitados de carburo de cromo, dislocaciones con una orientación preferente.

La deformación acumulada en la región más cercana a la punta de la grieta se presenta en la Figura 4.16, se observa la formación de sistemas cruzados de deslizamiento. T.J. Marrow et.al. [37], encontraron para una aleación  $\text{Fe-3\%Si}$ , que el crecimiento estable por clivaje de una grieta es controlado por la difusión de hidrógeno en la zona de deformación plástica, donde la distancia

difundida debe ser del orden de la longitud entre el arreglo de dislocaciones observado en la punta de la grieta. La distancia promedio entre líneas de deslizamiento es de 26.5 nm, la cual está dentro del rango medido por T.J. Marrow [36]. Sin embargo, reportan la activación del sistema de deslizamiento cruzado (110)/(211). En el acero microaleado encontramos activado el sistema (110)/(311), debido a una mayor energía generada por un esfuerzo inicial mayor ( $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ). Los deslizamientos dentro del campo de deformación plástica tienden a ser planares. H. Matsui [38], propone que el hidrógeno puede facilitar el movimiento de las dislocaciones, reduciendo la resistencia a la cedencia del acero a temperatura ambiente, debido al deslizamiento preferencial en plano (110), se ha encontrado evidencia que las dislocaciones sirven como trampas para el hidrógeno, cuando estas trampas son saturadas por hidrógeno, este las desprende permitiendo que se multipliquen y se muevan a esfuerzos pequeños [39].

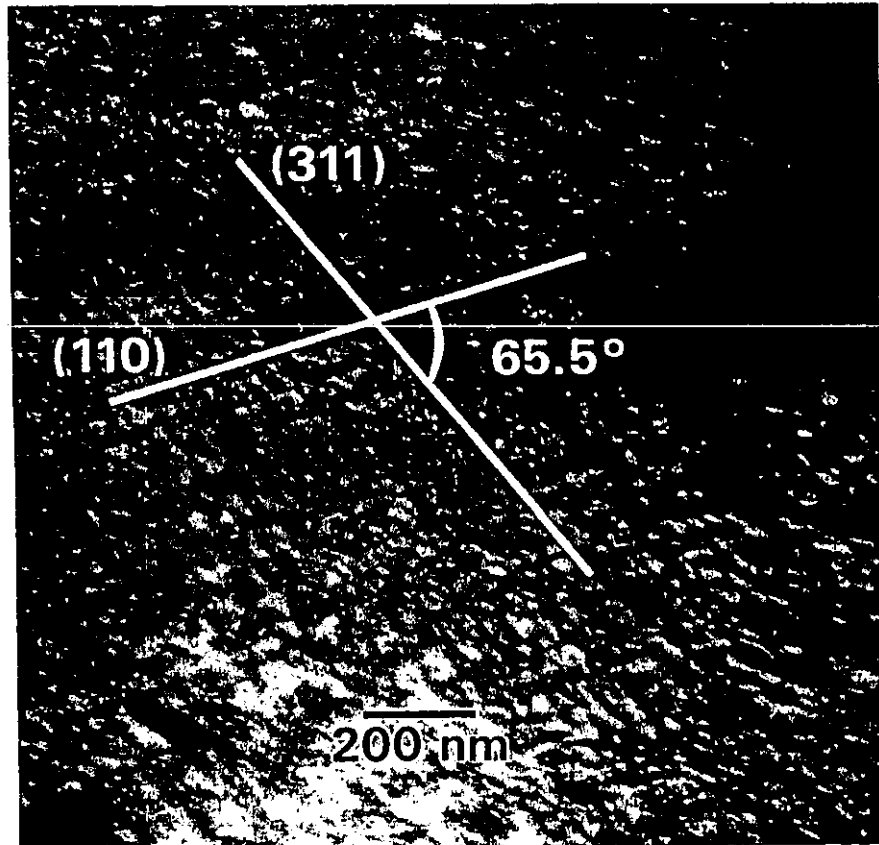


Figura 4.16. Formación de líneas de deslizamiento cruzadas dentro del campo de deformación plástica cercano a la punta de la grieta.

Considerando que las dislocaciones de cuña  $\langle 001 \rangle$  son aceleradas por el hidrógeno y que la intersección de dos dislocaciones  $\langle 001 \rangle$  producen deslizamientos en planos cruzados del tipo

{110}/{001}, formando núcleos de clivaje [39]. Esto indica que la grieta crecerá por clivaje como se muestra en la Figura 4.17. La superficie de fractura demuestra que la punta de la grieta no está en contacto con la solución ya que no se detectan por EDS trazas de azufre y oxígeno. Se observan las marcas de clivaje decoradas con líneas de deslizamiento señaladas por una flecha en la Figura 4.17(a). El alto esfuerzo inicial aplicado produce la activación de planos de deslizamiento altamente energéticos como el (311) encontrado en el estudio por microscopía de transmisión.



Figura 4.17 Superficie de fractura de la muestra T-L evaluada a  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . (a) Detalle de la fractura frágil encontrada en la región de la punta de la grieta. (b) Grietas alternas producidas en los alrededores de la punta.

Las dislocaciones en movimiento son consideradas como un efectivo medio de transporte del hidrógeno [40,41]. Adicionalmente, el hidrógeno incrementa la movilidad de las dislocaciones a temperatura ambiente. En particular, la deformación en presencia del hidrógeno tiende a localizarse en bandas de deslizamiento [42,43], la cual frecuentemente resulta en el agrietamiento a lo largo de los planos de deslizamiento [44].

La contradicción aparente de que el hidrógeno favorece el comportamiento frágil de la ferrita a la vez que incrementa la movilidad de las dislocaciones; puede explicarse cuando una considera que las grietas por clivaje son formadas por la movilidad de las dislocaciones de borde  $a\langle 001 \rangle$ . La densidad de dislocaciones en la ferrita es relacionada directamente con su endurecimiento por deformación, por lo que una alta densidad debe producir un incremento en el límite de fluencia.

Sin embargo, la difusión del hidrógeno resulta en una disminución de este límite de fluencia generando simultáneamente un fuerte incremento en la densidad de dislocaciones. De esta manera, el hidrógeno adicionalmente produce un incremento en el movimiento de las dislocaciones reduciendo el límite de cedencia a temperatura ambiente [38,45], debido a la pérdida de cohesión generada por el deslizamiento preferencial de los planos {110}.

#### 4.5 CONCLUSIONES

- El tiempo de incubación de las grietas en la dirección transversal se incrementa considerablemente en el sentido longitudinal, para altos esfuerzos iniciales. Sin embargo, cuando el esfuerzo disminuye las diferencias entre los tiempos de incubación se hacen menores.
- La velocidad de crecimiento de las grietas en la dirección paralela a la laminación es de casi un orden de magnitud superior a la observada en la dirección transversal. Debido a la anisotropía en el tamaño y forma de los granos y las propiedades mecánicas, inducida por el proceso mismo de fabricación de la placa.
- A bajos esfuerzos el patrón de crecimiento de las grietas es intergranular, mientras que a mayores esfuerzos este se convierte en transgranular. Este comportamiento se asocia a la cantidad de hidrógeno disponible y la acumulación de deformación en la punta de la grieta. Tal que a mayor esfuerzo aplicado el agrietamiento se favorece por el hidrógeno difundido y su interacción con la deformación plástica.
- Las grietas se propagan por un mecanismo cuasi-frágil, esto se debe al efecto combinado de la deformación plástica y el hidrógeno difundido en la matriz, favoreciendo el agrietamiento por clivaje.
- El agrietamiento a bajos esfuerzos se asocia al debilitamiento de interfases y la acumulación de hidrógeno en sitios de alta energía en los cuales forma cavidades. Estas cavidades se unen con otras por un proceso de agrietamiento cuasi-dúctil. Este comportamiento se relaciona con la forma escalonada de las curvas de crecimiento de las grietas.

## 4.6 BIBLIOGRAFÍA

1. D. Broek, "Elementary Engineering Fracture Mechanics", Smeets-Offset, Netherlands (1978).
2. R.N. Parkins, B.S. Greenwell, *Metall. Science*, Vol. 11 (1977), pp. 403-413.
3. M. Henthorne, R.N. Parkins, *Brit. Corr. Journal.*, Vol. 2 (1967), pp. 186-192.
4. R.N. Parkins, *Corrosion*, Vol. 46, (1990) pp. 178-189.
5. R.N. Parkins, *Proceedings of Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*". Eds. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle, TMS, Warrendale, PA. USA. (1992) pp. 3-40.
6. A. Troiano, *Transactions ASM*, Vol. 52, (1960) p. 54.
7. H.K. Birnbaum, *Proceedings of the First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals*, Eds. R.P. Gangloff and M.B. Ives, ASM-NACE-TMS, Houston, TX. USA (1990), pp. 21-30.
8. C.D. Beachem, *Metall. Transactions*, Vol. 3A, (1972) p. 437.
9. M.P. Puls, L.A. Simpson and R. Dutton, "Fracture Problems and Solutions in the Energy Industry", Pergamon Press, New York, (1982) p. 13.
10. D.A. Meyn, *Metall. Transactions A*, Vol. 5A, (1974) p. 2405.
11. R.H. Jones. S.M. Bruemmer, *Proceedings of the First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals*, Eds. R.P. Gangloff and M.B. Ives, ASM-NACE-TMS, Houston, TX. USA (1990), pp. 287-310.
12. W.W. Gerberich, T. Livine, X.F. Chen and K. Kaczorowski, *Metall. Transactions A*, Vol. 19A, (1988) p. 1319.
13. R. Magdowski-Pedrazzoli and M.O. Speidel, "Proceedings of Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking". Eds. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle, TMS, Warrendale, PA. USA. (1992) pp. 341-352.
14. J.J. Lewandowski and A.W. Thompson, *Proceedings of the Fourth International Conference on the "Hydrogen Effects on Material Behavior"*. Eds. N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS, Warrendale, PA. (1990) pp. 861-870.
15. D.I. Kwon and R.J. Asaro, *Acta Metall.*, Vol. 38, No. 8, (1990) p. 1595.
16. W.W. Gerberich, "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", Eds. R.A. Oriani, J.P. Hirth and M. Smialowski, Noyes Publ. Park Ridge, NJ. (1985) p. 1955.
17. S.H. Chen, Y. Katz and W.W. Gerberich, *Scripta Metall.* Vol. 24, No. 9 (1990), p. 1125.
18. Y.B. Wang, W.Y. Chu and C.M. Hsiao, *Scripta Metall.* Vol. 19, No. 10 (1985) p. 1165.
19. W.W. Gerberich, P. Marsh, J. Hoehn, S. Venkataraman and H. Huang. *Proceedings of the "Corrosion Deformation Interactions'92"*. Eds. T. Magnin and J.M. Grass, Les Editions de Physique, Les Ulis, France, (1993) pp. 325-353.
20. R.W. Staehle, *Proceedings of the First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals*, Eds. R.P. Gangloff and M.B. Ives, ASM-NACE-TMS, Houston, TX. USA (1990), pp. 561-612.
21. NACE 1992 Book of Standards, Vol. 2, Test Methods and Materials Requirements, Eds. H. Buist, E. Feldhusen and B. Fateas, NACE Houston (1992), pp. 1-22.
22. S.R. Novak and S.T. Rolfe, *Journal of Materials*, Vol. 4, (1969) pp. 701-728.

23. W.F. Deans and C.E. Richards, *Journal of Testing Evaluation*, Vol. 7, (1979) pp. 147-154.
24. S. Raghavachary, A.R. Rosenfield and J.P. Hirth, *Metall. Transactions A*, Vol. 21A, (1990) pp. 2539-2545.
25. L.C. Chen and P. Shewmon, *Met. And Mat. Transactions A*, Vol. 26A, (1995), pp. 2317-2327.
26. P.L. Andresen, *Comunicación Personal*.
27. W.W. Gerberich and T.J. Foecke, *Proceedings of the Fourth International Conference on the "Hydrogen Effects on Material Behavior"*. Eds. N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS, Warrendale, PA. (1990) pp. 687-702.
28. M.O. Speidel, *Predictive Methods for Assessing Corrosion Damage to BWR and PWR Steam Generators*, Eds. H. Okada and R.W. Staehle (Houston, TX. NACE, 1982), pp. 31-44.
29. J.B. Greer, *Materials Performance*, March 1975, pp. 11-23.
30. I.M. Bernstein and M. Dollar, *Proceedings of the Fourth International Conference on the "Hydrogen Effects on Material Behavior"*. Eds. N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS, Warrendale, PA. (1990) pp. 703-715
31. F.P. Ford "Models and Predictions of Environmentally Assisted Cracking", *Corrosion sous Contrainte Phenomenologie et Mecanismes, Bombannes (33), France, (1990) Tomè 1-M1*.
32. H. Yin, M. Gao and R.P. Wei, *Mat. Science and Engineering*, Vol. A119, (1989) pp. 51-58.
33. F. Ebrahimi and H.K. Seo, *Acta Materialia*, Vol. 44, No.2, (1996) pp. 831-843.
34. J.F. Knott, *Proceedings of the Fourth International Conference on the "Hydrogen Effects on Material Behavior"*. Eds. N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS, Warrendale, PA. (1990) pp.661-675.
35. C. Betegon, F.J. Belzunce and C. Rodriguez, *Acta Materialia*, Vol. 44, No. 3, (1996) pp. 1066-1061.
36. S.V. Nair and J.K. Tien, *Metall. Transactions A*, Vol. 11A, (1985) p. 861.
37. T.J. Marrow, M. Aindow, P. Pragnell, M. Strangwood and F.J. Knott, *Acta Materialia*, Vol. 44, No. 8, (1996) pp. 3125-3140.
38. H. Matsui, H. Kimura and A. Kimura, *Mater. Sci. And Engineering*, Vol. 40, (1979) p. 227.
39. S. Mandziej, *Scripta Met. Et Mat.*, Vol. 25, (1991) pp. 213-218.
40. J.A. Donovan, *Metall. Transactions A*, Vol. 7A, (1976) p. 145.
41. J.W. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein and R.J. Richards, *Metall. Transactions A*, Vol. 7A, (1976) p. 821.
42. J.P. Hirth, *Metall. Transactions A*, Vol. 11A, (1980) p. 861.
43. C. Huang and I.M. Bernstein, *Acta Metallurgica*, Vol. 34, (1986) p. 1011.
44. F. Nakasato and I.M. Bernstein, *Metall. Transactions A*, Vol. 9A, (1978) p. 1317.
45. X. Chen and W.W. Gerberich, *Metall. Transactions A*, Vol. 22A, (1991) pp. 59-70.

## **CAPITULO 5**

### **EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA**

#### **5.1 INTRODUCCIÓN**

La susceptibilidad de los materiales al agrietamiento asistido por el medio ambiente, es fuertemente afectada por variables de carácter mecánico y metalúrgico, así como del medio al que se encuentran expuestos. Debido al rápido desarrollo tecnológico, las condiciones de operación de los materiales estructurales son cada vez más severas. Siendo la industria petrolera una de las más afectadas, esta ha promovido el desarrollo de nuevos materiales. De entre los procesos de esta industria destaca la extracción de gas natural, el cual es obtenido de pozos cada vez más profundos (>5000 m) y a temperaturas entre 150 y 200°C. Sin embargo, este gas natural presenta concentraciones de hasta 30% de H<sub>2</sub>S, el cual es un fuerte promotor del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. Esto ha creado la necesidad de producir aceros para tubería con mayor resistencia mecánica y menor susceptibilidad al agrietamiento asistido por el medio.

La mayoría de las investigaciones de la susceptibilidad que tienen los materiales al agrietamiento han demostrado que esta puede ser afectada significativamente por el medio ambiente al que se encuentran expuestos. La corrosión bajo esfuerzo es un ejemplo de los efectos ambientales los cuales causan una disminución en la ductilidad o resistencia por medio de grietas asistidas por el medio. Bajo ciertas condiciones, virtualmente todos los materiales comercialmente importantes son susceptibles a uno o más procesos de fragilización. El agrietamiento puede ocurrir, dependiendo de las condiciones, en forma intergranular, transgranular o de un modo mezclado. El problema del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo es incuestionablemente el más costoso de los fenómenos de fragilización ambiental, con pérdidas en una amplia variedad de ambientes de servicio. La lista de situaciones en las cuales ocurren grietas asistidas por el medio ambiente es larga y esta probablemente crecerá en la medida que aumenta el número de materiales y la severidad de sus condiciones de servicio.

Existe una alta y creciente demanda de tuberías para la transmisión de gases amargos (altamente corrosivos), ricos en H<sub>2</sub>S. La corrosión de aceros de tuberías que transportan hidrocarburos gaseosos ácidos a altas presiones se ha convertido en un tema científico de gran actualidad. Este tipo de corrosión constituye un factor limitante de la vida en operación de las tuberías y determina la factibilidad económica de la explotación de reservas de hidrocarburos que



contienen elevadas proporciones de sulfuro de hidrógeno  $H_2S$ . Con gran frecuencia ocurre que los yacimientos de hidrocarburos más profundos que no han sido explotados tienen mayores concentraciones de sulfuro de hidrógeno.

El sulfuro de hidrógeno es un promotor de la fragilización por hidrógeno de muchos aceros a temperaturas inferiores a  $94^{\circ}C$ . En particular muchos aceros microaleados de alta resistencia (HSLA) fallan por agrietamiento asistido por corrosión y esfuerzos, en condiciones de servicio de ambientes ricos en sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno puede ser más agresivo como fragilizador por hidrógeno que el propio hidrógeno gaseoso.

Muchas de las fallas pueden ser relacionadas con la fragilidad por hidrógeno ya sea por: a) Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (AIH) [1], o b) Agrietamiento por Corrosión Bajo Esfuerzo en Sulfuros (ACBES) [2]. En los aceros HSLA para tuberías de transmisión bajo condiciones de esfuerzos y medios ácidos, el desarrollo de grietas y fisuras por ACBES es afectado particularmente por la microestructura del acero. Las aleaciones resistentes a la corrosión para servicio en medios conteniendo  $H_2S$ , han sido limitadas a un máximo límite de cedencia de 690 MPa, o valores de dureza de 22 Rockwell C [1].

Actualmente, se realizan una gran cantidad de estudios con el objetivo de desarrollar grados de aceros para tuberías resistentes al ACBE en medios amargos [3]. En estos trabajos se ha encontrado que los aceros API para tuberías grados X-60 a X-70, están propensos a la fragilización por hidrógeno aún en la ausencia de esfuerzos externos (AIH). Debido principalmente a factores de tipo metalúrgico, como inclusiones, segregaciones y bandas duras de estructuras metaestables, producidas durante el proceso de laminación controlada. La integridad y la vida en servicio de una tubería de acero son afectadas fuertemente por las características microestructurales las cuales son responsables por la resistencia intrínseca a la propagación de grietas asistidas por el medio ambiente, ya sea bajo cargas estáticas o dinámicas. En consecuencia, existe un creciente interés en establecer y predecir el comportamiento del ACBE en tuberías de acero como una función del medio, estado de esfuerzos y microestructura. Los mecanismos del ACBE hasta hoy propuestos no están completamente entendidos y existe controversia sobre algunos mecanismos involucrados durante la propagación de una grieta [5,6,7]. Por lo que, es necesario realizar más trabajo para entender ampliamente los mecanismos involucrados durante el ACBE, particularmente como una función del tratamiento térmico, procesamiento de las aleaciones y condiciones del medio ambiente [7].

En aceros de bajo carbono, Parkins [8], ha propuesto que un mínimo de carbono de 0.025% en peso, es necesario para inducir el agrietamiento. Donde, el crecimiento de las grietas ocurre

a lo largo de las fronteras de granos de ferrita, de acuerdo al modelo de deslizamiento-disolución [9]. A. Mendoza [10], reportó que la normalización de aceros conteniendo pequeñas grietas produce una reducción en la intensidad de esfuerzos ( $K_I$ ) hasta valores por debajo de la intensidad umbral ( $K_{I,ssc}$ ) para propagación estable de una grieta. Parkins [11], sugiere que las grandes grietas se forman por la unión de un grupo de diminutas grietas que se forman continuamente enfrente de la punta de la grieta. Sin embargo, no todas las grietas alcanzan un tamaño suficiente para crecer de forma estable.

De acuerdo con los trabajos publicados, el tratamiento térmico afecta fuertemente la susceptibilidad al ACBE en aceros con varios contenidos de carbono [12]. En particular, el temple es perjudicial para la resistencia al ACBE de la mayoría de los aceros, ya que las grietas se propagan siguiendo las fronteras de grano de la austenita primaria o por las fronteras de placas martensíticas [7]. El temple seguido por revenido o normalizado incrementa la resistencia al ACBE de aceros HSLA, pero algunas veces puede resultar perjudicial [7]. En un intento por identificar los tipos de inclusiones no metálicas responsables de la nucleación de microgrietas, Ciszewski et. al. [13] encontraron que en muchos casos, las microgrietas se forman en inclusiones de óxidos o mezclas de estos. Las grietas no parecen desarrollarse en inclusiones de sulfuros puros y en casos donde una inclusión de sulfuro esta en contacto con una partícula de óxido, las microgrietas tienden a formarse en esta última. Esto sugiere que la decohesión de las interfases puede ser favorecida por la acumulación de hidrógeno con significativos esfuerzos térmicos e internos en las inclusiones de óxidos.

El grueso de las investigaciones del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo se ha realizado a temperaturas inferiores a 100°C, empleando grados de acero para tubería inferior en resistencia al API-X70. Las tendencias actuales apuntan hacia el desarrollo de nuevas aleaciones para tuberías de hidrocarburos en la búsqueda de mayor resistencia, mejor tenacidad a bajas temperaturas, óptima soldabilidad, resistencia a hidrocarburos amargos y menores precios. Recientemente se han desarrollado algunos aceros de baja aleación (grados API-X80 y API-X100) con el objetivo de alcanzar el máximo nivel de resistencia en tubería que se conoce actualmente. Se han desarrollado investigaciones [14-17] para determinar las causas del fenómeno relacionadas con el uso en medios ácidos. Los dos fenómenos el AIH y el ACBE pueden ser distinguidos, solamente en términos del estado de esfuerzos en el cual ocurren. La fragilización por hidrógeno ocurre aún en la ausencia de esfuerzos aplicados. En fragilización por hidrógeno las grietas internas son originadas por un mecanismo de presión interna, además de inhomogeneidades microestructurales tales como, inclusiones alargadas, inclusiones

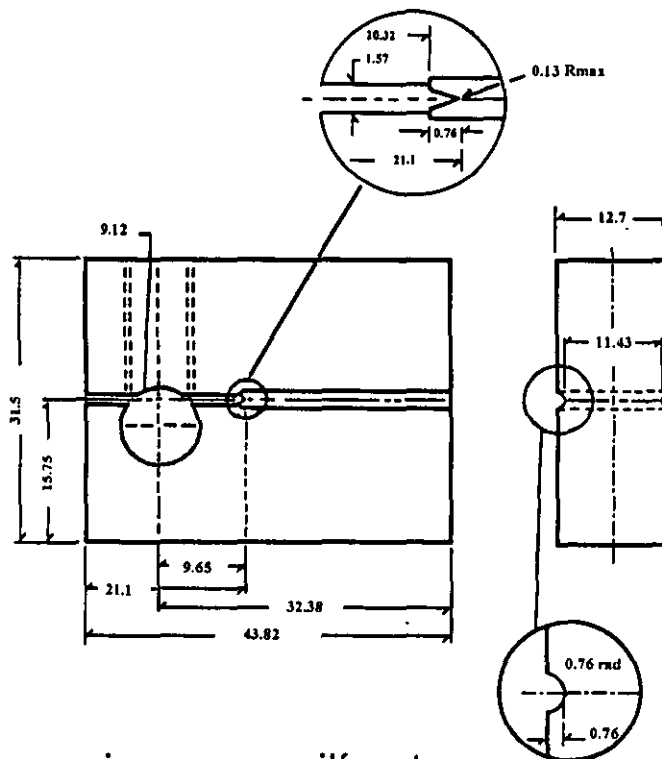
aglomeradas y bandas de fases endurecidas.

La situación es menos clara cuando en el fenómeno de corrosión bajo esfuerzo hay sulfuros presentes, con respecto a su fenomenología y los mecanismos que lo provocan. Este fenómeno el cual solamente ocurre en la presencia de esfuerzos externos, es más común en aceros de altos grados ( $\sigma_x \geq 500$  MPa). P. Bufalini et. al. [14] han logrado producir placas de grados API-X60 y API-X65, alcanzando buenos resultados en; resistencia al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en medios de sulfuro de hidrógeno. La aplicación de conceptos elástico-lineales de mecánica de fractura para estudiar el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo ha demostrado considerables avances. Porque una vez que se alcanza el crecimiento de la grieta, el ataque por corrosión bajo esfuerzo se espera que ocurra en la región altamente esforzada en la punta de la grieta, esto hace lógico usar factores de intensidad de esfuerzos,  $K_I$ , para caracterizar la componente mecánica de la fuerza motriz en condiciones de corrosión bajo esfuerzo.

La microestructura es quizás el parámetro más importante que afecta la susceptibilidad al agrietamiento asistido por el medio. La resistencia a corrosión bajo esfuerzo tiende a disminuir a medida que el tamaño de grano aumenta. También, si la dureza del material aumenta, ya sea por trabajado mecánico o por tratamiento térmico, es mayor la susceptibilidad a fragilización ambiental [18]. En este capítulo se investiga el efecto del tratamiento térmico sobre la susceptibilidad al ACBE de las microestructuras resultantes en un acero microaleado para tubería API X-80. En particular, se analiza el papel desempeñado por las inclusiones y fases secundarias en la generación de grietas.

## 5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras fueron maquinadas (Figura 5.1) a partir de una placa de acero API-X80 (la composición química se presenta en la Tabla 5.1) con dimensiones largo-ancho-espesor de 100\*50\*2 cm, maquinando muestras de forma paralela a la laminación y transversal. Las muestras fueron ranuradas mediante una máquina de electro-erosión, hasta alcanzar una profundidad de 4 mm. Existe controversia del procedimiento, sin embargo, J.P. Hirth [19] y P. Shewmon [20] han demostrado que los resultados no se ven afectados por el ranurado electromecánico previo a la prueba. La necesidad de medir el avance de la grieta impone el uso de muestras compactas de tensión, para mecánica de la fractura, estas muestras modificadas por Novack y Rolfe [21] pueden ser auto-esforzadas por medio de un tornillo. La deformación medida sobre la cara anterior (trasera) de las muestras WOL modificadas proporciona un simple y sensible método para medir la carga aplicada cuando la longitud de la grieta es conocida [22].



Dimensiones en milímetros

Figura 5.1. Muestras compactas de tensión modificadas (Novak y Rolfe) [21].

TABLA 5.1. Composición química del acero API-X80 (% en peso).

| C    | Si   | Mn   | P    | S    | Al   | Ni   | Cr   | Mo   | Nb   | V   | Ti   | Fe  |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|
| 0.13 | 0.20 | 1.52 | .007 | .009 | .028 | 0.21 | 0.11 | 0.05 | .038 | 0.1 | .005 | BAL |

Los tratamientos térmicos fueron seleccionados de tal forma que se dispusiera de microestructuras con diferentes propiedades mecánicas. Además, aproximantes a las estructuras producidas ya sea por el proceso de fabricación o por la soldadura de las tuberías.

Especímenes Tipo 1. Muestras en la condición de llegada (perpendiculares a la dirección de laminación).

Especímenes Tipo 2. Muestras austenizadas a 850°C durante 1 hr. Templadas en agua y revenidas a 250°C durante 1 hr. enfriadas al aire.

Especímenes Tipo 3. Muestras austenizadas a 850°C durante 1 hr. Templadas con rocío de agua.

Especímenes Tipo 4. Muestras austenizadas a 850°C durante 1hr. Templadas en agua sin agitar.

Especímenes Tipo 5. Muestras austenizadas a 850°C durante 1hr. Templadas en agua con agitación.

En la Figura 5.2 se presenta el dispositivo experimental utilizado para realizar las pruebas a temperatura y presión ambiente, se agregaron 136 ml de agua de mar sintética (Norma ASTM 1141) a la autoclave estática saturando con H<sub>2</sub>S cada 24 horas, de acuerdo a la especificación NACE TM-0177-90 [23]. El tiempo de incubación corresponde al lapso en el cual se detecta el mínimo (0.2-0.5 mm) crecimiento de las grietas en cada una de las muestras. En todos los casos se aplicaron esfuerzos de 30 MPa\*m<sup>1/2</sup>, con excepción de la muestra templada y revenida, la cual no mostró crecimiento de grieta a esta intensidad de esfuerzos, por lo que tuvo que aplicarse una carga mayor (40 MPa\*m<sup>1/2</sup>).

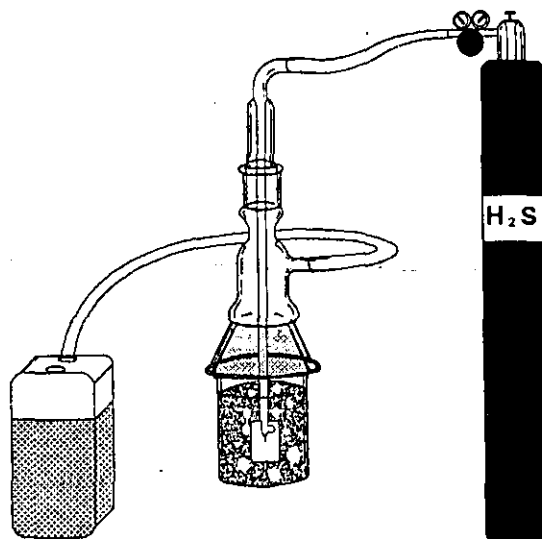


Figura 5.2 Dispositivo experimental utilizado para las pruebas a temperatura ambiente.

Ya que las grietas se han iniciado, las muestras fueron retiradas del medio, descargadas, lavadas y cargadas nuevamente a la intensidad de esfuerzos seleccionada. De esta manera se asegura la validez de la medición de la razón de propagación aplicando los conceptos elástico lineales de la mecánica de la fractura, toda vez que se aplica la formulación sobre una grieta afilada. El avance de la grieta fue medido en forma directa retirando cada 12 horas las muestras del medio de prueba, lavadas con acetona y secadas con aire caliente se mide la grieta con el microscopio óptico Olympus PMG 3.

Las muestras tratadas térmicamente fueron caracterizadas usando técnicas de metalografía cuantitativa, para determinar el tamaño, forma y distribución de las inclusiones. Para determinar los componentes químicos de las inclusiones se usaron técnicas de microanálisis. Cuando las grietas se arrestaron por más de 72 horas se dio por terminada la prueba registrando el tiempo total. Las muestras agrietadas fueron preparadas metalográficamente para el estudio de las trayectorias de propagación por microscopía, óptica, electrónica de barrido y microanálisis de los productos de corrosión en las puntas de las grietas.

## **5.3 RESULTADOS Y DISCUSION**

### 5.3.1 Propiedades Mecánicas

En la Tabla 5.2, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización mecánica. El temple incrementa fuertemente la dureza y la resistencia mecánica a la cedencia, con la excepción de la muestra templada en agua con rocío, la cual presenta el menor valor de límite de fluencia. Esta disminución en el límite de fluencia, se relaciona con el cruce total de la zona de transformación de perlita y ferrita, produciendo una estructura de cuasi-equilibrio con incipiente formación de perlita y una fuerte segregación de carbono en las fronteras de grano. Explicando de esta manera la disminución en el módulo de elasticidad y el incremento en la dureza. Sin embargo, el fuerte incremento de las propiedades experimentado por las muestras templadas y revenidas hicieron necesario incrementar hasta  $40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , la intensidad de esfuerzos aplicada inicialmente para hacer que la grieta creciera.

En la Figura 5.3 se presentan los tiempos de incubación de las grietas como una función de la dureza del material. Con la excepción de la muestra templada y revenida, los tiempos de incubación corresponden con intensidades de esfuerzos iniciales de  $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Nótese que en las muestras de llegada los tiempos de incubación para las muestras transversales a la laminación fueron de 32 horas la cual correlaciona con las 2 horas de incubación observadas en la muestra templada en agua con agitación.

TABLA 5.2. Propiedades mecánicas y resultados experimentales obtenidos.

| TIPO DE ESPÉCIMEN | DUREZA ROCKWELL C | LIMITE DE FLUENCIA (MPa) | RESISTENCIA A MÁXIMA DE TENSION (MPa) | DEFORMACION (%) | MODULO DE YOUNG (MPa) | $K_I$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) | TIEMPO TOTAL DE PRUEBA (Hrs) | VELOCIDAD (da/dt) (m/seg.) |
|-------------------|-------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1                 | 13                | 541                      | 671                                   | 29              | 1.05X10 <sup>5</sup>  | 30                            | 345                          | 8.78*10 <sup>-9</sup>      |
| 2                 | 15                | 844                      | 907                                   | 22              | 1.08X10 <sup>5</sup>  | 40                            | 170                          | 2.75*10 <sup>-8</sup>      |
| 3                 | 22                | 304                      | 735                                   | 18              | 8.03X10 <sup>2</sup>  | 30                            | 140                          | 3.39*10 <sup>-8</sup>      |
| 4                 | 27                | 762                      | 963                                   | 15              | 4.43X10 <sup>4</sup>  | 30                            | 25                           | 1.58*10 <sup>-7</sup>      |
| 5                 | 33                | 1206                     | 1356                                  | 7               | 7.58X10 <sup>4</sup>  | 30                            | 12                           | 2.97*10 <sup>-7</sup>      |

Huang y Shaw [3], encontraron en aceros trabajados en frío con diferentes durezas, que esta disminución en el tiempo de incubación se relaciona con una consistente pérdida de ductilidad debida a la alta concentración de esfuerzos térmicos. El cambio en la longitud de las grietas ( $a/W$ ) como función del tiempo para las diferentes microestructuras se presenta en la Figura 5.4. Las velocidades relativas de propagación de las grietas dadas por las pendientes de las curvas son relacionadas directamente con el tratamiento térmico aplicado y la intensidad de esfuerzos aplicada  $K_I$ . Las muestras en la condición de llegada presentan las menores velocidades de crecimiento con un comportamiento casi lineal ( $(da/dt) = 8.78 \cdot 10^{-9}$  m/seg.). Las muestras templadas en agua con agitación, también exhiben un comportamiento lineal pero la pendiente es muy alta ( $(da/dt) = 2.97 \cdot 10^{-7}$  m/seg.), demostrando que son más susceptibles al ACBES.

A intensidades de esfuerzo iniciales de 30 MPa\*m<sup>1/2</sup>, en las muestras templadas y revenidas, no se observó propagación de grietas, por lo que la  $K_I$  aplicada tuvo que incrementarse a 40 MPa\*m<sup>1/2</sup> para que la grieta se propagara. La razón de propagación inicial es relativamente elevada, pero decrece a medida que la grieta se propaga a través de la muestra. Las muestras templadas con rocío de agua presentaron una alta razón de propagación pero siempre inferior a la observada en las templadas. En este caso la curva presenta una serie de escalones los cuales pueden ser relacionados a la coalescencia de pequeñas grietas generadas enfrente de la grieta principal. En ambos casos el crecimiento de las grietas se puede asociar al arresto y unión de pequeñas grietas y cavidades formadas en el frente de la grieta principal.

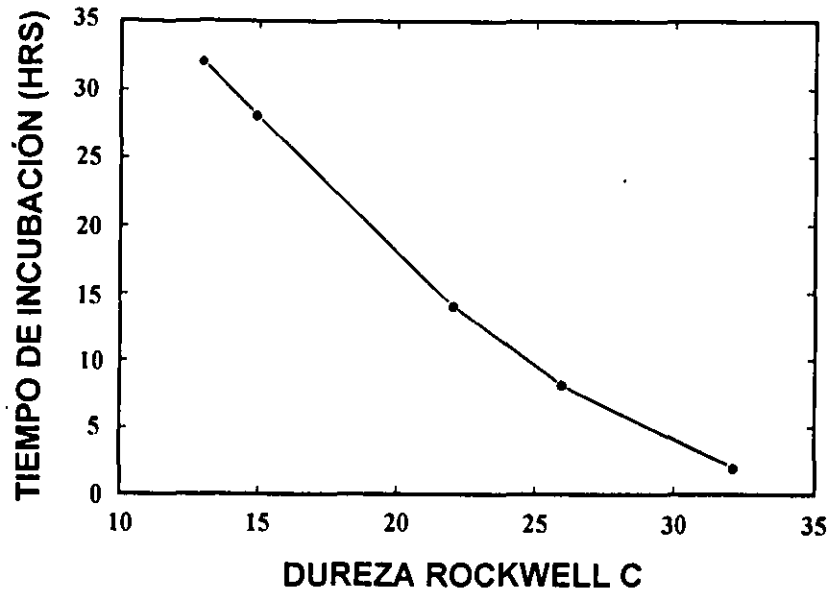


Figura 5.3. Influencia de la dureza sobre el tiempo de incubación de las grietas.

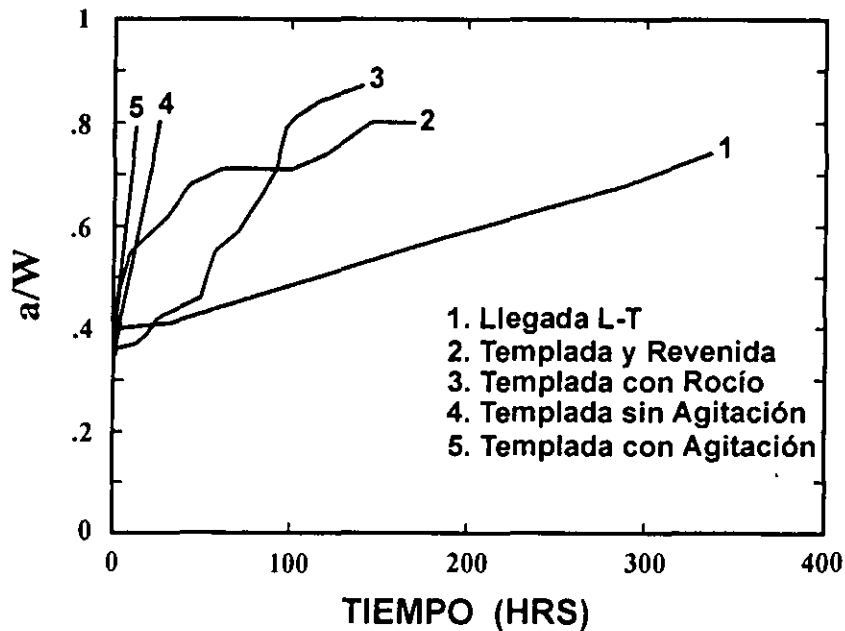


Figura 5.4. Crecimiento de las grietas en las diferentes microestructuras.

### 5.3.2 Microestructuras y patrones de propagación.

Las muestras agrietadas fueron cortadas por la mitad en el sentido longitudinal y se



prepararon metalográficamente, en la Figura 5.5 se presentan las macrografías de las grietas producidas en: (a) muestra de llegada L-T, (b) muestra templada y revenida, (c) muestra templada con un rocío de agua, (d) muestra templada en agua sin agitar y (e) templada en agua con agitación. En la condición de llegada (L-T) la grieta evoluciona por la disolución del material y el rompimiento de la película pasiva de óxido (deslizamiento/disolución) [6]. La muestra templada y revenida presenta un patrón de crecimiento continuo donde pequeñas grietas se dispersan desde la punta de la grieta principal. El templado por rocío produce un patrón de crecimiento escalonado. Mientras que las muestras templadas en agua con agitación presentan patrones de propagación completamente lineales, en la muestra templada en agua sin agitación se observa un patrón de exfoliación en la dirección de crecimiento de la grieta. La formación de cavidades ha sido relacionada con la formación de metano por la combinación del hidrógeno con el carbono presente en las fronteras de grano y en los precipitados. A medida que el tiempo de permanencia (duración de la prueba) se incrementa la densidad de cavidades de metano debe de incrementarse considerablemente, con lo que la propagación de las grietas se asocia con la coalescencia de cavidades [20]. Sin embargo, este modelo (ataque por hidrógeno) produciría como resultado patrones de crecimiento preferentemente intergranulares, y las trayectorias observadas muestran propagaciones transgranulares por lo que la explicación de los patrones encontrados en las muestras 1, 2 y 3 pueden ser descrita por el modelo de ACBE-AIH [24]. Donde, la velocidad de propagación promedio esta dada por:

$$V_t = \frac{X}{t_c}$$

Donde X es la distancia desde la punta de la grieta principal hasta la cavidad y  $t_c$  es el tiempo en el cual se alcanza la concentración crítica de hidrógeno en ese punto.

La Figura 5.6. presenta en detalle las puntas de grietas de las microestructuras estudiadas. En la muestra de llegada (Figura 5.5.a), se observa que la grieta crece por la disolución de la matriz, y la coalescencia de cavidades formadas en el frente de la grieta principal. La muestra templada y revenida presenta una trayectoria de propagación intergranular, encontrando ramificaciones que siguen las fronteras de grano como se observa en la Figura 5.6.b. Esta microestructura indica que la propagación de la grieta sigue las fronteras de grano austenítico [7]. N. Bandyopadhyay et. al. [25] sugiere que este modo de propagación es debido principalmente a la segregación de fósforo a las fronteras de grano.

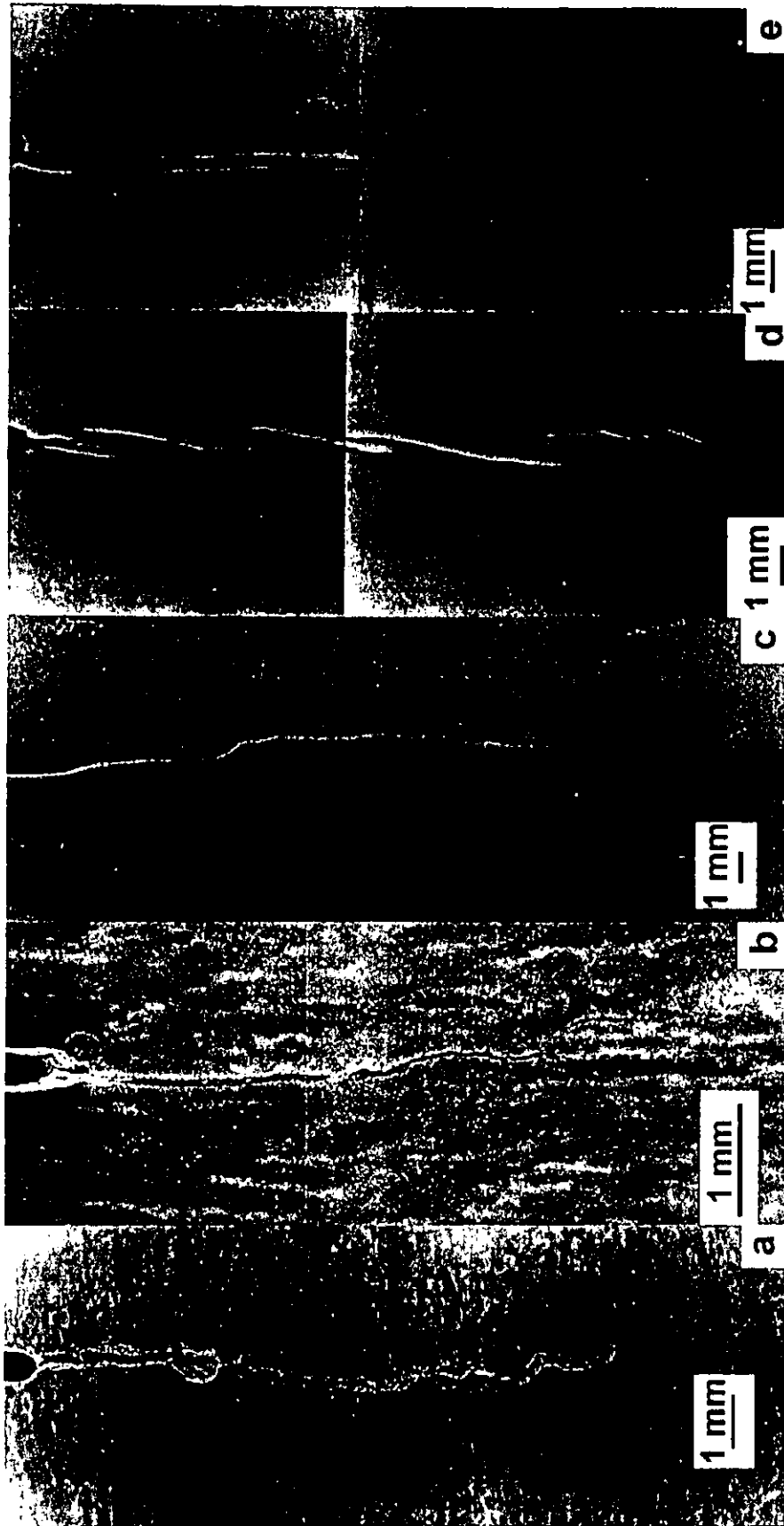


Figura 5.5 Vista general de las grietas en las microestructuras: (a)-1, (b)-2, (c)-3, (d)-4 y (e)-5

Sin embargo, el fósforo no fue detectado a lo largo de las fronteras de grano austenítico. La Figura 5.6.c presenta la microestructura en la punta de la grieta de la muestra templada con rocío de agua. En este caso, la recristalización aparente producida por el tratamiento térmico, produce un mayor número de barrera (fronteras de grano) para el crecimiento de las grietas. Sin embargo, el modo dominante para la propagación de las grietas es la coalescencia de cavidades y microgrietas generadas enfrente de la grieta principal. La muestra templada en agua con agitación presentó la más alta razón de propagación de grieta. Del trabajo de Parkins et. al. [9], el templeado le proporciona a la grieta trayectorias de propagación debidas a la segregación de carbono a las fronteras de las placas martensíticas. Esto en combinación con una martensita de altos esfuerzos internos, inducidos por el temple proporciona trayectorias débiles favoreciendo el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo como se observa en la Figura 5.6.d.

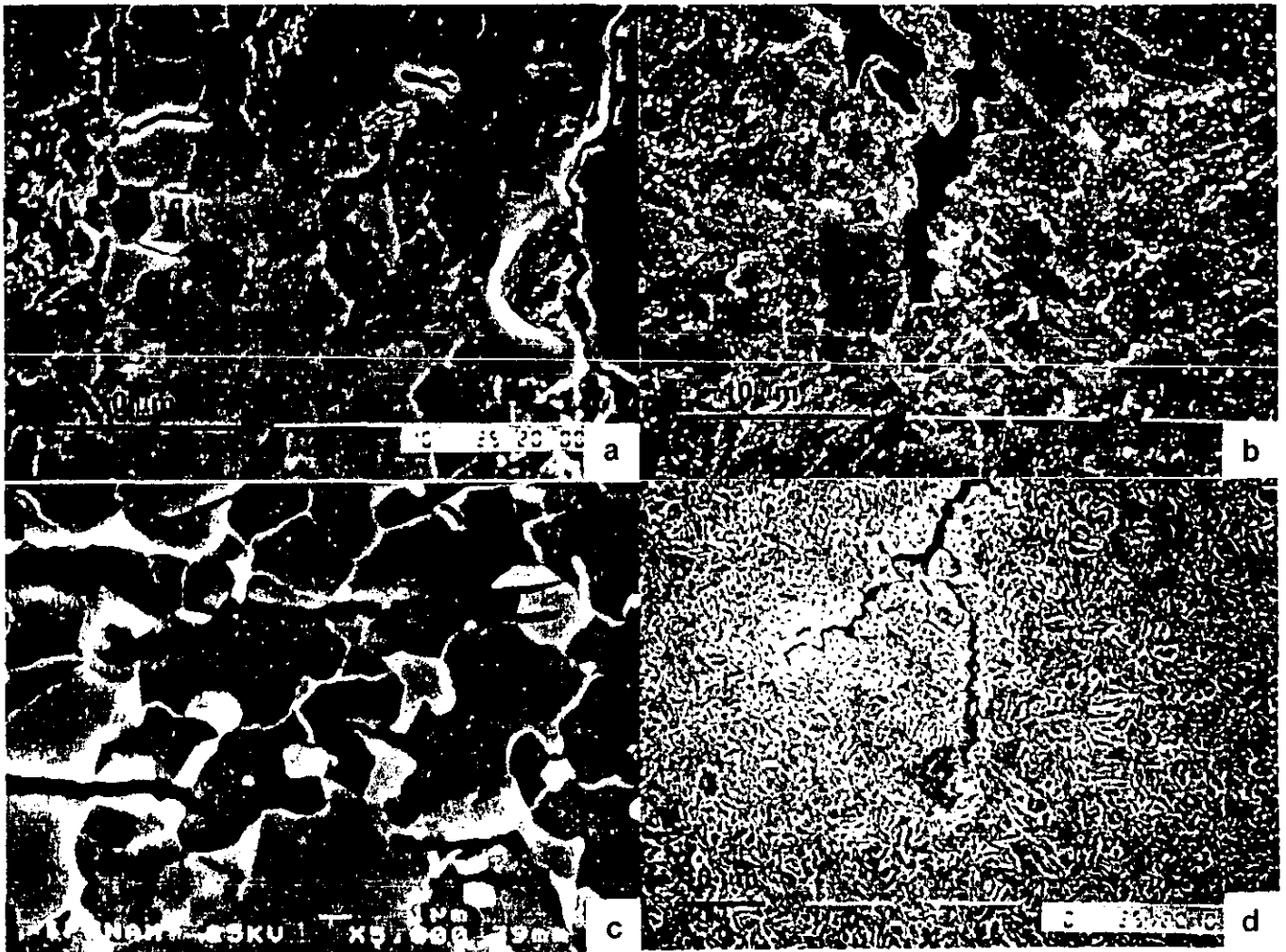


Figura 5.6. Detalle de la punta de las grietas en las muestras a) Llegada, b) templada y revenida, c) templada con rocío de agua, d) templada directamente en agua.

El templeado y revenido del acero proporciona una microestructura óptima para incrementar la resistencia al ACBE, la cual consiste de martensita revenida y una fina dispersión de carburos que producen un patrón de propagación muy irregular. Este patrón proporciona trayectorias débiles que despuntan y desvían el camino de la punta de la grieta. Tal que el modo dominante de avance de la grieta es a lo largo de las fronteras de grano o fronteras de placas de martensita. Asumiendo que durante el tratamiento térmico, la distribución y tamaño de las inclusiones no sea alterado, cualquier incremento en la resistencia al ACBE deberá relacionarse con el efecto de la precipitación de carburos y el refinamiento de grano. La Figura 5.7(a) presenta esquemáticamente el patrón desarrollado por una grieta en el campo de deformación plástica el cual debe producirse por la combinación localizada de:

1. Deformación plástica inducida por esfuerzos incompatibles en las fronteras de granos o en las fronteras de placas martensíticas.
2. Acumulación crítica de hidrógeno en las mismas fronteras o en los alrededores de los precipitados de carburos.

La Figura 5.7(b), presenta una micrografía de transmisión donde se observa para la muestra templeada y revenida la zona con deformación plástica producida en el frente de la punta de la grieta.

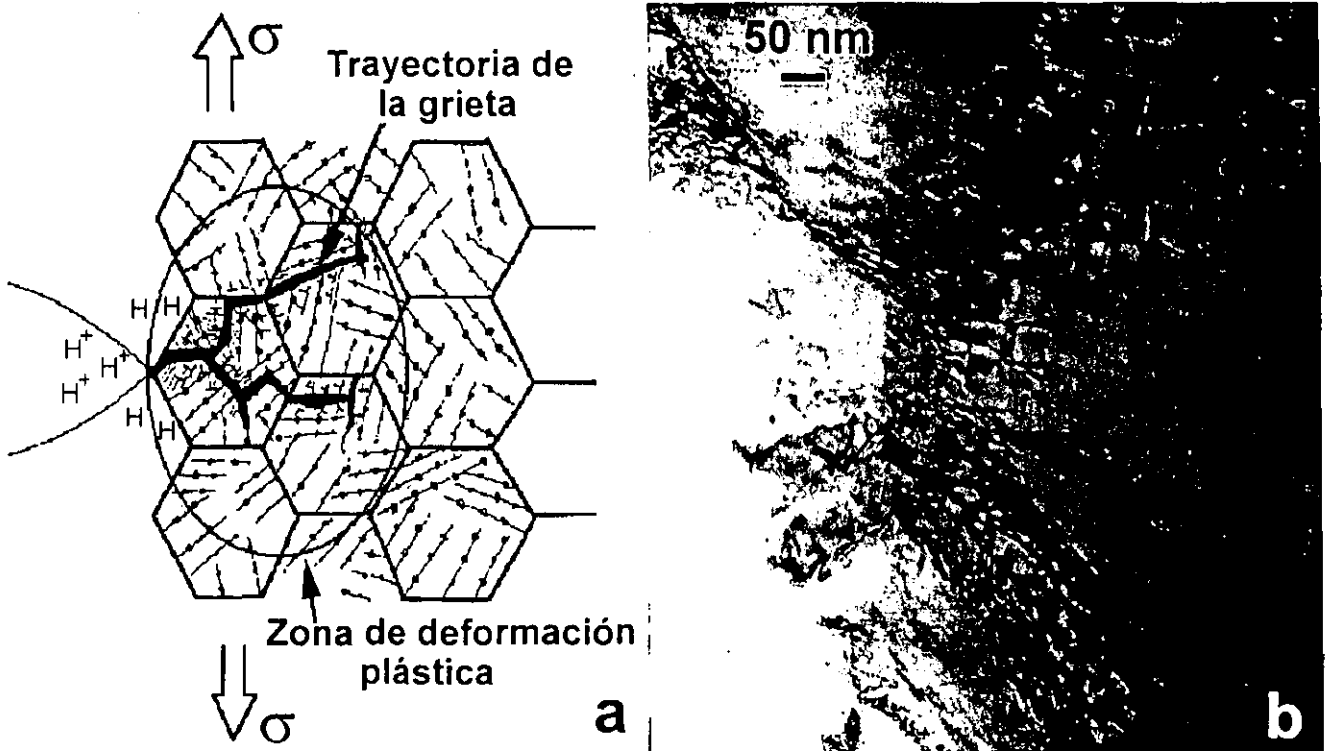


Figura 5.7 (a) Diagrama del patrón de crecimiento transgranular. (b) Micrografía TEM de una región enfrente de la punta de la grieta de la muestra templeada y revenida.

### 5.3.3 Fases Secundarias.

Se estudiaron las inclusiones en las tres secciones de la placa del acero con el objetivo de determinar si la forma y tamaño de estas es modificado por el proceso de laminación. La Figura 5.8 presenta la distribución y forma de las inclusiones analizadas en el sentido perpendicular a la laminación (sección 1), paralelo a la laminación (sección 2, espesor) y superficie en contacto con los rodillos (sección 3). Se identificaron tres tipos predominantes de inclusiones, esféricas, facetadas y alargadas. Las primeras corresponden con una mezcla de óxidos de Al-Ca-Si-Mg. Las facetadas compuestas por óxidos de Al-Ca y las alargadas compuestas por sulfuros de manganeso y hierro. El mayor tamaño promedio corresponde a las inclusiones esféricas alcanzan hasta  $300 \mu\text{m}^2$  de área en la sección 3. Las inclusiones facetadas encontradas en la sección 3 alcanzan tamaños hasta de  $14 \mu\text{m}^2$ . Mientras que las inclusiones alargadas alcanzan longitudes hasta de  $50 \mu\text{m}$ .

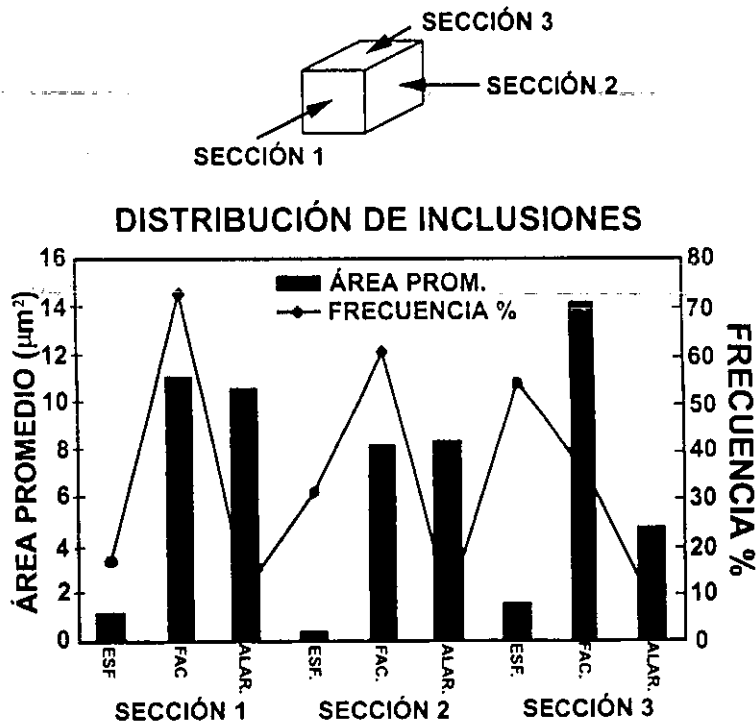


Figura 5.8 Distribución y forma de las inclusiones en la placa de acero X-80.

La contribución de las inclusiones y los precipitados al desarrollo de las grietas más allá de la punta de la grieta principal se presenta en la Figura 5.9.a. Se presenta una grieta generada en una inclusión esférica de  $20 \mu\text{m}$ . Observándose que la propagación es preferentemente transgranular y paralela a la grieta principal. El análisis por energía de rayos X dispersados (EDX) indica que la partícula está compuesta de Al-Ca-Si-Mg-O como se observa en la Figura 5.9.b.

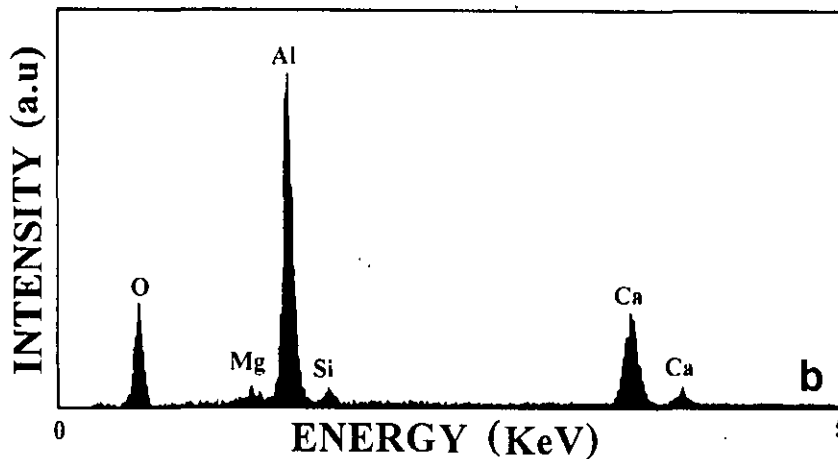
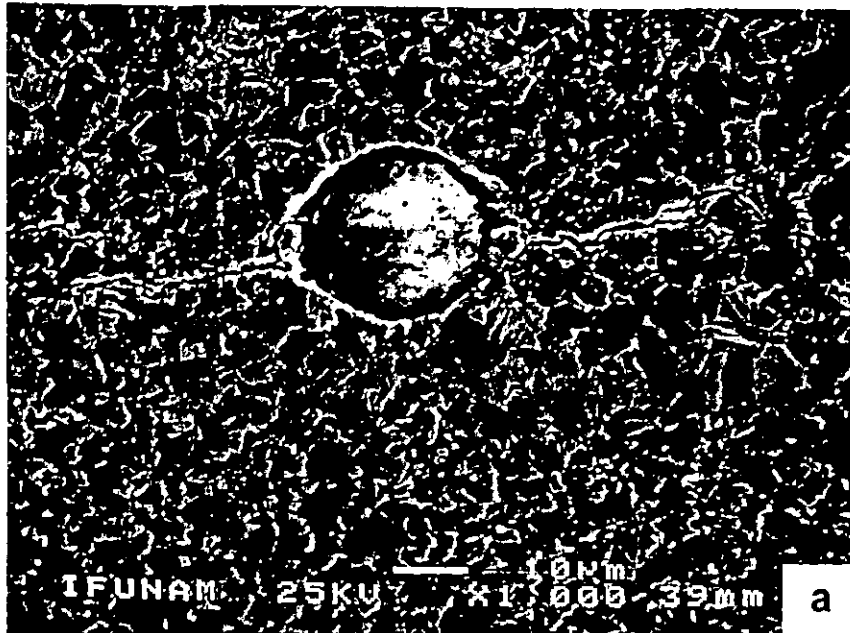


Figura 5.9 Agrietamiento generado en los alrededores de una inclusión. a) Detalle de la inclusión esférica. b) Patrón de rayos X dispersados de la partícula.

Sin embargo, mientras las grandes inclusiones esféricas promueven el agrietamiento transgranular, las pequeñas inclusiones localizadas en las fronteras de grano favorecen el agrietamiento intergranular, como se muestra en la Figura 5.10.a. El espectro de EDX de estas inclusiones indica la presencia de mezclas de sulfuro de manganeso y óxido de aluminio, como se observa en la Figura 5.10.b. Ciszewski et.al. [13] sugiere que estas grietas son generadas por la precipitación de hidrógeno molecular alrededor de este tipo de inclusiones, generando una elevada presión hidrostática que produce el debilitamiento de la interfase entre la inclusión y la matriz.

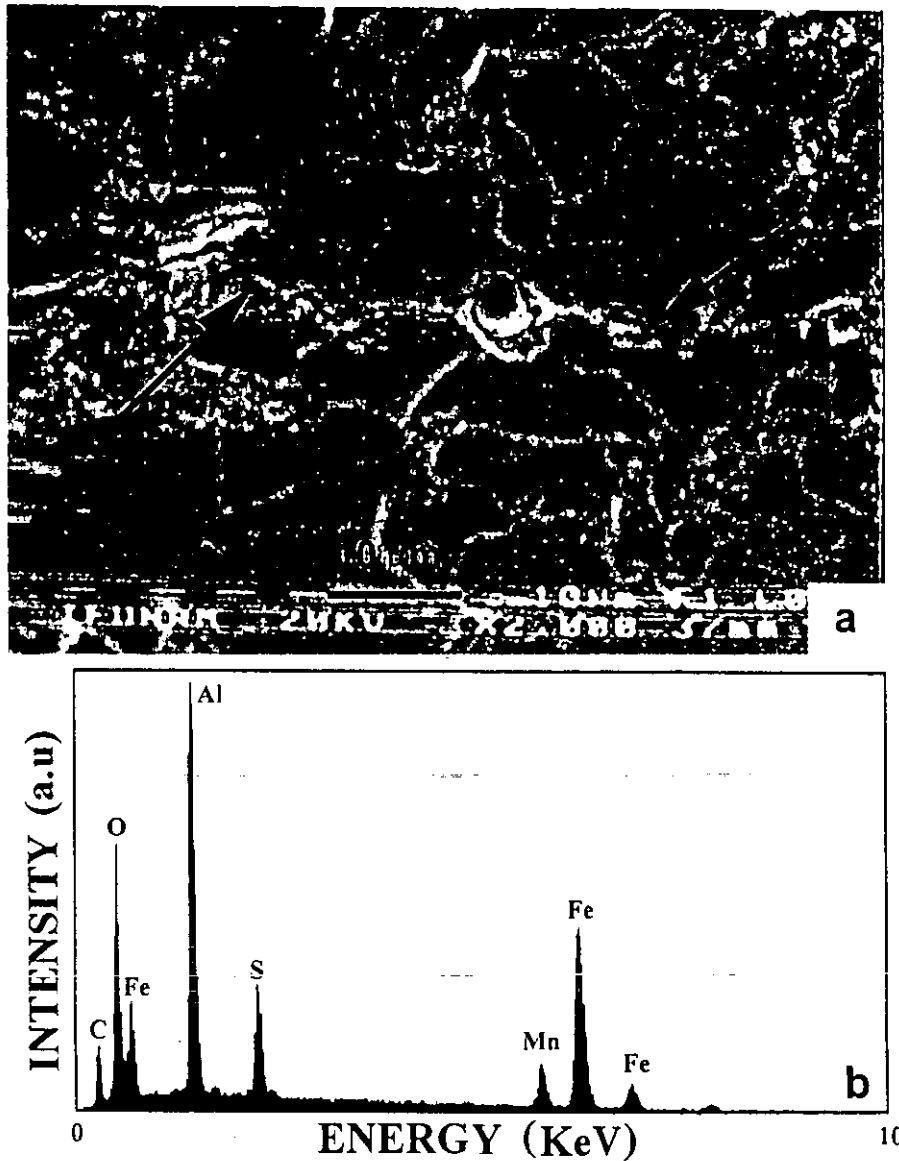


Figura 5.10. (a) Grieta intergranular generada alrededor de una pequeña inclusión. (b) Patrón de EDX obtenido de la inclusión.

Además, los precipitados conteniendo elementos microaleantes juegan un papel importante promoviendo la formación de cavidades, debido principalmente a la acumulación de deformación plástica en sus alrededores favoreciendo el anclaje de hidrógeno atómico difundido desde la superficie. La Figura 5.10.a presenta una grieta corriendo de una frontera de grano a otra alrededor de este tipo de precipitados, como lo comprueba el espectro de EDX de la Figura 5.10.b. Sin embargo, cuando la grieta intenta penetrar los granos contiguos se arresta acumulando una fuerte deformación [26], la cual se observa en la Figura 5.10.a.

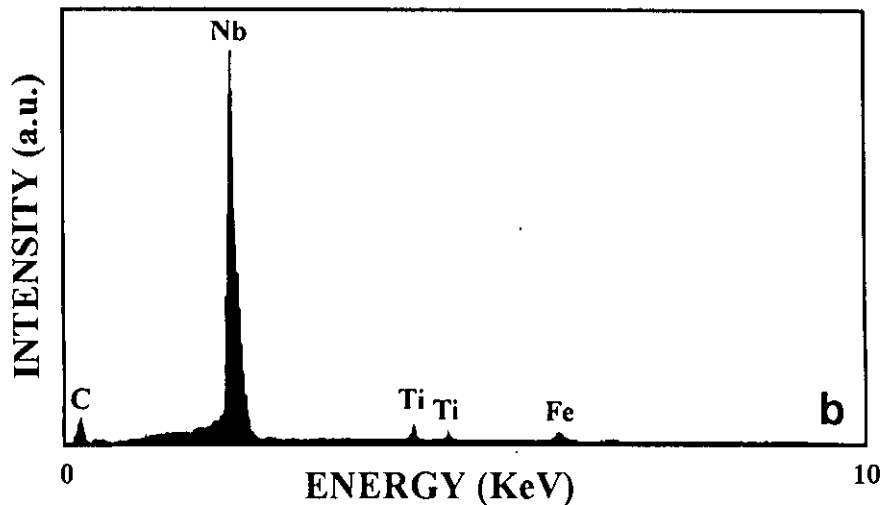


Figura 5.10. a) Pequeña grieta corriendo de una frontera de grano a otra a través de un precipitado. b) Patrón de EDX obtenido del precipitado señalado en (a).

El modelo propuesto por D. Bhattacharjee y J.F. Knott [27], del apilamiento de dislocaciones que favorecen la nucleación de cavidades en partículas de carburos, concuerda con los resultados obtenidos para la muestra de llegada evaluada en la dirección longitudinal a la laminación. Aún cuando este modelo fue propuesto para el agrietamiento en un modo mezclado I/II de carga, puede ser usado en adición a la precipitación del hidrógeno, para explicar el gran número pequeñas cavidades encontradas enfrente de la grieta principal, teniendo muchas de



ellas dos o tres granos de longitud. El sulfuro incrementa la solubilidad localizada del hidrógeno atómico, haciendo que esta especie sea menos peligrosa que el hidrógeno molecular. Sin embargo, los elementos que forman fuertes enlaces químicos con el hidrógeno generalmente reducen la solubilidad de este en el hierro. En estado líquido la adición de carbono y silicio al acero disminuye fuertemente la cantidad de hidrógeno disuelto, dado que estos elementos quedan enlazados con el hierro. Provocando un incremento en la actividad termodinámica del hidrógeno a baja temperatura disminuyendo la solubilidad del  $H_2$  en el hierro. Ya que los resultados mencionados fueron obtenidos en estado líquido, uno puede esperar que en estado sólido, la actividad del hidrógeno decaiga reduciendo la velocidad de las reacciones, produciendo una mayor acumulación de este en los alrededores de las fases secundarias (precipitados e inclusiones), incrementando localmente la presión hidrostática que sumada al esfuerzo aplicado produce el agrietamiento del acero [35,36].

Los modelos existentes para explicar el proceso del ACBE están normalmente orientados a establecer las condiciones críticas dependientes de la concentración de hidrógeno para el caso de decohesión [29-34], o para establecer parámetros relacionados al esfuerzo [37-41], los cuales tienen que alcanzar un valor crítico en el máximo punto de esfuerzos [37,42], o a una distancia localizada desde la punta de la grieta con respecto a una característica microestructural [38-40]. Cuando se satisfacen estas condiciones; la grieta crece por corrosión bajo esfuerzo. Las condiciones críticas son generalmente formuladas en el contexto de la mecánica de la fractura y realmente representan criterios locales para la iniciación de la fractura bajo la presencia del hidrógeno.

El crecimiento de grietas debido al ACBE, puede pensarse como un proceso condicionado por la microestructura y la distribución del hidrógeno, el cual ocurre en la región enfrente de la punta de la grieta si la deformación en una posición "L " en particular alcanza un valor crítico  $\epsilon_H$ , dependiendo de la presencia de hidrógeno producto de las reacciones del medio agresivo y la superficie de fractura expuesta a este, cuyo efecto resulta en una reducción localizada de la ductilidad [40,43]. Entonces nuclea una microgrieta en esta posición, que crece inestablemente en los alrededores de la zona afectada por el hidrógeno y finalmente se arresta como una consecuencia de la desaparición de las condiciones de propagación a una distancia X de la punta de la grieta inicial.

## **5.4 CONCLUSIONES**

- El tiempo de incubación de las grietas es fuertemente afectado por la dureza correspondiente a cada microestructura. Observándose un comportamiento inversamente proporcional entre el tiempo y la dureza.
- El modelo de deslizamiento-disolución es asociado con la propagación de las grietas en las muestras de llegada.
- En la estructura de temple y revenido la grieta tiende a despuntarse creciendo por ramificaciones a lo largo de las fronteras de grano, se favorece este patrón por la gran cantidad de precipitados generados en las fronteras de grano.
- La propagación de las grietas en la matriz martensítica se manifiesta a lo largo de las fronteras de placas de martensita.
- En la microestructura bainítica la grieta se propaga de forma intergranular, a lo largo de las fronteras de grano austeníticas.
- Las grandes inclusiones esféricas de óxidos mezclados de calcio, aluminio y silicio producen grietas del tipo transgranular.
- Las inclusiones que no contienen calcio han sido relacionadas al agrietamiento intergranular.
- La precipitación de partículas de elementos aleantes en las muestras de llegada, anclan una gran cantidad de deformación, alrededor de la cual se atrapa hidrógeno molecular. Sin embargo, estas grietas se arrestan rápidamente por las fronteras de grano, produciendo una fuerte cantidad de pequeñas grietas, distribuidas enfrente de la grieta principal.
- Una alta concentración de esfuerzos internos debida al enfriamiento durante el tratamiento térmico, incrementa la razón de crecimiento de las grietas.

## 5.5 BIBLIOGRAFIA

1. R.S. Tresseder, "Oil Industry Experience with Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking." *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, eds. R.W. Staehle et.al. (NACE, Houston, TX. 1977) pp. 147-161.
2. Y. Nakai, H. Kurahashi, T. Emi and O. Haida. *ISIJ Transactions*, Vol. 19, No. 7 (1979), 401-410.
3. H. Huang and W.J.D. Shaw, *Corrosion Science*, Vol. 34, No. 1(1993), 61-78.
4. H. Margot-Marette, G. Bardou, and J.C. Charbonnier, *Corrosion Science*, Vol. 27. No. 10/11, (1987) pp. 1009-1026.
5. R.N. Parkins, *Jour. of Min. Met. and Mat.*, Vol. 44, No. 12 (1992), pp. 12-19.
6. D.B. Kasul and L.A. Heldt. *MRS Bulletin*, August (1989), p. 37.
7. J.M. Sykes, *Jour. of Min. Met. and Mat.* Vol. 45, No. 9 (1993), 31-35.
8. R. N. Parkins, "Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking." Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen (Houston, TX, NACE, 1969), p. 361.
9. R.N. Parkins, "Mechanisms of SCC", *Corrosion*. Ed. L.L. Shreir (London, Newnes-Butterworth, 1970).
10. J. Avila Mendoza and J.M. Sykes, *Corrosion Science*, 23 (1983), p. 547.
11. R.N. Parkins, *Corrosion Science*, 29 (1989), p. 1019.
12. R.M. Pedrazzoli and M.O. Speidel, "Stress Corrosion Cracking of High Strength Steels," *Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale, PA: TMS, 1992), pp. 341-352.
13. Ciszewski, T. Radomski and M. Smialowski, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys." Ed. R.W. Staehle, J. Hochman, R.D. McCrighth and J.E. Slater. (Houston TX. NACE, 1977), p.671.
14. P. Bufalini, G. Buzzichelli, M Pontremoli, A. Aprile, C. Jannone and A. Pozzi, en *HSLA Steels: Metallurgy and Aplications*. Editado por J.M. Gray, T. Ko, S. Zhang. (Beijing, China, 1985) p.457.
15. H.H. Lee, *Corrosion* 79, (1979) p. 172
16. A. Ikeda, *Corrosion Science*, Vol. 27, No. 10/11 (1987) p.1099.
17. F.J. Miranda, L. Slather, J.A. de C.P. Gomes. 3rd Ibero-American Congress of Corrosion and Protection. Vol. 1, No. 1 (1989) p. 266.
18. M.O. Speidel, in *Theory of Stress Corrosion Cracking Alloys*, editado por J.C. Scully (NATO, Brussels, Belgium, 1971) p.289.
19. J.A. Gordon, J.P. Hirth, A.M. Kumar and N.E. Moody, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23A, March (1992) pp. 1013-1020.
20. L.C. Chen and P. Shewmon. *Met. And Mat. Transactions A*, Vol. 26A, September (1995) pp. 2317-2327.
21. S.R. Novak and S.T. Rolfe, *Jour. Mat.* Vol. 4 (1969), p. 701.
22. W.F. Deans and C.E. Richards. *Jour. Test. Eval.*, Vol. 7 (1979), p. 147.
23. *NACE 1992 Book of Standards*, Ed. H. Buist, E. Feldhusen and B. Fatseas. (Houston, TX. NACE, 1992).
24. R.N. Parkins, P.W. Slattery, W.R. Middleton and M.J. Humphries, "Effects of Quenching and Tempering Upon The SCC of Ferritic Steels." *British Corros. Jour.* Vol. 8 (1973), p.117.
25. N. Bandyopadhyay, "A mechanistic interpretation of the relationship between temper embrittlement and the SCC susceptibility of Ni-Cr steels." *MiCon'82L* (Philadelphia, Pa: ASTM, 1993), p.104.

26. H.F. Lopez, R. Raghunath, J.L. Albarran and L. Martinez, *Met. and Mat. Transactions A*, Vol. 27 A, November (1996), p. 3601-3611.
27. D. Bhattacharjee and J.F. Knott, *Acta Metall. and Mater.* Vol. 42, No. 50 (1994), p.1747-1754.
28. W.W. Gerberich, "Hydrogen in Metals", Eds. I.M. Bernstein and A.W. Thompson, ASM, Metals Park, OH, (1974) pp. 115-147.
29. A.R. Troiano, *Transactions ASM*, Vol. 52, (1960) pp. 54-80.
30. R.A. Oriani and P.H. Josephic, *Acta Metallurgica*, Vol. 22, (1974) pp. 1065-1074.
31. R.A. Oriani and P.H. Josephic, *Acta Metallurgica*, Vol. 25, (1975) pp. 979-988.
32. H.P. Van Leeuwen, *Corrosion*, Vol. 29, No. 5, (1973) pp. 197-204.
33. C. St. John and W.W. Gerberich, *Metallurgical Transactions*, Vol. 4, (1973) pp. 589-594.
34. C.J. McMahon, C.L. Briant and S.K. Banerji, *Fracture 1977*, Pergamon Press, New York, N.Y., (1977) pp. 363-385.
35. J.L. Albarran, L. Martinez, and H.F. Lopez, "Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel". *Aceptado en Corrosion Science*, (1998).
36. J.L. Albarran, H.F. Lopez and L. Martinez, "Role of quenching and tempering on the sour gas resistance of an X-80 steel". *Aceptado en The British Corrosion Journal*, (1998).
37. W.W. Gerberich and Y.T. Chen, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 5A, (1975) pp. 271-278.
38. S.V. Nair, J.K. Tien and R.C. Bates, *Scripta Metallurgica*, Vol. 17, (1983) pp. 639- 641.
39. S.V. Nair and J.K. Tien, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12A, (1985) pp. 2333-2340.
40. S.V. Nair, *Fracture Mechanics: Microstructure and Micromechanisms*, Eds. S.V. Nair, J.K. Tien, R.C. Bates and O. Buck, ASM International, Materials Park, OH. (1990) pp. 169-199.
41. C.D. Beachem, *Metallurgical Transactions*, Vol. 3, (1972) pp. 437-451.
42. W.W. Gerberich and A.G. Wrigth, *Environmental Degradation of Engineering Materials in Hydrogen*, Eds. M.R. Louthan, R.P. McNitt and R.D. Sisson, VPI Press, Blacksburg, VA, (1981) pp. 183-205.
43. F. Gutierrez-Solana, A. Valiente, J.González and J.M. Varona, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 27A, Feb. (1996) pp. 291-304.

## CAPITULO 6

### CORROSION BAJO ESFUERZO EN SOLDADURAS

#### 6.1 INTRODUCCION

El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en sulfuro de hidrógeno (ACBE-H<sub>2</sub>S) es un fenómeno ampliamente conocido el cual frecuentemente produce la falla de tuberías de transporte de hidrocarburos y de otras instalaciones de la industria petrolera. En general, este modo de degradación ha sido atribuido a la producción de hidrógeno naciente a medida que el H<sub>2</sub>S reacciona con la superficie del acero para formar películas de FeS. Aparentemente, el hidrógeno producido es incapaz de recombinarse efectivamente en H<sub>2</sub> gaseoso y tiende a difundir hacia regiones de altos esfuerzos internos de naturaleza tensil [1]. En instalaciones de campos petroleros relativamente grandes, se espera que componentes estructurales sometidos a procesos de soldadura entren en contacto con medios amargos (H<sub>2</sub>S). Es importante el monitoreo del comportamiento de juntas soldadas bajo condiciones de medios ácidos con el objetivo de incorporar los comportamientos a los diseños de nuevas estructuras.

En los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) expuestos a medios de gases amargos, el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (ACBE) ocurre por la combinación de una microestructura susceptible y la presencia de esfuerzos internos y externos [2]. Más aún, en tuberías libres de esfuerzos ocurre una versión alternativa de fallas en la presencia de sulfuro de hidrógeno llamada agrietamiento inducido por hidrógeno (AIH) [3,4].

Con el objetivo de reducir el potencial agrietamiento inducido por el medio ambiente, la NACE (National Association of Corrosion Engineers) ha desarrollado una serie de lineamientos tales como las normas TM0177-90 [5] y MR0175-92 [5] para asegurar un rendimiento óptimo en medios de hidrocarburos ácidos. En particular, estas normas establecen como limitantes en aceros de baja aleación una máxima resistencia a la cedencia de 690 MPa [3] o en todo caso durezas menores de 22 HRC [5].

La relativa susceptibilidad de los aceros HSLA es fuertemente influenciada por el tratamiento térmico [6,7], también como de los elementos de aleación y elementos residuales [8,9]. En particular, la presencia de inclusiones no metálicas; segregaciones a las fronteras de grano, precipitados y bandas duras producidas durante la laminación controlada parecen afectar la susceptibilidad de los aceros [10]. Las estructuras martensíticas desarrolladas por el templeado del acero aparentemente son las más susceptibles al ACBE. Sin embargo, el temple ha

demostrado ser benéfico para el acero con bajos contenidos de carbono (menos del 0.1% en peso), mientras que el revenido tiende a mejorar la susceptibilidad al ACBE [11]. Es de esperarse que la susceptibilidad al ACBE de los aceros HSLA sea modificada fuertemente en las regiones soldadas donde pueden estar presente fases metaestables, segregaciones y esfuerzos residuales [12]. De acuerdo con esto, se ha encontrado que:

- (a) El  $H_2S$  incrementa la susceptibilidad a valores altos de dureza y resistencia a la cedencia de secciones soldadas [7].
- (b) Los esfuerzos residuales promueven el agrietamiento en regiones soldadas expuestas a medios amargos, y
- (c) Los electrodos de soldadura con más del 1% de níquel deben ser evitados para minimizar la susceptibilidad al ACBE de secciones soldadas.

Entonces, los tratamientos de precalentamiento y post-calentamiento de una soldadura deben ser usados para disminuir los esfuerzos residuales, así como, la dureza de las regiones soldadas. Muchos trabajos publicados sobre el efecto de la soldadura han sido confinados en formas de agrietamientos inducidos por hidrógeno o por ACBE [13]. El trabajo de Fraser y Metzbowler [13], indica que el desarrollo de grietas en regiones soldadas es fuertemente influenciado por las microestructuras resultantes de la soldadura, induciendo defectos y esfuerzos residuales. Por lo que es necesario trabajar más en este campo para establecer el comportamiento de nuevos grados de tuberías soldadas sometidas a medios conteniendo  $H_2S$ . Particularmente, la resistencia de regiones críticas tales como el metal de aporte de la soldadura y las zonas afectadas por el calor requieren una evaluación más detallada.

En resumen, hay un creciente interés por estudios más detallados sobre los mecanismos activos como una función del medio ácido, estados de esfuerzos y microestructuras [6,11]. En aceros de relativamente baja resistencia, los mecanismos responsables del agrietamiento inducido por hidrógeno aún no están bien definidos. R.N. Parkins [8], ha sugerido que un mínimo de 0.025 % de carbono es suficiente para inducir agrietamiento en estos aceros. Más aún, bajo estas condiciones la velocidad de propagación de la grieta puede ser controlada por disolución preferencial de las fronteras de grano y repetidos eventos de rompimiento de película [9]. Alternativamente, durante el ACBE, la grieta principal frecuentemente se propaga por eventos sucesivos relacionados a la unión de microgrietas enfrente de la punta de grieta [14]. En este caso, no todas las grietas son capaces de alcanzar o exceder el tamaño crítico para mantener un crecimiento estable [9]. De acuerdo con este, el crecimiento de grietas parece estar limitado por la relativa facilidad con la cual se produce la nucleación, crecimiento y coalescencia de

microgrietas enfrente de la punta de la grieta principal. En el caso de soldadura, M.I. Onsoien et. al. [10], encontraron que la resistencia de placas soldadas puede ser incrementada por lentos enfriamientos después de la soldadura. Aparentemente, aplicando bajas velocidades de enfriamiento promueven la formación de ferritas aciculares. Bajo estas condiciones, los esfuerzos umbrales para el ACBE se incrementan significativamente hasta valores de 60-70% del límite de fluencia [10]. En este capítulo se analiza el comportamiento en condiciones de corrosión bajo tensión de la soldadura y las regiones adyacentes (zonas afectadas térmicamente) resultantes de la unión de dos placas de acero API-X80.

## 6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron placas de acero microaleado para tubería grado API X-80, bajo el estándar API 5XL. La Tabla 6.1 presenta la composición química del acero y el material de aporte del electrodo. La soldadura del acero se realizó de acuerdo con el estándar API-1141, mediante la técnica de arco eléctrico manual en la dirección perpendicular a la laminación utilizando un diseño de junta sencillo en (V) a 60°, como se muestra en la Figura 6.1. Antes de la soldadura los electrodos fueron recocidos a 430°C durante una hora, las placas de acero fueron precalentadas en un horno eléctrico a 200°C durante una hora. El primer paso de soldadura se realizó a una velocidad de 10 mm/s con una corriente de 175 A en corriente directa polaridad invertida, los pasos de relleno siguientes se realizaron a una velocidad de 7 mm/s con una corriente de 175 A, mientras que los pasos finales se realizaron a 4 mm/s y 150 A.

Tabla 6.1. Composición de la placa de acero API-X80 y del metal de aporte de la soldadura (% en peso), en ambos casos el contenido de Hierro corresponde al balance.

| Material     | C    | Si   | Mn   | P    | S    | Al   | Ni   | Cr   | Mo   | V   | W    | Nb   | Cu   | Ti   |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| X-80         | 0.13 | 0.20 | 1.52 | .009 | .009 | .028 | 0.21 | 0.11 | 0.05 | 0.1 | .005 | .038 | .025 | .005 |
| Metal Aporte | 0.38 | 0.20 | 0.60 | -    | -    | -    | -    | 0.60 | -    | -   | -    | -    | -    | -    |

La soldadura manual por arco tiene ventajas sobre otras técnicas de unión, incluyendo calidad en gran escala y bajo costo. Este proceso de soldadura es uno de los más usados en la unión de aceros estructurales para diversas aplicaciones ingenieriles, tales como recipientes a presión,

tanques de almacenamiento, tuberías de gas, estructuras de plataformas y plantas de poder. P. Sundaram et. al. [4'], encontró que la soldadura manual por arco eléctrico puede tener una influencia significativa sobre la tenacidad de fractura tal que puede incrementar esta en las zonas afectadas por el calor como en la zona del metal de aporte.

(a)

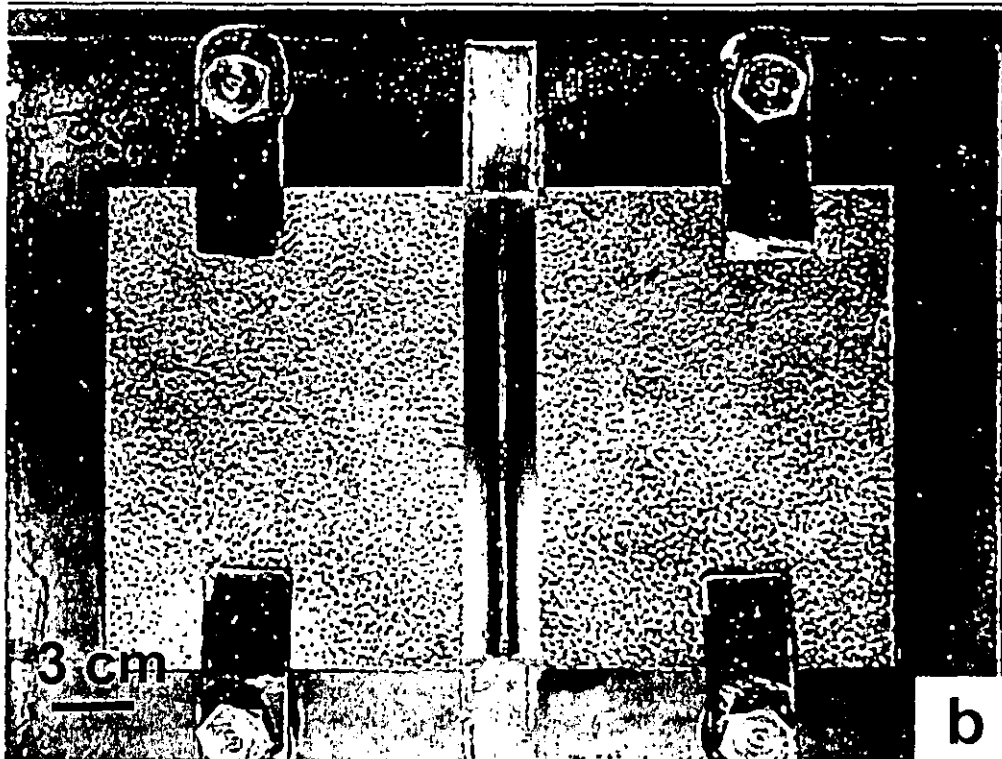
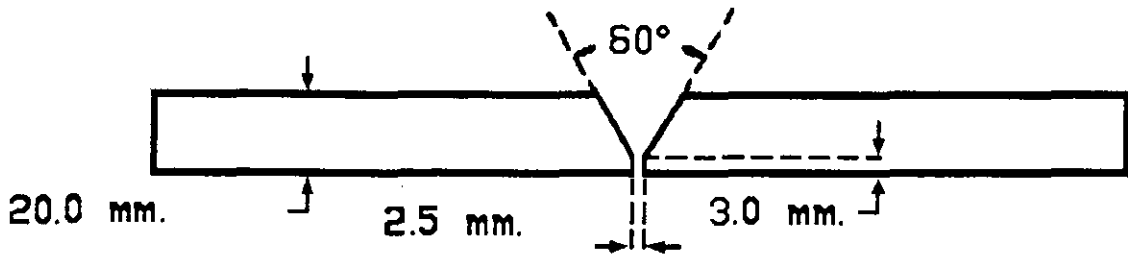


Figura 6.1 a) Diseño de la junta sencilla en V a 60° donde se realizó la soldadura. b) Arreglo de las placas de acero antes de la soldadura.

Después de la soldadura, la placa fue recocida a 400°C durante 1 hora y enfriada en aire estático de acuerdo con las recomendaciones de soldadura API-1104. De esta placa se cortaron secciones transversales de la placa soldada las cuales fueron preparadas para el análisis metalográfico y para el estudio de las propiedades mecánicas obteniendo los perfiles de micro





lavada y descargada, esta misma muestra se cargaba nuevamente a la intensidad de esfuerzos de prueba para medir la razón de crecimiento. Este procedimiento descarta el efecto producido por la zona de refusión generada durante el muescado. El crecimiento de la grieta fue monitoreado sistemáticamente cada 12 horas, la muestra era retirada del reactor, se lavaba con acetona y se secaba con aire caliente. La grieta se midió utilizando un microscopio óptico Olympus PMG-3, tomando como referencia el micrómetro del equipo. Una vez que la grieta se arrestaba las muestras eran cortadas longitudinalmente preparando las caras central y exterior, para analizar metalográficamente el comportamiento de las grietas en ambas regiones. Los productos de corrosión fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido equipado con sistema de microanálisis de rayos-X dispersados. Finalmente, de la mitad restante se extrajeron muestras de la punta de la grieta para el estudio realizado por microscopía electrónica de transmisión, los especímenes fueron adelgazados utilizando bombardeo de iones de argón inclinando las muestras 8°.

## 6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.3.1 Comportamiento Mecánico.

La Figura 6.3.a presenta la macrografía de las placas soldadas, donde se observan las diferentes regiones producidas por el proceso de soldadura, 1) el metal base (MB), 2) la zona afectada por el calor (ZAC) y 3) el metal de aporte (MA). La zona afectada por el calor alcanza aproximadamente los 2 mm. Los perfiles de dureza encontrados a lo largo de la sección transversal de las placas soldadas se presentan en la Figura 6.3.b. La máxima dureza fue encontrada en la zona afectada por el calor correspondiente a la región de fundido de la soldadura, alcanzando valores hasta de 300 Kg/mm<sup>2</sup>. La dureza en esta región decrece hasta valores de 270 Kg/mm<sup>2</sup>, en la región cercana a los últimos pasos de relleno de soldadura. La menor dureza encontrada en el metal de aporte puede atribuirse al relevado de esfuerzos inducido por el sucesivo calentamiento de cada paso de relleno de soldadura. En la Tabla 6.2 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las grietas producidas. En la muestra S2 se observó la formación de una pequeña grieta en la cara correspondiente a la microestructura del metal base, el cual tiene las menores propiedades mecánicas. La muestra S1 cargada al 50% del límite de fluencia no mostró agrietamiento en ninguna de las microestructuras expuestas. Sin embargo, la muestra S3 cargada al 95% del límite de cedencia presentó agrietamiento en todas las microestructuras expuestas, aunque las longitudes del agrietamiento fueron diferentes para cada una de estas.

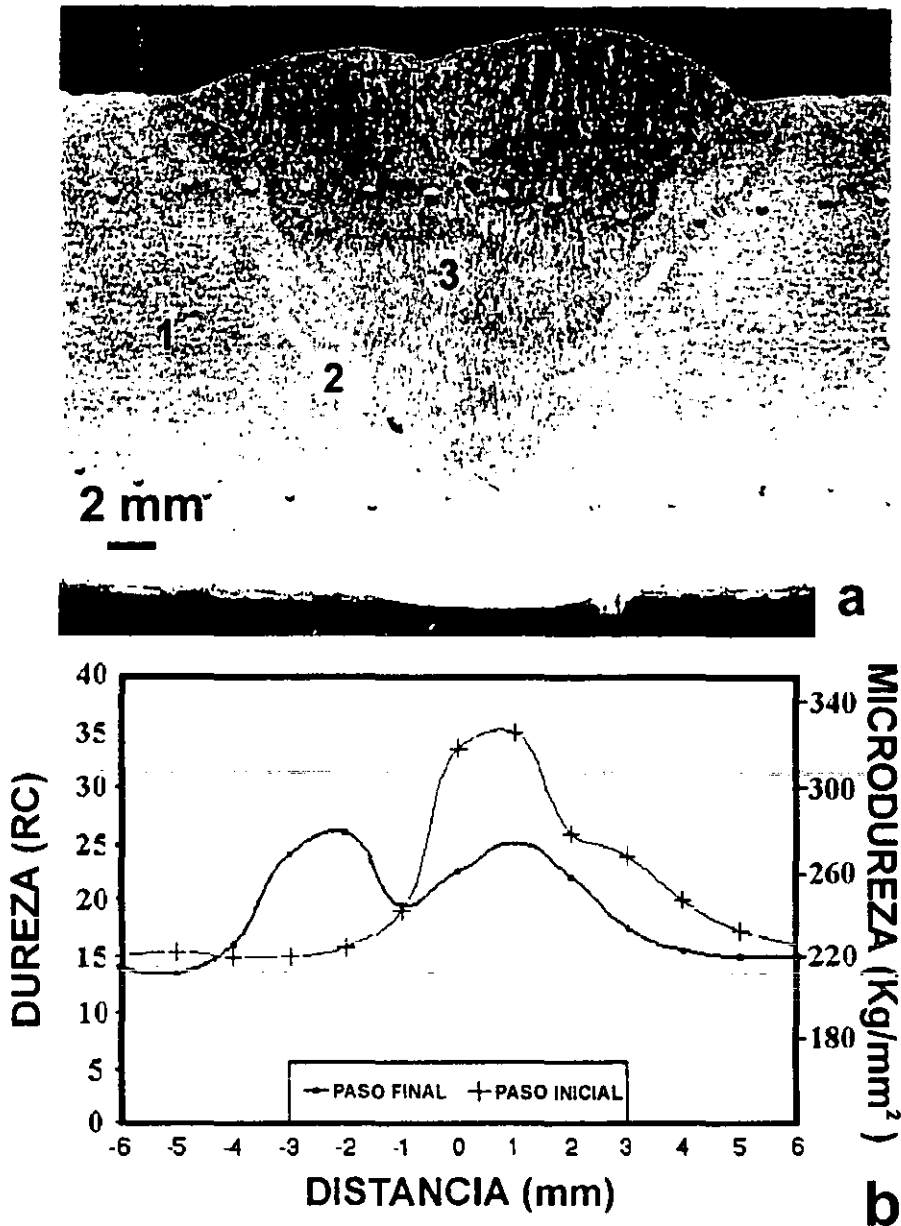


Figura 6.3 (a) Macrografía de la sección transversal a la soldadura de las placas, (b) Perfiles de dureza de las regiones de fondeo y relleno final de la soldadura.

La norma NACE TM-0177-90, establece que cuando la grieta presenta una diferencia mayor al 5% entre las caras laterales y el centro la prueba no debe ser usada para determinar el factor de intensificación de esfuerzos umbral. Por lo tanto no es valido calcular las  $K_{ISCC}$  de cada microestructura debido a su diferente comportamiento. Sin embargo, los resultados emanados del estudio resultan importantes en la medida que permiten establecer cual región de la soldadura presenta una mayor susceptibilidad al agrietamiento. El tiempo de prueba experimenta la variación más apreciable, llegando al arresto de la grieta en la muestra S3 en tan solo 24 horas,

la fuerte influencia del esfuerzo aplicado se hace presente, aún cuando en todos los casos el esfuerzo aplicado fue menor al límite de fluencia.

Tabla 6.2. Resultados experimentales obtenidos de las muestras expuestas al medio ácido.

|                | $K_I$ inicial<br>(MPa*m <sup>1/2</sup> ) | $A_{arresto}$ en metal<br>base<br>(mm) | $a_{arresto}$ en<br>ZAC<br>(mm) | $a_{arresto}$ en metal<br>de aporte<br>(mm) | Tiempo de<br>Prueba<br>(hrs) |
|----------------|--|--|---------------------------------|---|------------------------------|
| S <sub>1</sub> | 26.7                                     | -                                      | -                               | -   | 720                          |
| S <sub>2</sub> | 40.3                                     | 1.044                                  | -                               | -   | 336                          |
| S <sub>3</sub> | 52.4                                     | 2.622                                  | 0.829                           | 4.195                                       | 24                           |

### 6.3.2 Microestructura.

El estudio metalográfico revela que la fuerte diferencia en la susceptibilidad se centra en el tipo de microestructura presente en cada región. La Figura 6.4.a presenta una vista general de las tres diferentes microestructuras generadas por el proceso de soldadura. Tal que el metal base sufre un calentamiento iniciando una recristalización incipiente en la interfase de la ZAC, la cual se presenta en la Figura 6.4.b. Se observa el reordenamiento de los granos alargados, tendiendo a la formación de una estructura equiaxial, con tamaños de grano mezclados y la formación de precipitados en las fronteras de grano. Sin embargo, la zona afectada por el calor expuesta a una mayor temperatura muestra la formación de ferrita acicular con una ligera formación de precipitados en las fronteras de placas ferríticas y la presencia de incipientes regiones de perlita como se observa en la Figura 6.4.c, en la región de la interfase con el metal fundido la estructura muestra un crecimiento del grano. La zona de refusión del metal de aporte se presenta en la Figura 6.4.d. La estructura es característica de una solidificación hasta cierto punto lenta, ya que se observa la formación de granos columnares de tamaño considerable, con una incipiente formación de subgranos producida por la formación de precipitados y la segregación.

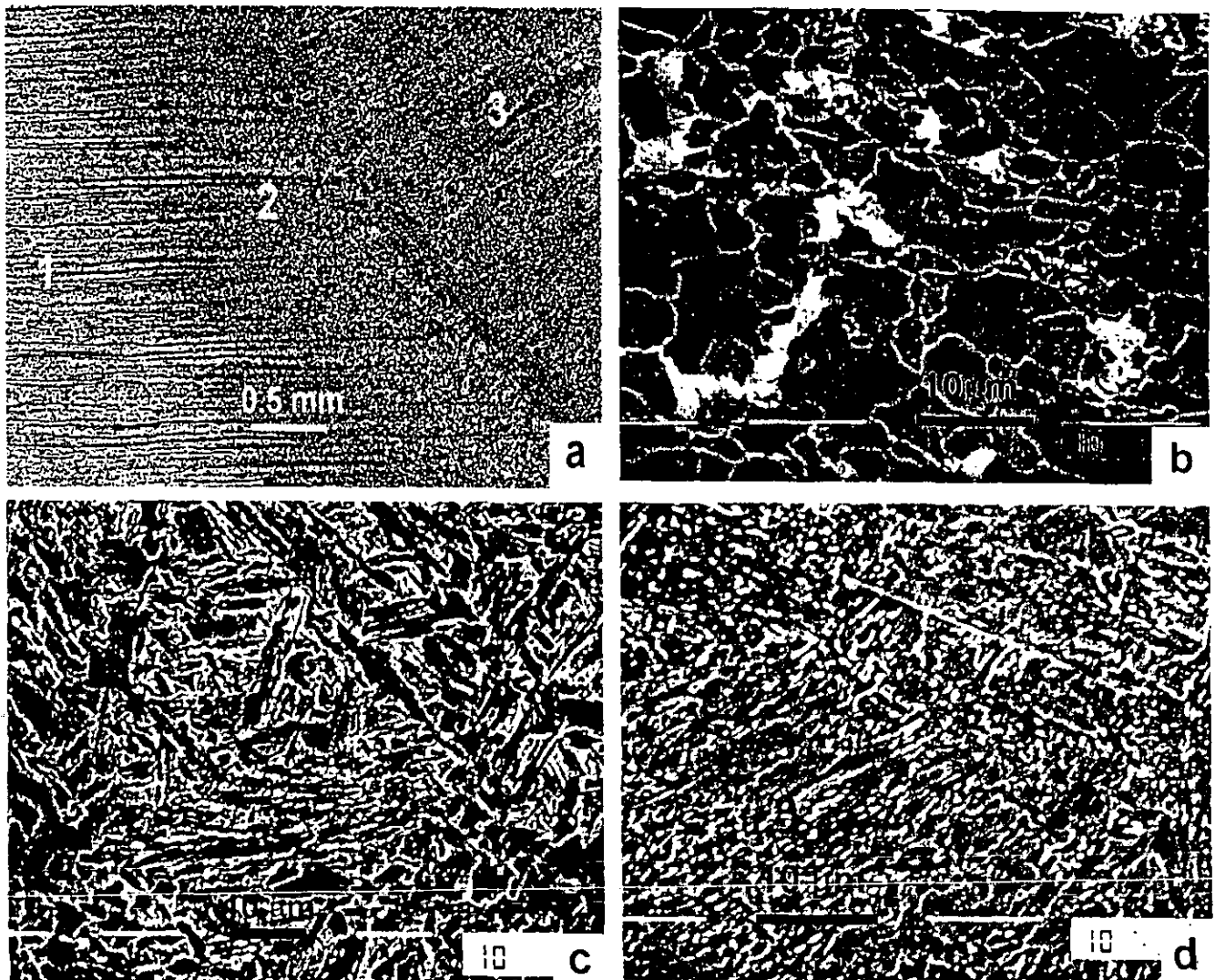


Figura 6.4. a) Vista general de la microestructura en los alrededores de la soldadura. b) Detalle de la estructura encontrada en el metal base. c) Detalle de la microestructura en la zona afectada por el calor y d) Cavidades y subgranos formados en la soldadura.

La muestra S2 cargada al 75% del límite de fluencia ( $40.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ), presentó agrietamiento solo en la estructura correspondiente al metal base como se observa en la Figura 6.5.a. La grieta crece alrededor de 1 mm total, de forma discontinua sobre la superficie analizada. Sin embargo, la grieta principal sin considerar las grietas y cavidades encontradas enfrente de esta presenta un tamaño menor, aunque para fines prácticos la longitud total fue medida hasta donde no se observan grietas ni cavidades de tamaños considerables. La prueba se detuvo cuando esta grieta no presentó cambios significativos durante más de 72 horas. La región correspondiente a la zona afectada por el calor presentó pequeñas formaciones de grietas asociadas más a la disolución

galvánica que al proceso mismo de crecimiento, en los puntos marcados en la Figura 6.5.b. En la estructura del metal de aporte este tipo de muescas se reduce aún más, apareciendo solo una de estas mostrando un parecido más cercano a un bulbo de disolución, como se observa en la Figura 6.5.c.

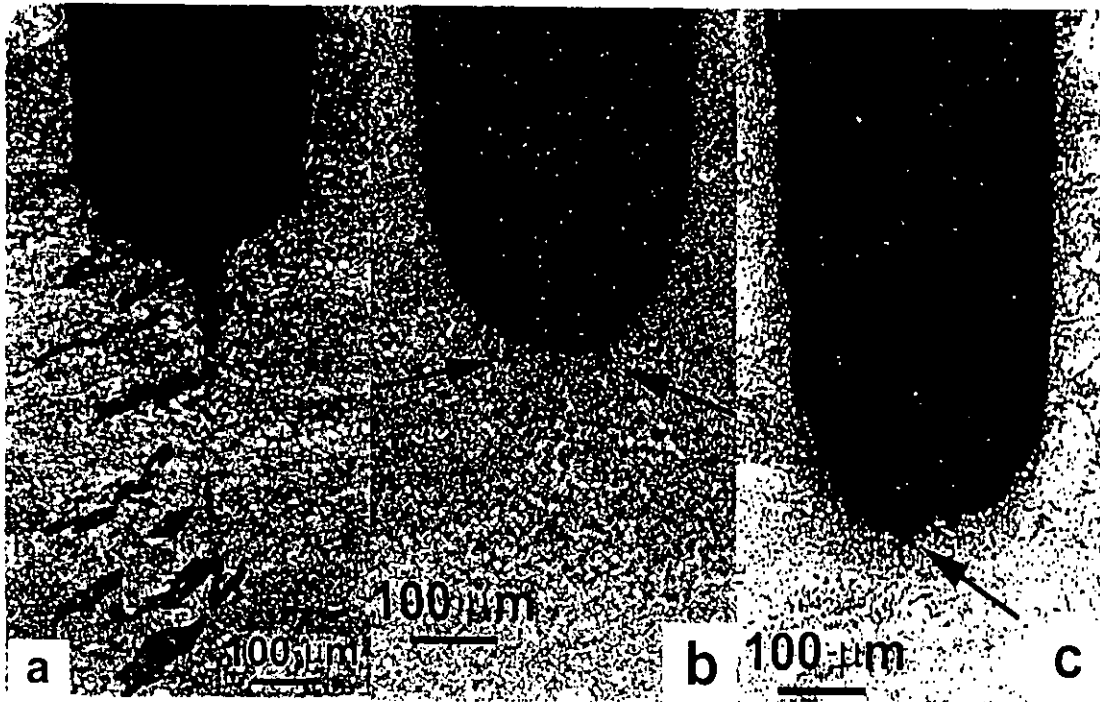


Figura 6.5. a) Grieta desarrollada en la muestra S2 en el metal base, b) Muecas producidas en la zona afectada por el calor y c) disolución encontrada en la zona del metal de aporte.

El microanálisis desarrollado en los productos de corrosión dentro de las cavidades encontradas en la muestra S2 se presentan en la Figura 6.6, los productos están compuestos principalmente por sulfuros de manganeso, por lo que es altamente probable que estos provenga del proceso de fabricación y no que hayan sido producidos por el medio al cual estuvo expuesta la muestra, debido a su coincidencia con la orientación de la laminación. La observación detallada de la punta de la grieta demuestra que la grieta crece por la unión de cavidades formadas en las fronteras de grano y en los alrededores de precipitados, en la Figura 6.7 se presenta la micrografía obtenida de la punta de grieta producida en el metal base. Se observa la formación de gran cantidad de cavidades alineadas con la dirección de propagación de la grieta.

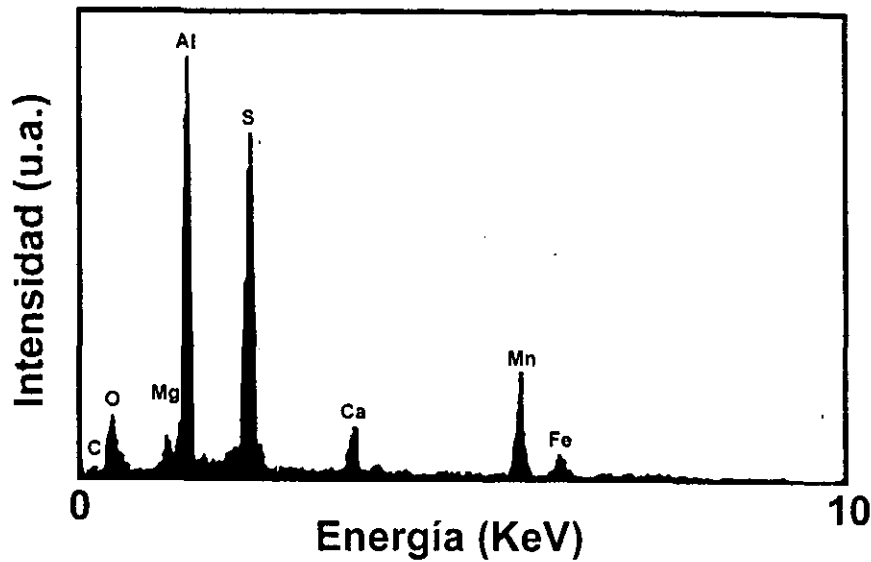


Figura 6.6. Patrón de EDX obtenido en las grietas cruzadas encontradas en la muestra S2.

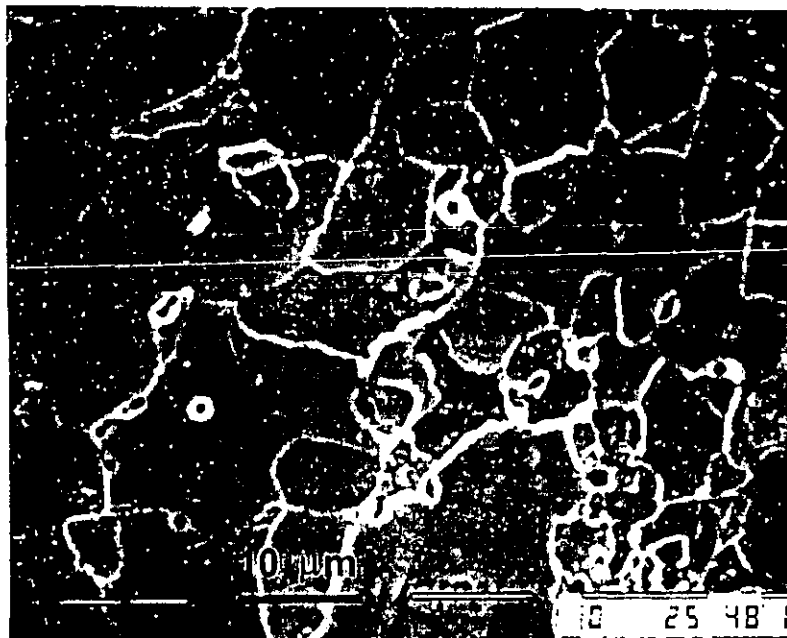


Figura 6.7. Detalle de las cavidades formadas en las fronteras de grano enfrente de la punta de la grieta en la muestra S2.

El agrietamiento producido en la muestra S3 (cargada a una intensidad de esfuerzos de 52.4 MPa·m<sup>1/2</sup>) se presenta en la Figura 6.8, en a) se muestra una grieta generada en la microestructura del metal base, en b) se observa el agrietamiento en la zona afectada por el calor y en c) se aprecia la propagación de la grieta en la soldadura (metal de aporte). La grieta el metal

base muestra un crecimiento preferencial a lo largo de las regiones ferríticas, cambiando de dirección cuando cruza regiones de perlita. Este patrón de crecimiento ha sido relacionado a la combinación de esfuerzos internos y una microestructura susceptible [2]. En cuanto al agrietamiento encontrado en la zona afectada por el calor que se presenta en la Figura 6.8.b, puede observarse que aún cuando la grieta se inicia en la ZAC, el crecimiento de esta se mueve hacia la región del metal base, debido a que el metal base presenta una menor resistencia a la propagación de la grieta que la estructura de la ZAC donde se observa una refinación de los granos. La estructura de la ZAC esta compuesta principalmente por ferrita acicular. La mayor resistencia al agrietamiento mostrada por esta microestructura es debida al menor tamaño de grano y la precipitación de carburos. De acuerdo con Onsoien et.al. [7], el incremento en la resistencia de juntas soldadas es producido por una disminución en la velocidad de enfriamiento al término de la soldadura, la cual promueve la formación de la ferrita acicular.

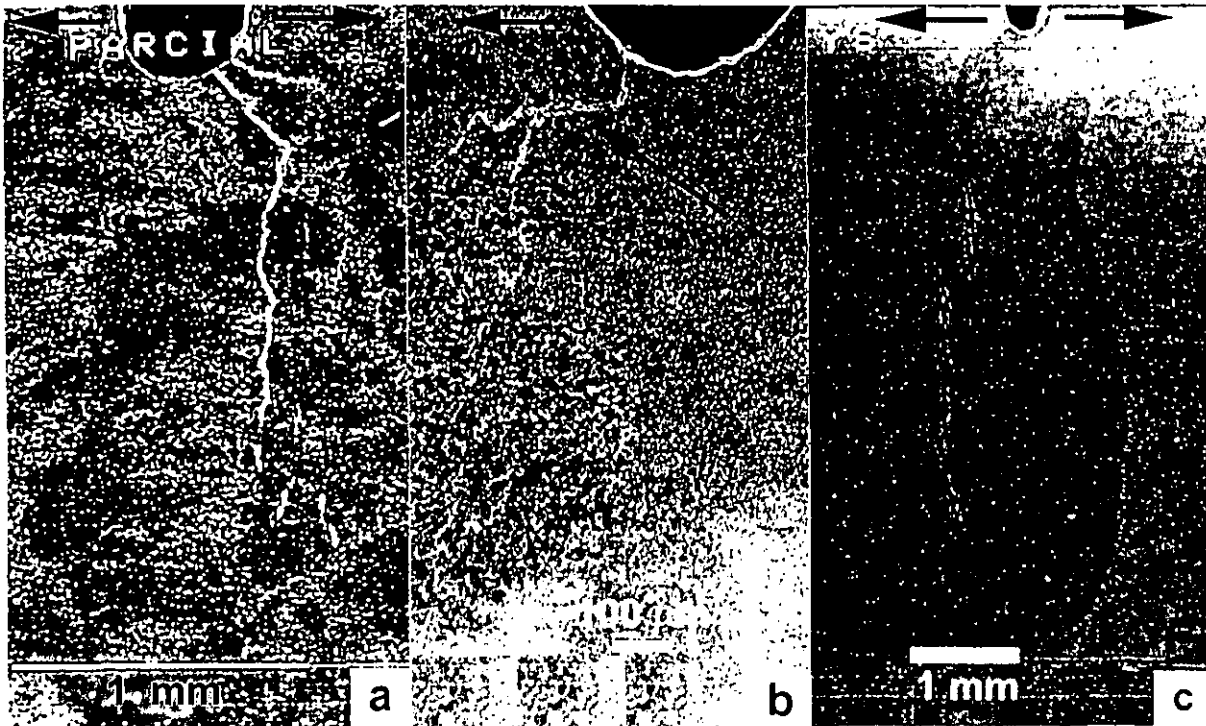


Figura 6.8. Agrietamiento producido en la muestra S3, cargada al 95% del límite de fluencia. a) Patrón de crecimiento observado en el metal base, a) Agrietamiento encontrado en la zona afectada por el calor y c) Grieta producida en la soldadura.

El agrietamiento encontrado en el metal de aporte de la soldadura presenta la mayor longitud total, el patrón de crecimiento escalonado se observa en la Figura 6.8.c, los cambios de dirección



pueden ser inducidos por la segregación en las fronteras de granos columnares. La razón de crecimiento de la grieta en esta microestructura es mayor, presenta ramificaciones hacia la punta de la grieta principal. Esta región presenta la mayor susceptibilidad al agrietamiento, debido principalmente a la alta dureza registrada en el metal de aporte (entre 25 y 35 Rockwell C), que se relaciona con una mayor resistencia al límite de fluencia. Sin embargo, a esta limitante se suma el efecto detrimento de la microestructura que presenta una gran cantidad de precipitados y segregaciones en las fronteras de grano.

El estudio detallado por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de las puntas de las grietas producidas en cada una de las microestructuras demuestra la presencia de microgrietas y cavidades de diversos tamaños en las fronteras de grano en la punta de la grieta del metal base (Figura 6.9.a). Estas discontinuidades son relacionadas con las fases secundarias presentes como: inclusiones de óxidos y precipitados de carburos. Cálculos realizados por Sofronis y McMeeking [17], han encontrado que la acumulación de hidrógeno se espera que ocurra y sea el mecanismo dominante por la alta densidad de trampas generadas en los alrededores de la punta de la grieta. La generación de trampas por la deformación plástica se asocia a la interacción del hidrógeno con las dislocaciones en el campo de deformación elástica [17-19]. En aceros de baja resistencia, el hidrógeno incrementa su movilidad cuando existe flujo plástico promoviendo la formación de inestabilidades plásticas localizadas y deformaciones de corte [20,21]. La intersección de bandas de deslizamiento con carburos produce grandes incompatibilidades de esfuerzos, lo cual genera la activación de múltiples sistemas de deslizamiento, nucleación y crecimiento de cavidades llegando hasta inducir el agrietamiento por clivaje.

La Figura 6.9.b presenta la microestructura enfrente de la punta de la grieta en la zona afectada por el calor, las desviaciones observadas en la macrografía se deben a un patrón de propagación mezclado corriendo por regiones de ferrita, el crecimiento de la grieta presenta ramificaciones alternas y cambia de dirección cuando encuentra regiones de granos pequeños. La microestructura de la ZAC sufre un fuerte relevado de esfuerzos durante cada paso de relleno de la soldadura, por lo que el patrón de crecimiento tiene que desplazarse hacia regiones de estructuras con mayor concentración de esfuerzos como el metal base y las regiones de interfase con este que presentan una incipiente recrystalización. Sin embargo, el metal de aporte de la soldadura presenta un patrón de propagación completamente intergranular con ramificaciones, se observa la formación de grietas y cavidades en las fronteras de grano las cuales son resultado de la segregación de solutos a estos sitios proporcionando los patrones débiles necesarios para

el fácil crecimiento de la grieta (Figura 6.9.c). En esta estructura también aparecen pequeñas cavidades producidas por el atrapamiento de gases durante el proceso de soldadura, por lo que la razón de crecimiento observada en esta microestructura es mayor a cualquiera de las otras estructuras posibles. Aunque, a esfuerzos menores (75% del límite de fluencia) puede resultar menos susceptible debido sus mejores propiedades mecánicas.

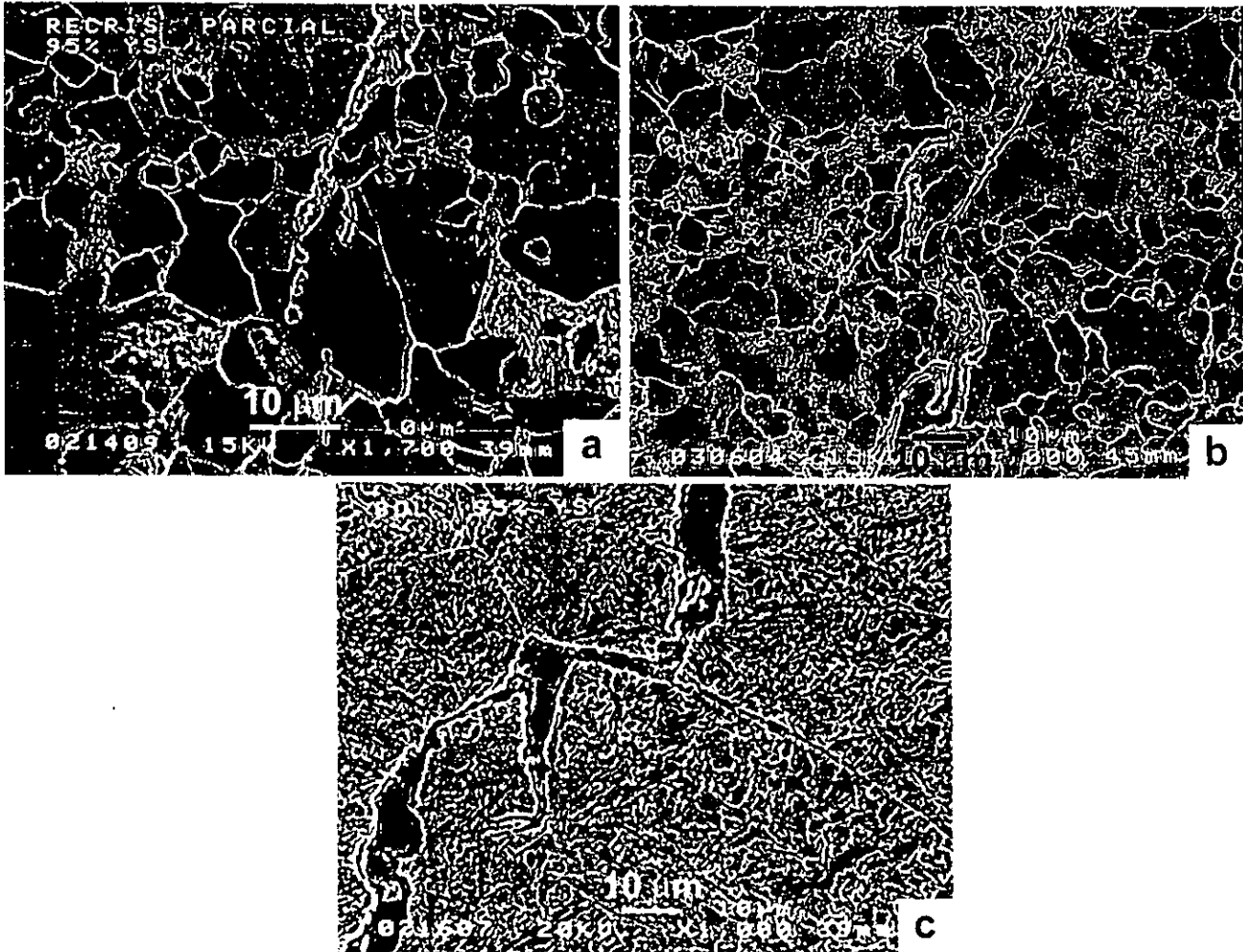


Figura 6.9. a) punta de grieta en el metal base, b) punta de grieta en la interfase ZAC-MB y c) patrón de crecimiento intergranular en el metal de aporte.

La segregación de impurezas en las fronteras de grano presenta un efecto sinérgico cuando está presente el hidrógeno, lo cual produce grietas intergranulares de naturaleza frágil, las grietas observadas se propagan entonces a lo largo de las fronteras de grano austeníticas [21].

En la Figura 6.10, 6.11 y 6.12 se presentan los microanálisis realizados en la base y la punta de las grietas observadas en cada microestructura, demostrando que en todos los casos la punta

de la grieta no detecta la presencia de azufre. Este hecho demuestra que no existe interacción de la punta de la grieta con el medio acuoso, lo cual indica que el hidrógeno generado de la reacción de disolución del hierro en la zona de interacción superficie de fractura/medio acuoso se acumula en la zona cercana a la punta de la grieta difundiendo el hidrógeno atómico hacia el interior de la matriz por una interacción gas/sólido.

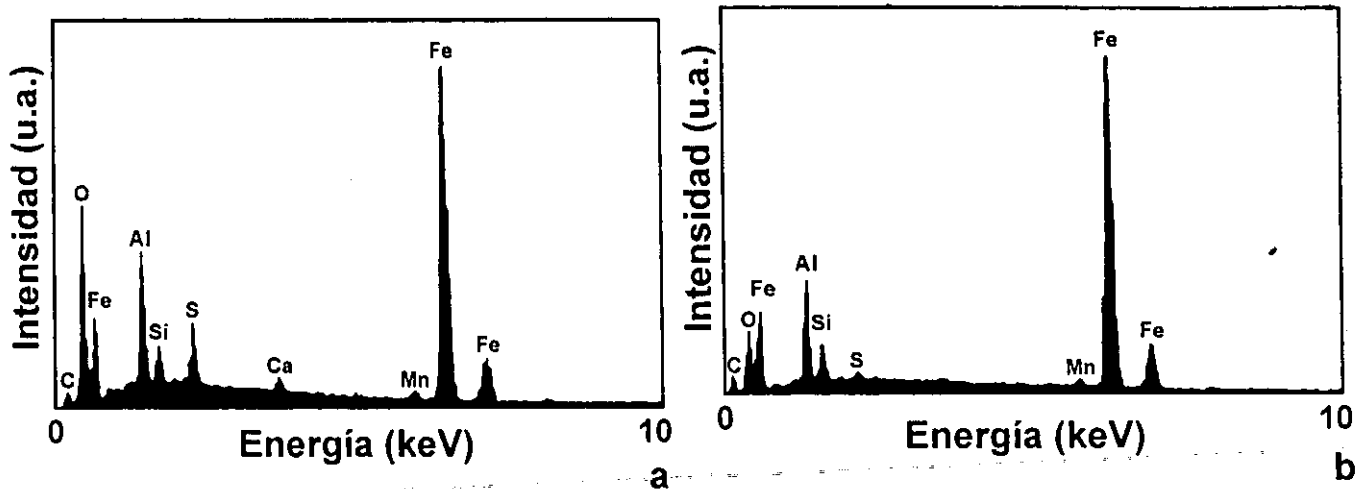


Figura 6.10. Microanálisis realizados en los productos al interior de la grieta en el metal base de la muestra S3. a) Patrón de EDX al inicio de la grieta en el metal base, b) Patrón de EDX en la punta de la grieta del metal base.

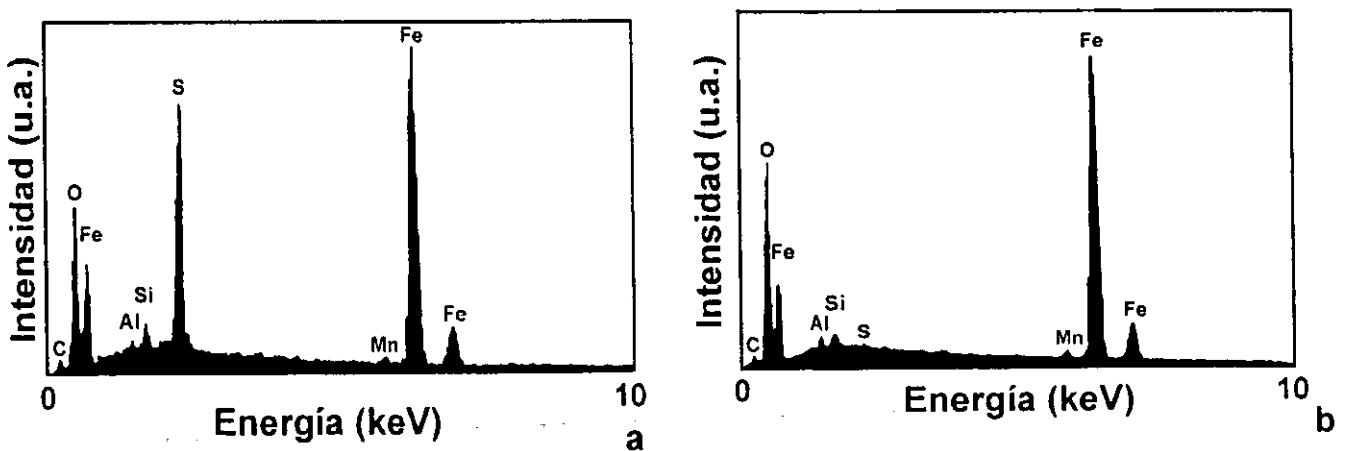


Figura 6.11. Microanálisis realizados en los productos al interior de la grieta en la zona afectada por el calor de la muestra S3. a) Patrón de EDX al inicio de la grieta, b) Patrón de EDX en la punta de la grieta.

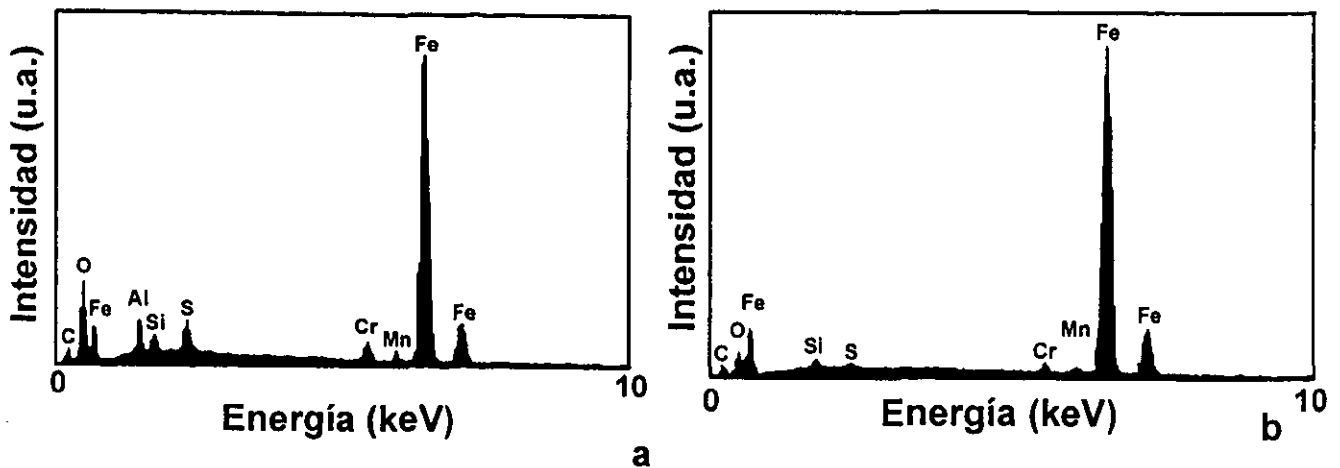


Figura 6.12. Microanálisis realizados en los productos al interior de la grieta en el metal de aporte de la soldadura en la muestra S3. a) Patrón de EDX al inicio de la grieta, b) Patrón de EDX en la punta de la grieta.

El crecimiento de las grietas puede relacionarse a la relativa dificultad que tienen las microgrietas para alcanzar a la grieta principal a una KI dada. Solo aquellas que se unen a la punta mantendrán activo el proceso de crecimiento. El ACBE en las microestructuras de la zona afectada por el calor y el material de aporte es de naturaleza frágil, pero contiene segmentos característicos de propagación dúctil. En todas las regiones, las cavidades tienden a aparecer entre regiones de carburos cercanas. De acuerdo con J.P. Hirth e I.M. Bernstein [20,21], este patrón es favorable para el agrietamiento por coalescencia, en particular si los carburos están alineados a lo largo de la máxima deformación normal. Bajo estas condiciones se favorece el desarrollo de incompatibilidades de naturaleza tensil en la periferia de los carburos. Como consecuencia de estas se activa sistemas cruzados de deslizamiento que favorecen la nucleación de cavidades en los alrededores de estos precipitados. En la Figura 6.13 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de zonas enfrente de la grieta principal, a) líneas de deslizamiento comprimiéndose en los alrededores de un precipitado y b) líneas cruzadas de deslizamiento. En este sentido el hidrógeno actúa de una manera análoga a la presión hidrostática generada en la punta de la grieta siendo estas acumulaciones de deformación plástica las que favorecen el anclaje del hidrógeno formando cavidades en estos puntos. J.F. Knott [22] propone que adicionalmente el hidrógeno facilita la emisión de dislocaciones desde la punta de la grieta produciendo estas deformaciones localizadas.



Figura 6.13. a) Incompatibilidades tensiles en los alrededores de un precipitado, b) líneas cruzadas de deslizamiento correspondientes a los sistemas (110) y (321) [23].

A.H. Cottrell [24], sugiere que una dislocación moviéndose sobre un plano de deslizamiento (110), favorece la formación de una grieta del tamaño de un espacio reticular. De tal forma que el modelo de decohesión propuesto por W.W. Gerberich y T.J. Foecke [25], donde el hidrógeno juega un papel preponderante no solo en la generación de cavidades sino en la acumulación y movimiento de dislocaciones que producen un fuerte incremento en la deformación plástica localizada.

## 6.5 CONCLUSIONES

- La resistencia a medios ácidos de juntas soldadas es fuertemente afectada por el procedimiento mismo de soldadura y el tipo y calidad de electrodos utilizados (fundentes y metal de aporte).
- En nuestro caso el metal de aporte presentó la mayor susceptibilidad al agrietamiento, con una mayor velocidad de propagación.
- La zona afectada por el calor presenta la menor susceptibilidad debido a la formación de ferrita acicular y a la refinación del tamaño de grano que produce una mayor densidad de barreras que dificultan el crecimiento de la grieta.
- En la estructura del metal base el hidrógeno promueve la propagación de la grieta mediante dos mecanismos: (a) acumulación y formación de cavidades en precipitados e inclusiones y (b) Incremento de la movilidad de las dislocaciones facilitando su apilamiento.
- El atrapamiento de gases durante la soldadura incrementa la susceptibilidad del metal de aporte promoviendo la formación de cavidades antes que la muestra sea expuesta al medio y al esfuerzo.

## 6.5 BIBLIOGRAFÍA

1. H.K. Birnbaum "Mechanisms of hydrogen-related fracture of metals". In "Environment-induced cracking of metals." Conf. Proc, Ed's. R.P. Gangloff and M.B. Ives, NACE, Houston, TX, (1990) pp. 21-29.
2. Y. Nakai, H. Kurahashi, T. Emi and O. Haida. *ISIJ Transactions*, Vol. 19, No. 7 (1979), 401-410
3. R.S. Tresseder, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys." Ed's. R.W. Staehle, J. Hochman, R.D. McCrigh, and J.E. Slater. NACE, (1977) 147-161.
4. H. Margot-Marette, G. Bardou, and J.C. Carbonier, *Corrosion Science*, Vol. 27, No. 10/11 (1987), 1009-1026.
5. NACE 1992 Book of Standards, Vol. 2. "Test methods and material requirements". Eds. H. Buist, E. Feldhusen and B. Fatseas. Pub. National Association of Corrosion Engineers, Houston TX, USA, 1992.
6. C. Christensen, *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 10/11 (1987), 1137-1144.
7. M.I. Onsoien, O.M. Akelsen, O. Grong and P.E. Kvaale, *Welding Journal*, Vol. 69, No. 1, January (1990), p. 45-51.
8. R.N. Parkins, "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking." In Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen (Houston, TX, NACE 1969), p. 361.
9. R.N. Parkins, "Mechanisms of SCC," *Corrosion*, Ed. L.L. Shreir (London, Newnes-Butterworth, 1970).
10. R.N. Parkins, "Localized corrosion and crack initiation". *Mat. Sci. and Eng.*, A103, (1988) pp. 143-156.
11. J.M. Sykes, "Composition, microstructure, and stress corrosion cracking". *Jour. of Min. Met. and Mat.* Vol. 45, No.9 (1993), 31-35.
12. G. Spanos, R.W. Fonda, R.A. Vandermeer, and A. Matuszeski. *Met. and Mat. Trans. A*. Vol. 26A, December (1995) pp. 3277-3293.
13. F.W. Fraser and E.A. Metzbower, *Welding Journal*, Vol. 61, No. 4 (1982), p.112-s
14. H.F. Lopez, *Met. and Mat. Trans. A*, Vol. 27A, November (1996), pp. 3601-3611
15. S.R. Novak and S.T. Rolfe, *Jour. Mat.* Vol. 4 (1969), p. 701.
16. W.F. Deans and C.E. Richards, *Jour. Test. Eval.*, Vol. 7 (1979), p.147.
17. P. Sofronis and R.M. McMeeking, *Jour. Mech. Phys. Solids*, Vol. 36, (1988), p. 357-381
18. J.P. Hirth, "Hydrogen Effects on Material Behavior." Conf. Proc, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) p. 677-684.
19. H.K. Birnbaum "Mechanisms of hydrogen related fracture of metals". In "Hydrogen Effects on Material Behavior." Conf. Proc, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) p. 639-660.
20. S. Raghavachary, A.R. Rosenfield and J.P. Hirth, *Metall. Trans. A*. Vol. 21A, (1990) p.2539-2545. .
21. I.M. Bernstein and M.Dollar, "Hydrogen Effects on Material Behavior." Conf. Proc, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) pp. 703-715.
22. J.F. Knott, "Hydrogen Effects on Material Behavior." Conf. Proc, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) p. 661-675.
23. P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals", R.E. Krieger Publishing CO. Huntington, New York 1977.
24. A.H. Cottrell, *Transactions AIME*, Vol. 212, (1958) p.196.
25. W.W. Gerberich and T.J. Foecke, "Hydrogen Effects on Material Behavior." Conf. Proc, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) pp. 687-702.

## CAPITULO 7

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES GENERALES

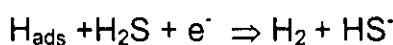
#### 7.1 MEDIO AMBIENTE

La iniciación de las grietas en la dirección transversal a la laminación presenta una mayor resistencia que la dirección longitudinal, correspondiendo a los mayores tiempos de prueba. Esta mayor resistencia corresponde con las menores velocidades de propagación en la misma dirección transversal, se esperaba este resultado a partir del comportamiento anisotrópico de las propiedades mecánicas. Un factor que favorece este resultado es la existencia de más trayectorias de difusión en la dirección longitudinal. Sin embargo, Margot-Marette et. al. [1] han encontrado que muestras tomadas de secciones transversales son frecuentemente más sensibles al ACBE en pruebas de carga constante que las tomadas en la sección longitudinal. Una intensidad de esfuerzos de  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{(1/2)}$  corresponde a un valor cercano al límite de fluencia, aproximadamente 0.95% del YS, sumando los esfuerzos aparentemente producidos por la formación de los productos de corrosión, resulta hasta cierto punto fácil rebasar este esfuerzo generando un efecto de endurecimiento por deformación lo cual queda de manifiesto en los valores altos de la intensidad de esfuerzos umbral.

La comparación de las velocidades de propagación obtenidas de un medio a otro tiene mayor relevancia. Sin embargo, en ambas direcciones la solución NACE produce una velocidad mayor, hasta de un orden de magnitud. Aún cuando la solución NACE presenta una mayor velocidad de corrosión la diferencia entre estas no supondría un incremento tan grande en la propagación. Debe existir un efecto combinado entre los cloruros y sulfuros. Así los productos de corrosión formados en el interior de la grieta y la posibilidad de acumulación de hidrógeno en la región de la punta donde no existe humectación, producen un mayor esfuerzo de expansión. Durante la exposición del acero a un medio de gas amargo, el hidrógeno atómico se genera sobre la superficie del metal debido a la reacción de reducción del  $\text{H}_2\text{S}$  [2]. La generación de hidrógeno depende del medio ambiente y las condiciones de la superficie del material mientras que la difusión del hidrógeno es afectada por la densidad de dislocaciones, la microestructura del material y el estado de esfuerzos [3]. A medida que se incrementan la velocidad de corrosión o la reducción del hidrógeno, más hidrógeno se genera y el gradiente para la difusión también se incrementa. La adsorción del hidrógeno y la consecuente absorción se incrementa cuando la superficie está libre de productos de corrosión o películas [3]. En la solución ácida, el proceso de adsorción ocurre debido a la



reducción del  $H^+$  [4]. La reacción de evolución de hidrógeno sobre hierro y acero en soluciones acuosas ácidas y alcalinas, ocurre como resultado del mecanismo de descarga acoplado a la desorción electroquímica [4]. La siguiente reacción describe la secuencia del proceso en la solución NACE [5].



El proceso de absorción puede entonces expresarse como:



Donde el paso determinante es la velocidad con la que ocurre la reacción en una dirección u otra, tal que  $H_{ads}$  es el hidrógeno atómico adsorbido sobre la superficie electroquímica y  $H_{abs}$  es el hidrógeno atómico absorbido en el acero. Huang y Shaw [3] encontraron que el trabajado en frío de un acero 1020, produce además de un incremento en la energía interna almacenada, la formación de escalones debidos a deslizamientos por deformación sobre la superficie, los cuales modifican la distribución de la energía en la superficie. Estos deslizamientos por deformación sobre la superficie son sitios energéticamente favorables para la adsorción del hidrógeno. Scully y Moran [6], han encontrado que una amplia capa de hidrógeno se genera sobre la superficie del metal desnudo bajo condiciones de cargado a velocidades lentas de deformación. Observándose un incremento en la densidad de dislocaciones desde  $1 \cdot 10^8$  hasta  $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  debido a un fuerte trabajado en frío, el significativo incremento en el hidrógeno atrapado se debe a la interacción con las dislocaciones [7]. El incremento en la concentración de iones hidrógeno es la principal variable que promueve la reducción del hidrógeno. Esta es probablemente la razón por la cual el medio de la solución NACE causa una fragilización más severa. La cantidad de hidrógeno que penetra en el metal a través de la grieta puede ser asunto de debate, aunque R.N. Parkins [8], ha demostrado que a potenciales suficientemente bajos (ceranos a la línea de estabilidad del Fe), donde la disolución es casi inexistente el hidrógeno puede causar cuasi-clivaje.

Se observan múltiples micro-grietas que emergen de la grieta principal, estas han sido observadas anteriormente por Swann y Pickering [9], quien los llamó canales de disolución. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por microanálisis ya que estos canales corresponden con las disoluciones observadas en regiones donde no aparecía oxígeno. Este hecho se confirma con los resultados electroquímicos donde se encontró que el sistema metal-solución nunca alcanza la pasivación, por lo que dadas las condiciones una larga exposición del metal a la solución debe producir una fuerte disolución. Sin embargo, la región

de la punta de la grieta donde el microanálisis no detectó la presencia de azufre, presenta una fractura de tipo cuasi-frágil.

En algunas zonas se observa clivaje, como producto de un comportamiento frágil. Las investigaciones de R.N. Parkins [8], han demostrado que la fractura de tipo cuasi-clivaje se asocia principalmente al hidrógeno. La cantidad de hidrógeno producido aumenta cuando el potencial de corrosión se desplaza hacia la línea de la reacción  $\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Inclusive se observan pequeñas cavidades en las fronteras de grano, relacionadas con la evolución de hidrógeno. La superficie de fractura encontrada en la región de la muestra que al término de la prueba permaneció unida (sección sin agrietar) presenta una fractura completamente dúctil. Aunque la fractura es totalmente dúctil, en la región cercana a la punta de la grieta se encontraron pequeñas cavidades hacia las fronteras de grano. De acuerdo con F. Ebrahimi y H.K. Seo [10], estas cavidades son relacionadas con la iniciación de un agrietamiento dúctil. Esto indica que la grieta se inicia de una forma dúctil muy localizada, con la formación de microcavidades en fronteras de grano y precipitados; para después propagarse cuasi-frágil. Este cambio es asociado con el efecto del hidrógeno sobre la subestructura de dislocaciones y la consecuente acumulación de deformación plástica [11].

Se espera que la formación de una película de sulfuro de hierro proteja la superficie de la grieta del ataque generalizado por corrosión, de acuerdo con la reacción [12]:



Esta reacción puede ser cinéticamente inhibida si se forma una película de óxido [12], bajo estas condiciones el hidrógeno atómico no estará disponible para penetrar en la muestra y no habrá fragilización en la aleación. Esta es la causa por la cual en las pruebas en fase vapor no se observó agrietamiento en las muestras, además de que la temperatura incrementa la movilidad de las dislocaciones evitando el apilamiento y por consecuencia el endurecimiento. Sin embargo, en las pruebas realizadas a temperatura ambiente de acuerdo a la evidencia mostrada, el rompimiento de la película pasiva de óxido incrementa la corrosión, generando una mayor cantidad de hidrógeno disponible para fragilizar el acero, el cual promueve el agrietamiento. A temperatura ambiente la saturación con gas de la solución acuosa alcanza aproximadamente 3000 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  [13]. Bajo estas condiciones y para valores de pH entre 3-4, se ha encontrado un comportamiento satisfactorio para un gran número de aleaciones resistentes al agrietamiento, cuyos límites son tener una dureza menor a 22 Rockwell C [14]. Aleaciones con mayor resistencia han sido empleadas en soluciones con menores niveles de  $\text{H}_2\text{S}$ , sin embargo, el ACBE no necesariamente es eliminado porque este es fuertemente

influenciado por el pH de la solución y puede presentarse a presiones parciales de H<sub>2</sub>S tan bajas como 0.001 bar [15]. A medida que las reacciones de corrosión se llevan a cabo, la cantidad de peso perdido por unidad de área ( $\Delta W/A$ ) como sulfuro de hierro puede ser relacionada al tiempo de exposición por medio de una ecuación del tipo ( $(\Delta W/A) \propto t^n$ ) [16]. Más aún, la permeación de hidrógeno ( $C_H$ ) puede ser relacionada linealmente a la velocidad de corrosión por medio de la ecuación [17,18]:

$$C_H \propto [d(\Delta W/A) / dt]^{1/2}$$

De acuerdo con nuestros resultados la menor velocidad de corrosión obtenida en la muestra L-T deberá llevar a una mayor cantidad generada de hidrógeno produciendo un agrietamiento del tipo inducido por hidrógeno.

## 7.2 ESFUERZO APLICADO

Las grietas producidas en el sentido transversal, en general muestran la tendencia a desviarse hacia el sentido de laminación, presentando un patrón de crecimiento escalonado transgranular. La grieta cambia de dirección cuando cruza regiones ferríticas, siguiendo el sentido de las líneas de deformación producidas por la laminación. A bajos esfuerzos (35, 40 y 45 MPa\*m<sup>1/2</sup>), las grietas tienden a despuntarse cuando entran a las regiones ferríticas. El despunte de la grieta indica la generación de un campo de deformación plástica al frente de la punta en las zonas de mayor tenacidad, la bifurcación de la punta concuerda con las propuestas de apilamiento de dislocaciones en la dirección de la máxima tensión de corte (aproximadamente 45°). Sin embargo, solo se observaron cavidades en las muestras cargadas a 45 y 50 MPa\*m<sup>1/2</sup>, esto se debe al efecto combinado de la deformación en los alrededores de las fronteras de grano y fases secundarias junto con la acumulación de hidrógeno en regiones de alta energía. En la muestra L-T cargada a 50 MPa\*m<sup>1/2</sup>, se observó que la punta de la grieta al acercarse al esfuerzo de arresto crece de un modo mezclado intertransgranular; mediante la unión de cavidades. De acuerdo con H. Yin et. al. [19], aplicando el modelo de inestabilidad de ligamentos en tensión. El esfuerzo inicial se aplica para establecer una relación entre la tenacidad de fractura  $K_{IC}$ , en deformación plana de un material y su exponente  $n$ , del endurecimiento por deformación.

$$K_{IC} = nE \sqrt{2\pi d_T}$$

Esta relación se cumple, cuando:

- a) La deformación en la zona plástica de la punta de la grieta esta limitada por los alrededores elásticos del material y puede ser calculada por las ecuaciones del campo elástico, tal que:

$$[\varepsilon_{yy}(x,0) = K/E(2\pi r)^{1/2}];$$

- b) El material cumple con la ley de potencias del endurecimiento por deformación;

$$(\sigma = k\varepsilon^n),$$

- c) El inicio de la inestabilidad de fractura en deformación plana ( $K=K_{IC}$ ), corresponde con el inicio de inestabilidad de tensión local de las secciones unidas en la zona de proceso enfrente de la punta de la grieta, o cuando la deformación local alcanza la deformación crítica de fractura.

La adsorción del hidrógeno en estas regiones disminuye la resistencia de las uniones interatómicas favoreciendo el crecimiento de la grieta a través de estas. La presencia de microgrietas corriendo a lo largo de regiones de carburos y a lo largo de interfases con segundas fases, claramente sugiere que en estas intercaras el crecimiento de grieta es fuertemente influenciado por cuasi- clivaje localizado.

La nucleación de grietas frágiles en obstáculos como partículas o fronteras de grano está bien documentado en la literatura [20,21]. En particular, las expresiones del tipo Hall-Petch han sido usadas para estimar la magnitud del incremento localizado del esfuerzo debido al apilamiento de dislocaciones en intercaras fragilizadas.

En general, el esfuerzo puede ser descrito por una expresión del tipo:

$$[\sigma^* \propto (\tau/\lambda)],$$

donde  $\tau$  es la resistencia de las interfases modificada por la presencia del hidrógeno y  $\lambda$  es la distancia crítica desde la punta de la grieta dentro de la zona plástica. Nair y Tien [22] encontraron que, esta aproximación proporciona respuestas satisfactorias a la fragilización por hidrógeno durante el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo de un acero 4340 precargado con hidrógeno. En su trabajo asumen que las grietas nuclean en las débiles intercaras de las partículas. Localizadas a una distancia  $\lambda$ , donde se alcanza el máximo esfuerzo de fluencia para fractura. Entonces, los datos experimentales de la  $K_{ISCC}$  pueden ser explicados satisfactoriamente asumiendo valores de  $\lambda$  desde 0.7 hasta 5.0  $\mu\text{m}$  (tomando en cuenta carburos, inclusiones o espaciamentos laminares que pueden controlar la fractura inducida por hidrógeno).

En este trabajo, la susceptibilidad de las muestras L-T se manifiesta por una numerosa formación de cavidades en la zona de deformación plástica enfrente de la punta de la grieta.

Aparentemente, las condiciones para la iniciación de grietas frágiles y la decohesión de las interfases se favorecen casi a cualquier esfuerzo aplicado. Sin embargo, realizar un intento de obtener una distribución estadística de las cavidades quedaba fuera de contexto debido al intenso programa de trabajo, siendo una buena opción para continuar la investigación en el campo. Las cavidades encontradas enfrente de la punta de la grieta en muchos casos cumplen con las distancias predichas por Nair y Tien [22]. Experimentalmente, la observación de microgrietas arrestadas y despuntadas frecuentemente asociadas con el desarrollo de microcavidades, sugiere que este no es un patrón de fractura energéticamente favorable. Entonces, la propagación de las grietas seguirá las trayectorias débiles ya sea de: carburos frágiles ó interfases de partículas cuya resistencia ha sido modificada por el hidrógeno. Además, las microgrietas que continúan creciendo se unen a otras probablemente por ruptura de ligamentos mediante el incremento localizado de esfuerzos en la punta de la grieta (deformación plástica). Alternadamente la grieta sigue patrones irregulares involucrando interfases, ya sea de carburos fracturados o fronteras de grano.

En general, la grieta principal crece repentinamente, cuando las microgrietas o grietas orientadas favorablemente alcanzan a la grieta principal. Entonces, las velocidades de crecimiento mostradas pueden ser relacionadas directamente con la relativa dificultad que tienen las microgrietas para alcanzar la grieta principal a una determinada  $K_{Iap}$ , por lo que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en esta orientación será de naturaleza frágil, con segmentos característicos de fracturas dúctiles. De tal modo, que la menor velocidad de crecimiento de las grietas observada en la dirección perpendicular a la laminación se relaciona directamente con un patrón de propagación más tortuoso.

### 7.3 MICROESTRUCTURA

El modelo propuesto por D. Bhattacharjee and J.F. Knott [23], del apilamiento de dislocaciones que favorecen la nucleación de cavidades en partículas de carburos, concuerda con los resultados obtenidos para la muestra de llegada evaluada en la dirección longitudinal a la laminación. Aún cuando este modelo fue propuesto para el agrietamiento en un modo mezclado I/II de carga, puede ser usado en adición a la acumulación de hidrógeno, para explicar el gran número de pequeñas cavidades encontradas enfrente de la grieta principal, teniendo muchas de ellas dos o tres granos de longitud. El sulfuro incrementa la solubilidad localizada del hidrógeno atómico, haciendo que esta especie sea menos peligrosa que el hidrógeno molecular. Sin embargo, los elementos que forman fuertes enlaces químicos con el

hidrógeno generalmente reducen la solubilidad de este en el hierro. En estado líquido la adición de carbono y silicio al acero disminuye fuertemente la cantidad de hidrógeno disuelto, dado que estos elementos quedan enlazados con este, entonces se incrementa la actividad termodinámica del hidrógeno disminuyendo su solubilidad. Ya que los resultados mencionados fueron obtenidos en estado líquido, uno puede esperar que en estado sólido, la actividad del hidrógeno decaiga reduciendo la velocidad de las reacciones, produciendo una mayor acumulación de este en los alrededores de las fases secundarias (precipitados e inclusiones), incrementando localmente la presión hidrostática que sumada al esfuerzo aplicado produce el agrietamiento del acero.

Los modelos existentes para explicar el proceso del ACBE están normalmente orientados a establecer las condiciones críticas dependientes de la concentración de hidrógeno para el caso de decohesión [24-29], o para establecer parámetros relacionados al esfuerzo [30-34], los cuales tienen que alcanzar un valor crítico en el máximo punto de esfuerzos [30,35], a una distancia localizada desde la punta de la grieta con respecto a una discontinuidad microestructural [31-33]. Condiciones tales que cuando se satisfacen, la grieta crece por corrosión bajo esfuerzo. Las condiciones críticas son generalmente formuladas en el contexto de la mecánica de la fractura y son criterios locales para la iniciación de la fractura bajo la presencia del hidrógeno.

El crecimiento de grietas debido al ACBE, puede ser pensado como un proceso condicionado por la microestructura y la distribución del hidrógeno. El cual ocurre en la región enfrente de la punta de la grieta, si la deformación a una distancia "L" en particular alcanza un valor crítico  $\epsilon_H$ . Dependiendo de la presencia de hidrógeno producto de las reacciones del medio agresivo y la superficie de fractura expuesta a este, resulta en una reducción localizada de la ductilidad [33,36]. Entonces nuclea una microgrieta en esta posición, que crece inestablemente en los alrededores de la zona afectada por el hidrógeno y finalmente se arresta como una consecuencia de la desaparición de las condiciones de propagación a una distancia X de la punta de la grieta inicial.

#### **7.4 SOLDADURAS**

El agrietamiento producido en la muestra soldada (cargada a una intensidad de esfuerzos de  $52.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) demuestra el efecto de la microestructura sobre la resistencia al ACBE. La grieta en el metal base muestra un crecimiento preferencial a lo largo de las regiones ferríticas, cambiando de dirección cuando cruza regiones de perlita. Este patrón de

crecimiento ha sido relacionado a la combinación de esfuerzos internos y una microestructura susceptible [37]. El agrietamiento encontrado en la zona afectada por el calor, aún cuando la grieta se inicia en la ZAC, el crecimiento de esta se mueve hacia la región del metal base, debido a que el metal base presenta una menor resistencia a la propagación de la grieta que la estructura de la ZAC donde se observa una refinación de los granos. La estructura de la ZAC esta compuesta principalmente por ferrita acicular. La mayor resistencia al agrietamiento mostrada por esta microestructura es debida al menor tamaño de grano y la precipitación de carburos. De acuerdo con Onsoien et.al. [38], el incremento en la resistencia de juntas soldadas es producido por una disminución en la velocidad de enfriamiento al término de la soldadura, la cual promueve la formación de la ferrita acicular.

El agrietamiento encontrado en el metal de aporte de la soldadura presenta la mayor longitud total, muestra un patrón de crecimiento escalonado, los cambios de dirección pueden ser inducidos por la segregación en las fronteras de granos columnares. La razón de crecimiento de la grieta en esta microestructura es mayor, presenta ramificaciones hacia la punta de la grieta principal. Esta región presenta la mayor susceptibilidad al agrietamiento, debido principalmente a la alta dureza registrada en el metal de aporte (entre 25 y 35 Rockwell C), que se relaciona con una mayor resistencia al límite de fluencia. Sin embargo, a esta limitante se suma el efecto detrimento de la microestructura que presenta una gran cantidad de precipitados y segregaciones en las fronteras de grano.

El estudio detallado por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de las puntas de las grietas producidas en cada una de las microestructuras demuestra la presencia de microgrietas y cavidades de diversos tamaños en las fronteras de grano en la punta de la grieta del metal base. Estas discontinuidades son relacionadas con las fases secundarias presentes como: inclusiones de óxidos y precipitados de carburos. Cálculos realizados por Sofronis y McMeeking [39], han encontrado que la acumulación de hidrógeno se espera que ocurra y sea el mecanismo dominante por la alta densidad de trampas generadas en los alrededores de la punta de la grieta. La generación de trampas por la deformación plástica se asocia a la interacción del hidrógeno con las dislocaciones en el campo de deformación elástica [39-41]. En aceros de baja resistencia, el hidrógeno incrementa su movilidad cuando existe flujo plástico promoviendo la formación de inestabilidades plásticas localizadas y deformaciones de corte [42,43]. La intersección de bandas de deslizamiento con carburos produce grandes incompatibilidades de esfuerzos, lo cual genera la activación de múltiples

sistemas de deslizamiento, nucleación y crecimiento de cavidades llegando hasta inducir el agrietamiento por clivaje.

La microestructura enfrente de la punta de la grieta en la zona afectada por el calor, presenta desviaciones en la trayectoria debidas a un patrón de propagación mezclado corriendo por regiones de ferrita, el crecimiento de la grieta presenta ramificaciones alternas y cambia de dirección cuando encuentra regiones de granos pequeños. La microestructura de la ZAC sufre un fuerte relevado de esfuerzos durante cada paso de relleno de la soldadura, por lo que el patrón de crecimiento tiene que desplazarse hacia regiones de estructuras con mayor concentración de esfuerzos como el metal base y las regiones de interfase con este que presentan una incipiente recristalización. Sin embargo, el metal de aporte de la soldadura presenta un patrón de propagación completamente intergranular con ramificaciones, se observa la formación de grietas y cavidades en las fronteras de grano las cuales son resultado de la segregación de solutos a estos sitios proporcionando los patrones débiles necesarios para el fácil crecimiento de la grieta. En esta estructura también aparecen pequeñas cavidades producidas por el atrapamiento de gases durante el proceso de soldadura, por lo que la razón de crecimiento observada en esta microestructura es mayor a cualquiera de las otras estructuras posibles. Aunque, a esfuerzos menores (75% del límite de fluencia) puede resultar menos susceptible debido sus mayores propiedades mecánicas.

El crecimiento de las grietas puede relacionarse a la relativa dificultad que tienen las microgrietas para alcanzar a la grieta principal a una  $K_I$  dada. Solo aquellas que se unen a la punta mantendrán activo el proceso de crecimiento. El ACBE en las microestructuras de la zona afectada por el calor y el material de aporte es de naturaleza frágil, pero contiene segmentos característicos de propagación dúctil. En todas las regiones, las cavidades tienden a aparecer entre regiones de carburos cercanas. De acuerdo con J.P. Hirth e I.M. Bernstein [42,43], este patrón es favorable para el agrietamiento por coalescencia, en particular si los carburos están alineados a lo largo de la máxima deformación normal. Bajo estas condiciones se favorece el desarrollo de incompatibilidades de naturaleza tensil en la periferia de los carburos. Como consecuencia de estas se activan sistemas cruzados de deslizamiento que favorecen la nucleación de cavidades en los alrededores de estos precipitados. Las imágenes de transmisión de zonas enfrente de la grieta principal, muestran la deformación plástica. a) líneas de deslizamiento comprimidas en los alrededores de un precipitado y b) líneas cruzadas de deslizamiento. En este sentido el hidrógeno actúa de una manera análoga a la presión hidrostática generada en la punta de la grieta siendo estas acumulaciones de



deformación plástica las que favorecen el anclaje del hidrógeno formando cavidades en estos puntos. J.F. Knott [20] propone que adicionalmente el hidrógeno facilita la emisión de dislocaciones desde la punta de la grieta produciendo estas deformaciones localizadas.

## 7.5 DISCUSIÓN GENERAL

Si bien se han analizado cada uno de los factores que afectan la formación y crecimiento de las grietas, de manera sistemática se ha encontrado que una región de la grieta cercana a la punta, no presenta interacción directa con el medio líquido. Además, el tiempo de exposición se reduce fuertemente con la carga aplicada al igual que la longitud final de la grieta. Estas modificaciones del comportamiento del sistema indican que otro mecanismo además de los propuestos afecta de manera importante el crecimiento de la grieta. A continuación se discute la posibilidad de que un esfuerzo adicional, generado en la región seca en el interior de la grieta sea el causante.

La figura 7.1 presenta las formas más comunes de la punta de la grieta, a) triangular, b) parabólica y c) rectangular: La primera corresponde con el comportamiento característico de grietas creciendo en medios completamente frágiles, como el caso de las muestras templadas que fueron estudiadas. Para esta forma específica de la grieta, la separación de las superficies de fractura es una función del ángulo  $[\theta]$ . Tal que cuando este se aproxima a cero la separación de las superficies de fractura también tiende a ser cero, cumpliendo con el criterio de Griffith.

La forma de una parábola en la punta se asocia a una crecimiento cuasi- frágil, asociado a la formación de bulbos de disolución como los observados en las muestras de llegada evaluadas en el sentido transversal a la laminación. Tal que el espesor de la grieta es una función de la raíz cuadrada de la longitud. Mientras que la forma rectangular se relaciona con la propagación dúctil de la grieta, que presenta el despunte y acumulación de deformación en la punta como el caso observado en las muestras templadas y revenidas.

Si asumimos que al introducir las muestras en las soluciones de prueba se atrapa una burbuja de aire en la punta de la grieta, esta burbuja será comprimida por la presión ejercida por la columna de agua formada encima de ella. Tal que se establece un efecto de capilaridad que impide la salida del gas atrapado. Sin embargo, de acuerdo con la Figura 7.2 las contribuciones a la presión total de cada componente serán funciones de la tensión superficial.

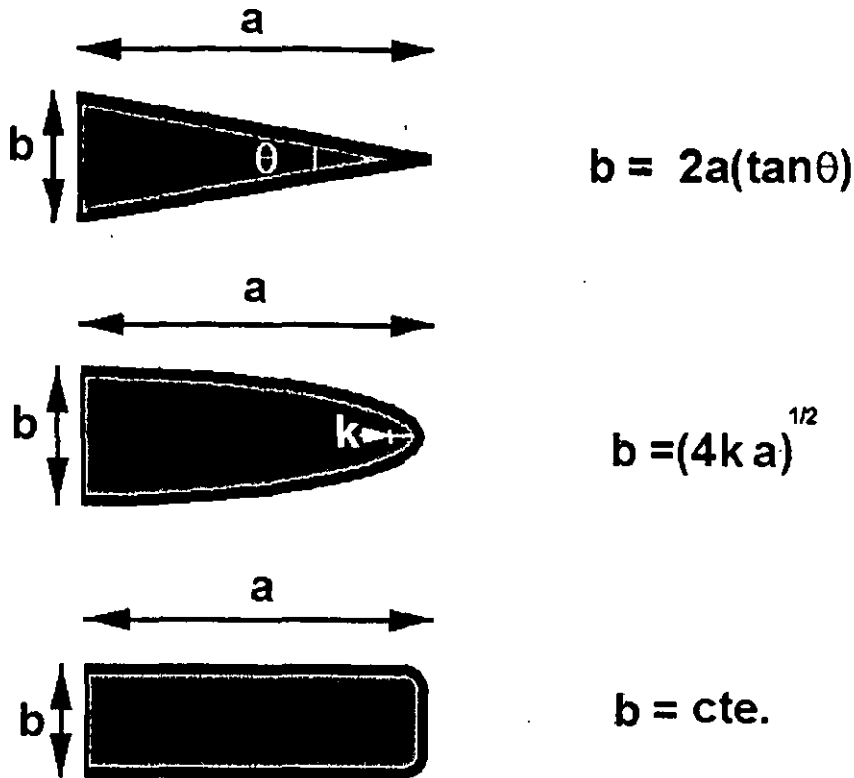


Figura 7.1 Geometría típica de las puntas de grieta y la dependencia del espesor de la grieta.

Donde la presión en el interior de la cavidad es una función de la tensión superficial del agua expresada por la ecuación:

$$P_2 = P_1 - \left( \frac{2\gamma(\cos\beta)}{l(\tan\theta)} \right) + \left( \frac{\gamma'}{x} \right)$$

$P_1$  es la presión atmosférica,  $P_2$  es la presión en el interior de la cavidad,  $\gamma$  es la tensión superficial del agua en el aire,  $\gamma'$  es la tensión superficial del agua sobre el metal,  $\beta$  es el ángulo de humectación,  $\theta$  es el ángulo de separación de la punta de la grieta,  $l$  es la longitud de la cavidad y  $x$  es la separación entre las superficies de fractura. Donde los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación serán despreciables ya que la presión atmosférica y la presión debida a la forma de la interfase líquido-gas son dos ordenes de magnitud menores que el esfuerzo aplicado.

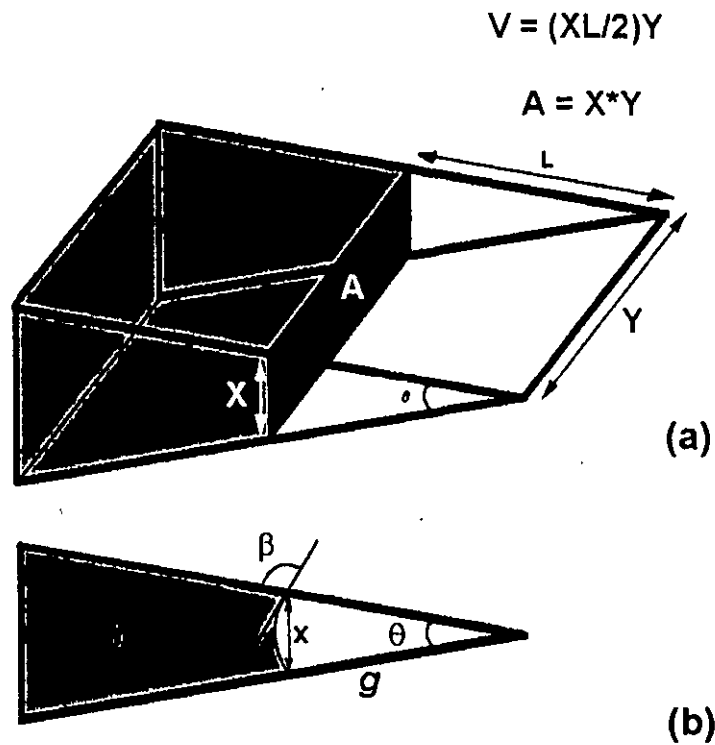
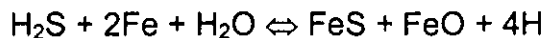


Figura 7.2 Geometría de la cavidad en la punta de la grieta.

Sin embargo, la contribución en la intensificación de los esfuerzos en la punta de la grieta de la tensión superficial del agua sobre la superficie de fractura rugosa del metal, aún cuando fuera seis ordenes de magnitud mayor que la tensión superficial del agua en el aire no resulta significativa (1-2% de incremento). De esta manera, cuando se establece el equilibrio entre el líquido y el gas en el interior de la burbuja la acumulación de hidrógeno en el interior de la cavidad promoverá la difusión de este hacia el acero.

Las caras de la grieta que están en contacto con la solución se corroen de acuerdo con la reacción:



Entonces parte del hidrógeno liberado por la reacción evolucionara hacia el exterior de la solución, ya sea fuera del sistema o hacia la burbuja de la punta. En la interfase del líquido-gas se establece un equilibrio entre la presión parcial del hidrógeno atrapado y la concentración de este en la solución. Adicionalmente al efecto producido por la acumulación de presión en la cavidad seca, el hidrógeno se adsorbe rápidamente en los enlaces de átomos de Fe disminuyendo la energía de cohesión, además de difundir al interior de la matriz se manifiesta en la formación de cavidades enfrente de la punta de la grieta. En el caso de

cavidades en la matriz esta contribución resulta mucho más significativa cuanto más pequeña sea la cavidad formada. De acuerdo con las hipótesis formuladas, el mecanismo propuesto por Hill [45] del debilitamiento de enlaces atómicos y la formación de burbujas de hidrógeno en el interior del acero generando un incremento en el estado de esfuerzos localmente, tal que, el acero presenta disminuye su resistencia al ACBE.

Finalmente después de estudiar las variables que modifican el comportamiento de una grieta en el acero microaleado API-X80, es difícil definir un modelo determinístico que describa con una buena aproximación el efecto de cada una de estas.

## 7.6 CONCLUSIONES

### Medio Ambiente

1. El acero en ninguna de las microestructura, expuestas a la fase vapor de la solución NACE a temperaturas entre 100 y 200° C es susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, en ninguna de las soluciones utilizadas. El acero expuesto a cualquiera de las soluciones a temperatura ambiente nunca presentó pasivación. Todos los potenciales de corrosión medidos están por debajo de la línea de evolución de hidrógeno.

2. Las mayores velocidades de corrosión encontradas en la solución de agua de mar sintética no necesariamente significan que la muestra deba ser susceptible al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo en esta solución, es necesaria la presencia del H<sub>2</sub>S en la solución para catalizar el agrietamiento. Esto es debido a la ausencia del hidrógeno producido de la reacción de descomposición del H<sub>2</sub>S.

3. La presencia de NaCl y H<sub>2</sub>S en la solución NACE, producen un efecto sinérgico sobre la velocidad de corrosión, incrementando la cantidad de hidrógeno disponible para difundir al interior del acero. Aumentando la susceptibilidad de este para agrietarse, produciendo un incremento en la velocidad de propagación de las grietas hasta de un orden de magnitud.

4. La solución NACE sin NaCl produce grietas ramificadas, a una razón de crecimiento menor. Demostrando una menor disponibilidad de hidrógeno, por lo que se incrementa el campo de deformación plástica aumentando la constante umbral  $K_{ISCC}$ .

### Esfuerzo Aplicado

1. El tiempo de incubación de las grietas en la dirección transversal se incrementa considerablemente con relación al sentido longitudinal, para altos esfuerzos iniciales. Sin embargo, cuando el esfuerzo disminuye, las diferencias entre los tiempos de incubación se hacen menores.

2. La velocidad de crecimiento de las grietas en la dirección paralela a la laminación es de casi un orden de magnitud mayor a la observada en la dirección transversal. Debido a la anisotropía de forma de los granos y las propiedades mecánicas, inducida por el proceso de fabricación de la placa.

3. A bajos esfuerzos el patrón de crecimiento de las grietas es intergranular, mientras que a esfuerzos mayores este se convierte en transgranular. Este comportamiento se asocia a la cantidad de hidrógeno disponible, cuando se presenta un esfuerzo alto la deformación plástica se favorece por la presencia del hidrógeno.

4. Las grietas en general se propagan por un mecanismo cuasi-frágil, debido al efecto combinado de la alta deformación plástica y la activación de planos adicionales de deslizamiento. Sin embargo, el agrietamiento a bajos esfuerzos se asocia al debilitamiento de interfases y la acumulación de hidrógeno en estos sitios, el cual forma cavidades. Que unidas con otras mediante procesos de deformación plástica, generan superficies de fractura dúctil.

### **Microestructura**

1. La orientación de la microestructura de llegada del acero produce cambios desde la velocidad de corrosión hasta la velocidad de propagación de las grietas, resultando en un cambio en el patrón de crecimiento de las grietas. La orientación T-L presenta un patrón transgranular, mientras que la L-T se propaga intergranularmente.

2. En la estructura de temple y revenido la grieta tiende a despuntarse creciendo por ramificaciones a lo largo de las fronteras de grano, se favorece este patrón por la gran cantidad de precipitados generados en las fronteras de grano. La propagación de las grietas en la matriz martensítica es a lo largo de las fronteras de placas de martensita. Mientras que, en la microestructura bainítica la grieta se propaga de forma intergranular, a lo largo de las fronteras de grano austeníticas.

3. Las grandes inclusiones de calcio producen grietas del tipo transgranular. En microestructuras con inclusiones que no contienen calcio, el agrietamiento es intergranular. La precipitación coherente de partículas de elementos microaleantes (Niobio) en las muestras de llegada, producen una gran deformación, alrededor de la cual nuclea hidrógeno molecular. Sin embargo, estas grietas se arrestan rápidamente por las fronteras de grano, produciendo una fuerte cantidad de pequeñas grietas, distribuidas enfrente de la grieta principal.

### **Soldaduras**

1. La resistencia a medios ácidos de juntas soldadas es fuertemente afectada por el procedimiento mismo de soldadura. Así como, el tipo y calidad de electrodos utilizados

(fundentes y metal de aporte). En este caso el metal de aporte presentó la mayor susceptibilidad al agrietamiento, con una mayor velocidad de propagación.

2. La zona afectada por el calor presenta la menor susceptibilidad debido a la formación de ferrita acicular y a la refinación del tamaño de grano que produce una mayor densidad de barreras que dificultan el crecimiento de la grieta.

3. En la estructura del metal base el hidrógeno promueve la propagación de la grieta mediante dos mecanismos: (a) acumulación y formación de cavidades en precipitados e inclusiones y (b) Incremento de la movilidad de las dislocaciones facilitando su apilamiento.

4. El atrapamiento de gases durante la soldadura incrementa la susceptibilidad del metal de aporte promoviendo la formación de cavidades antes que la muestra sea expuesta al medio y al esfuerzo.

## 7.7 BIBLIOGRAFIA

1. H.Margot-Marette, G. Bardou and J.C. Charbonier, *Corrosion Science*, Vol. 27, No. 10/11 (1987), pp. 1009-1026.
2. G.I. Ogundele and W.E. White, *Corrosion*, Vol. 42, (1986), p.398.
3. H. Huang and J.W.D. Shaw, *Corrosion Science*, Vol. 42, (1993), pp. 61-78.
4. J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry Vol. 2*, Plenum Press, New York (1973) p. 1240.
5. H. Huang and W.J.D. Shaw, *Corrosion*, Vol. 51, No. 1 (1995), pp. 30-36.
6. J.R. Scully and P.J. Moran, *Corrosion*, Vol. 44, (1988), p.176.
7. H.K. Birnbaum, *Hydrogen Related Failure Mechanisms in Metals*, "Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, Ed. Z.A. Foroulis, AIME, Warrendale, PA. (1979) p. 326.
8. R.N. Parkins, *British Corrosion Journal*, Vol. 31, No. 4 (1996), pp. 288-293.
9. R.N. Parkins, *Corrosion Science*, Vol. 29, (1989) p.1019.
10. P.R. Swann and H.W. Pickering, *Corrosion*, Vol. 19, (1963) pp.369-372.
11. F. Ebrahimi and H.K. Seo, *Acta Materialia*, Vol. 44, No. 2 (1996), pp. 831-843.
12. Y. Takeda and C.J McMahon, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12A, (1981) pp.1255-1266.
13. J.P. Hirth, "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking", Eds. R. Gibala and R.F. Hehemann, ASM, Metals Park, OH., (1984) p. 29.
14. *Handbook of Chemistry and Physics*, 75 CRC, Ed. D.R. Lide, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. 1994-95.
15. R.D. Kane, A.A. Omar and W.K. Boyd, *Corrosion* 81, Houston, TX., (1981), Paper No. 186.
16. M. Bonis and J.L. Crolet, *Corrosion Science*, Vol. 27, (1987) pp. 1059-1070.
17. H. Ashai, Y. Sogo and H. Higashiyama, *Corrosion* 87, San Francisco, CA., (1987), Paper No. 290.
18. M. Hashimoto, E. Sato and T. Murata, *Proceedings "Hydrogen in Metals"*, JIMIS-2, (1979) p. 209
19. H. Yin, M. Gao and R.P. Wei, *Mat. Science and Engineering*, Vol. A119, (1989) pp. 51-58.

20. J.F. Knott, *Proceedings of the Fourth International Conference on the "Hydrogen Effects on Material Behavior"*. Eds. N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS, Warrendale, PA. (1990) pp.661-675.
21. C. Betegon, F.J. Belzunce and C. Rodriguez, *Acta Materialia*, Vol. 44, No. 3, (1996) pp. 1066-1061.
22. S.V. Nair and J.K. Tien, *Metall. Transactions A*, Vol. 11A, (1985) p. 861.
23. D. Bhattacharjee and J.F. Knott, *Acta Metall. and Mater.* Vol. 42, No. 50 (1994), p.1747-1754.
24. A.R. Troiano, *Transactions ASM*, Vol. 52, (1960) pp. 54-80.
25. R.A. Oriani and P.H. Josephic, *Acta Metallurgica*, Vol. 22, (1974) pp. 1065-1074.
26. R.A. Oriani and P.H. Josephic, *Acta Metallurgica*, Vol. 25, (1975) pp. 979-988.
27. H.P. Van Leeuwen, *Corrosion*, Vol. 29, No. 5, (1973) pp. 197-204.
28. C. St. John and W.W. Gerberich, *Metallurgical Transactions*, Vol. 4, (1973) pp. 589-594.
29. C.J. McMahon, C.L. Briant and S.K. Banerji, *Fracture 1977*, Pergamon Press, New York, N.Y., (1977) pp. 363-385.
30. J.L. Albarran, L. Martinez, and H.F. Lopez, "Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel". *Aceptado en Corrosion Science*, (1998).
31. J.L. Albarran, H.F. Lopez and L. Martinez, "Role of quenching and tempering on the sour gas resistance of an X-80 steel". *Aceptado en The British Corrosion Journal*, (1998).
32. W.W. Gerberich and Y.T. Chen, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 5A, (1975) pp. 271-278.
33. S.V. Nair, J.K. Tien and R.C. Bates, *Scripta Metallurgica*, Vol. 17, (1983) pp. 639- 641.
34. S.V. Nair and J.K. Tien, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12A, (1985) pp. 2333-2340.
35. S.V. Nair, *Fracture Mechanics: Microstructure and Micromechanisms*, Eds. S.V. Nair, J.K. Tien, R.C. Bates and O. Buck, ASM International, Materials Park, OH. (1990) pp. 169-199.
36. C.D. Beachem, *Metallurgical Transactions*, Vol. 3, (1972) pp. 437-451.
37. Y. Nakai, H. Kurahashi, T. Emi and O. Haida. *ISIJ Transactions*, Vol. 19, No. 7 (1979), 401-410.
38. M.I. Onsoien, O.M. Akelsen, O. Grong and P.E. Kvaale, *Welding Journal*, Vol. 69, No. 1, January (1990), p. 45-51.
39. P. Sofronis and R.M. McMeeking, *Jour. Mech. Phys. Solids*, Vol. 36, (1988), p. 357-381.
40. J.P. Hirth, "Hydrogen Effects on Material Behavior." *Conf. Proc*, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) p. 677-684.
41. H.K. Birnbaum "Mechanisms of hydrogen related fracture of metals". In "Hydrogen Effects on Material Behavior." *Conf. Proc*, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) p. 639-660.
42. S. Raghavachary, A.R. Rosenfield and J.P. Hirth, *Metall, Trans. A*. Vol. 21A, (1990) p.2539-2545.
43. I.M. Bernstein and M.Dollar, "Hydrogen Effects on Material Behavior." *Conf. Proc*, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) pp. 703-715.
44. J.F. Knott, "Hydrogen Effects on Material Behavior." *Conf. Proc*, N.R. Moody and A.W. Thompson ed's., TMS-AIME, Moran WY, (1990) p. 661-675.
45. R.T. Hill, "Specification and fabrication of steels for use in sour hydrocarbon pipelines", *Proceedings of the International Conference on HSLA steels*, Eds. J.M. Gray, et al.,(1985) p. 753.

## APENDICE 1

### Artículos Publicados en Revistas Internacionales con Arbitraje, Derivados del Trabajo de Tesis Doctoral.

H.F. Lopez, R. Raghunath, J.L. Albarran and L. Martinez.

"Microstructural aspects of sulfide stress cracking in an API X-80 pipeline steel".

Metallurgical and Materials Transactions A. Volume 27 A, November (1996), 3601-3611.

J.L. Albarran, L. Martinez and H.F. Lopez.

"The sour gas susceptibility of an X-80 steel for oil and gas transport".

Scripta Materialia, Vol. 38, No. 5 (1998), pp. 749-755.

### Articulos Aceptados

J.L. Albarran, H.F. Lopez and L. Martinez.

"Crack growth in a welded microalloyed steel under sulfide stress cracking conditions".

Aceptado en Materials Eng. and Performance ASM

J.L. Albarran, H.F. Lopez and L. Martinez.

"Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel".

Aceptado en Corrosion Science.

J.L. Albarran, L. Martinez and H.F. Lopez.

"Role of quenching and tempering on the sour gas resistance of an X-80 steel".

Aceptado en British Corrosion Journal.

H.F. Lopez, B. Bharadwaj, and J.L. Albarran, L.Martinez.

"The role of heat treating on the sour gas resistance of an X-80 steel for oil and gas transport".

Aceptado en Metallurgical and Materials Transactions.

### Memorias en Extenso en Congresos Internacionales:

J.L. Albarran, H.F. Lopez, G. Hernandez-Duque and L. Martinez

"Potential drop measurements during stress corrosion of API-X80 pipeline microalloyed steel". Paper No. 213.

Corrosion 94, NACE. The NACE Annual Conference and Corrosion Show.

February 28- March 4, 1994. Baltimore, MY. USA.

J.L. Albarran, H.F. Lopez and L. Martinez

"Effects of the microstructure on the sulfide stress corrosion cracking in a microalloyed pipeline steel".

Paper No. 154. Corrosion 95, The NACE Annual Conference and Corrosion Show.

March 26-31, 1995. Orlando, FLA. USA.

J.L. Albarran, H.F. Lopez and L. Martinez

"A study of crack growth in heat affected zones produced by welding in a microalloyed pipeline steels under SCC conditions". Paper No. 252. Corrosion 96, The NACE International Annual Conference and Exposition.

March 24-29, 1996. Denver, CO, USA.

### Tesis Dirigidas en el Marco del Proyecto de Tesis Doctoral:

4 Tesis de Licenciatura Terminadas.

1 Tesis de Maestría en Proceso. Con el 90% de avance.