

2009
FRAGIEL ALCINA Amilkar

01190



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**“CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES,
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO Y AGRIETAMIENTO
ASISTIDO POR EL MEDIO AMBIENTE (MEDIO AMARGO H₂S)
DE ACEROS PARA LA FABRICACIÓN DE DUCTOS DE
TRANSMISIÓN DE HIDROCARBUROS”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

Presenta:

AMILKAR SEBASTIAN FRAGIEL ALCINA

ASESOR: DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS

MAYO 2004

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

207 100 211
11.11.11

Dedicatoria

Este trabajo esta dedicado a:

**Ing. Eduardo Hernandez
Q.E.P.D**

**A mi hermana Gabriela Alejandra Fragiel Alcina
Sin ti gaby este trabajo jamas hubiera nacido.**

**A mis Padres Orlando Fragiel y Aura Rosa de Fragiel (TITA)
"Por creer en mi y apoyarme en todo momento"**

A mi hermano Augusto Maximiliano Fragiel Alcina (ITO)

A mi hermana menor Dilcia Torres Alcina

**A la señorita Johana Elizabeth Caro León
"Por creer en mi y esperarme pacientemente"**

**A mi Caballo "Perico"
"quien fue y seguirá siendo parte de mi vida"**

**A mi linda Sobrina Isabella
"Por ser luz de mi hogar"**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: AMILKAR FRAGIEL

FECHA: 07/05/04

FIRMA: 

Agradecimientos

Quiero expresar mis mas sinceros agradecimientos a:

Mi familia, la cual esta conformada por mis Padres Orlando y Tita, mis hermanos Gaby, Ito y Dilcia, y otras personas como mi Pana Marco mi tía Verónica, el señor Ricardo, mi tío Rogelio y un especial agradecimiento a mi linda Sobrina Isabella por existir, a ustedes muchas gracias.

El Dr. Ramiro Pérez Campos por el apoyo prestado en la dirección de este trabajo.

A los Drs. Ulises Cano Castillo, José María Malo Tamayo, Miguel Angel González Nuñez y Luis Gerardo Arriaga Hurtado por su espléndida demostración de calidad humana, amistad y apoyo incondicional para la realización de este trabajo.

A la Ing. Guadalupe Rodríguez López, el Sr. Gabriel Alcocer Carrillo, Sr. Carlo Limón, a los técnicos que laboran en el taller mecánico de el Instituto de Investigaciones Eléctricas por la ayuda prestada en la realización de este trabajo.

Al Dr. Horacio Martínez Valencia por su amistad, alta calidad humana y apoyo incondicional en todo momento, a ti amigo muchas gracias.

A Armando Bustos y Rene Guardián Tapia técnicos académicos del Centro de Ciencias Físicas UNAM.

Al personal de Vigilancia del Centro de Ciencias Físicas UNAM, Arturo Sampson, Graciano Calleja, Andrés Sánchez, Javier Hernandez, Marlene Mendoza, Margarito Vargas, Narciso Hurtado, así como también a los choferes Arnulfo Vargas y Agustín Montes.

Al Lic. Reyes García Carreón.

A la M en C Alina Juarentona.

A Patricia Vargas Valenciapor su apoyo incondicional en todo momento

A Gerardo Farfán de Aquino y Sergio Serna Barquera por el apoyo prestado en todo momento.

A los Drs. Carlos González Rivera, Francisco Javier y Juan Genasca Llongueras por apoyarme cuando lo necesité.

A la Dra. Mariana Staia y al Dr. Eli Saúl Puchi Cabrera por la ayuda brindada en algún momento de la realización de este trabajo.

Al Sensei José Luis Martínez Covarrubias por sus valiosas enseñanzas, las cuales, de alguna manera se encuentran reflejadas en la culminación de este trabajo, así como también a la Sensei Cristina Madrid Solís por tenerme paciencia y tratarme como un mexicano mas dentro y fuera del Dojo.

A la Dra. Rosario Vera por la ayuda prestada en algún momento de la realización de este trabajo.

Al Proyecto CONACYT 41072-F y Dgapa IN-109103-3

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)

Al Proyecto FONACYT SI - 2000000642

A la Universidad Nacional Autónoma de México – UNAM

A los Estados Unidos Mexicanos por darme la oportunidad de estudiar en su Magna Casa de Estudios UNAM.

Resumen

La industria petrolera presenta una gama de problemas ya sea en la parte de extracción como en la parte de procesamiento del crudo. Sin duda alguna uno de los problemas mas grandes que esta industria presenta es el mantenimiento de las líneas de transporte de hidrocarburos, en donde la selección de materiales para la construcción de estas es muy importante. El acero denominado por la norma API 5L (American Petroleum Institute) como X65, es un acero microaleado usado en la construcción de ductos para las líneas de transmisión de hidrocarburos, estos ductos pueden presentarse con costura o sin ella. Dependiendo de la composición química y proceso de manufactura estos aceros presentaran diferentes microestructuras que van desde estructuras ferrítico-perlíticas hasta martensíticas. El propósito general trabajo es estudiar y explicar la relación causa-efecto que existe entre microestructura y comportamiento electroquímico en el agrietamiento asistido por el medio ambiente de cuatro versiones del Acero API 5L X65 en un medio sulfhidrado.

Los resultados microestructurales obtenidos para las cuatro versiones de aceros con denominación API 5L X65, señalan la presencia de una estructura martensítica en uno de estos aceros (acero 3) y en los otros tres (aceros 1,2,4) presentan estructuras ferrítico-perlíticas, diferenciándose estas últimas en el contenido y distribución de la fase perlítica. La distribución de inclusiones es similar en los cuatro aceros presentándose en su mayoría inclusiones esferoidales y alrededor de un 20 % de inclusiones no esferoidales. Presumiblemente las inclusiones no esferoidales (alargadas) sean el resultado de varias inclusiones esferoidales juntas con poca distancia entre ellas. Las características de precipitación son similares en los 4 aceros en estudio presentando en su mayoría precipitados de Nitruro y sulfuros de Ti, carburos de vanadio entre otros, y en el caso de los aceros 1,2 y 4 se observó la presencia de carburos de Nb. Defectos lineales fueron encontrados en algunos precipitados de Ti (nitruros y sulfuros), en donde se sugiere que la aparición de estos defectos es originada en los procesos de conformado (laminación controlada). Además interacción entre precipitados y limites de grano fue observada lo cual es propicio para la acción refinadora de grano por parte de partículas de segunda fase.

Referente al comportamiento electroquímico se evidenció tanto a temperatura ambiente como a 55°C que en el medio utilizado, el mecanismo encargado de degradar la superficie en estos aceros es la combinación de varios mecanismos en donde la corrosión uniforme tiene un papel poco relevante y mecanismos como corrosión localizada y el control difusional (donde difunden especies como H_2S , HS^- entre otras) son los que llevan la tutela en el proceso de corrosión de estos aceros. Se encontró también que la corriente limite (i_l) se incrementa proporcionalmente al aumento de la temperatura, clara evidencia del control difusional. Los resultados de velocidades de corrosión estimados por la técnica de R_p tomando en cuenta el control difusional señalan que a temperatura ambiente en el medio utilizado aceros con la microestructura y composición química como la del acero 4 presentan la mas baja velocidad de corrosión en comparación con los demás aceros, y señala que microestructuras con composición química como la del acero 2 se degradan superficialmente

mucho mas rápido que los demás aceros . A 55°C la tendencia cambia y se observó que el acero 4 es él mas sensible al incremento de temperatura ya que la velocidad de corrosión a 55°C supera a los demás aceros, siendo el acero 2 el menos sensible al cambio de temperatura, ya que su velocidad de corrosión es la mas baja con respecto a los demás aceros a esta temperatura.

Con respecto al **Agrietamiento Asistido por el Medio Ambiente**, se pudo constatar que los aceros estudiados en general presentan una baja susceptibilidad al agrietamiento tanto a temperatura ambiente como a 55°C en el medio utilizado. Los patrones de agrietamiento fueron trasgranulares en casi toda su totalidad teniendo alguna influencia de agrietamiento intergranular. La microestructura martensítica del acero 3 a temperatura ambiente presentó un patrón muy particular de agrietamiento el cual sugiere una combinación entre mecanismos como disolución anódica y fragilización por Hidrogeno, sin embargo se pudo constatar que tanto el acero 3 como el 4 el mecanismo tutelar de crecimiento de grieta es la disolución anódica, sin descartar un posible contribución de fragilización por hidrógeno, y para los aceros 1 y 2 el mecanismo tutelar por medio del cual estos se agrietan es la fragilización por hidrogeno. Los frentes de grieta en el caso de los cuatro aceros es convexo presentando los aceros 1 y 2 la mayor convexidad en sus frentes. Las evidencias de las superficies de fractura muestran la presencia de clivaje en las superficies de fractura.

Los resultados electroquímicos obtenidos para la zona agrietada señalan de alguna manera en la zona agrietada y en la punta de la grieta se produce la acumulación de productos de corrosión que forman una superficie nueva que probablemente se comporta como un medio protector muy inestable la cual se rompe dando paso al crecimiento de la grieta, siendo el fenómeno antes descrito asociable de alguna manera con el mecanismo de **"Ruptura de Capa Frágil"**.

Abstract

The petroleum industry presents many types of problems either at the extraction or even at the processing of the oil. A major problem is the maintenance of pipelines for hydrocarbon transport, in which the materials selection for its construction play a significative role. The steel denominated by the API (American Petroleum Institute) 5L standard as X65, is a microalloyed pipeline steel used for hydrocarbon transport, these could be fabricated with a welded joint or as seamless pipe. Depending of its chemical composition and manufacturing processes, these pipelines could develop different microstructures that could go from ferritic-pearlitic to martensitic microstructures. The aim of this investigation is to study and explain the cause affect relationship between the microstructure and the electrochemical behavior in the environment assisted cracking for four API 5L X65 microalloyed pipeline steels in a sulfide environments.

The microstructural results for the API 5L X65 steels showed the presence of a martensitic microstructure (steel 3) and ferritic-pearlitic microstructures in the other steels (steels 1,2,4), the differences between the ferritic-perlitic microstructures are the pearlite phase amount and distribution. All steels presents similar inclusion distribution, showing principally spherical type shape inclusions and around a 20 % of non-spherical inclusions. Its possible that the elongated inclusions are the result of the coalescence of many spherical inclusions with short distance between them. The precipitation behavior was similar in all steels, the Ti(N,S), VC, precipitates were commonly founded in all steels, and in steels 1, 2 and 4 the presence of NbC was observed. Lineal defects were found in some Ti(N,S) precipitates, its possible that the appearance of this defects is the result of deformed processes (controlled rolling processes). In addition grain boundaries and precipitates interaction was founded, favoring grain refine of steels 1, 2 and 4.

The electrochemical behavior in this environment at room temperature and at 55 C suggests that the superficial degradation in these steels is due to the combination of several mechanisms in which uniform corrosion plays a less relevant role. While localized corrosion and diffusion control (where diffusion of species such as H_2S , HS^- , is possible) are key mechanisms for the corrosion process of these steels. It also was found that limiting current (i_l) increases proportionally to the increase in temperature, leaving as an irrefutable proof of the diffusional control. The estimation value of corrosion rates by means of the R_p technique taking into account the diffusional control show, that at room temperature steel 4 presents the lowest corrosion rate in relation to the other steels. Steel 2 present faster superficial degradation than the others steels, due to its microstructure and chemical composition. The temperature of 55 °C shifts steel 4 to be the more susceptible to corrode than the other steels, leaving steel 2 less susceptible to corrode.

In terms of environment assisted cracking, in general the steels are very resistant to propagate a crack at room temperature and at 55 C. The cracking patterns of all steels follow mainly a transgranular path, although, the cracking patterns also presents a intergranular tendency. The Steel 3 martensitic

microstructure shows a particular crack pattern, which suggest the combination between mechanisms of anodic dissolution and hydrogen embrittlement. Although, the main crack growth mechanisms for steels 3 and 4 is anodic dissolution, no discarding that a hydrogen embrittlement mechanism could be present in minor contribution. For steels 1 and 2 the main mechanisms of crack growth is hydrogen embrittlement. The crack fronts for all steels is convex, and steels 1 and 2 shows the highest level of convexity. In addition, cleavage planes were observed in steels fracture surfaces demonstrating the embrittlement effects of hydrogen.

INDICE

Introducción	1
Capítulo I	
Antecedentes	
1.1 Aceros microaleados	7
1.1.1 Relación entre estructura y propiedades	8
1.1.2 Detalles de refinamiento de grano	9
1.1.2.1 Precipitación en HSLA	9
1.1.2.2 Efecto de microaleantes en solución	10
1.1.3 Control de crecimiento de grano por partículas de segunda fase	11
1.1.4 Laminación controlada	13
1.1.4.1 Detalles del crecimiento de grano por laminación controlada	14
1.1.5 Templado y revenido en aceros HSLA	17
1.1.6 Inclusiones	17
1.2 Agrietamiento asistido por el medio ambiente	19
1.2.1 Mecanismos de fractura en metales	19
1.2.1.1 Mecanismos de fractura en metales	19
1.2.1.2 Crecimiento de grietas dúctiles	19
1.2.1.3 Fractura por Clivaje	21
1.2.1.4 Fractura intergranular	22
1.2.2 Fenómenos envueltos en el agrietamiento	23
1.2.3 Procesos envueltos en el crecimiento de grietas	24
1.2.3.1 Corrosión bajo esfuerzo	24
1.2.3.2 Influencia del esfuerzo en la intensidad de corrosión bajo esfuerzo	24
1.2.3.3 Influencia del medio ambiente	25
1.2.3.4 Influencia de factores metalúrgicos	26
1.2.3.5 Mecanismos actuantes en Corrosión Bajo Esfuerzos	27
1.2.3.6 fragilización por Hidrogeno	28
1.2.3.7 Mecanismos de fragilización por hidrogeno	30
1.2.4 Interrelación de los aceros microaleados y el fenómeno de agrietamiento asistido por el medio ambiente	31
Capitulo II	
Procedimiento Experimental	
2.1 Composición química	37
2.2 Microscopía electrónica de barrido	37
2.3 Microscopía electrónica de transmisión	38
2.4 Propiedades mecánicas	39
2.5 Pruebas de agrietamiento asistido por el medio ambiente	40
2.5.1 Detalles de las pruebas	40
2.5.1.1 Preagrietado de muestras	40

2.5.1.2 Instrumentación y Cargado	43
2.5.1.3 Exposición al medio ambiente	48
2.6 Pruebas electroquímicas	50
2.6.1 Condiciones de prueba	52
2.7 Seguimiento electroquímico de los eventos cercanos a la punta de la grieta (Monitoreo).	53
2.8 Fractura y limpieza de las superficies de fractura	54
Capítulo III	
Resultados y Discusión	
3.1 Sección 1: Características microestructurales	56
3.1.1 Microestructura	56
3.1.2 Precipitación	64
3.2 Sección 2: Comportamiento electroquímico	78
3.3 Sección 3: Agrietamiento Asistido por el Medio Ambiente	110
3.3.1 Análisis mecánico	110
3.3.2 Patrones de agrietamiento	121
3.4 Sección 4: Seguimiento electroquímico de los eventos cercanos a la punta de la grieta.	159
Capítulo VI	164
4.1 Conclusiones	164
4.2 Apéndice de la sección 3	169
4.3 Bibliografía	172

Resumen

Diferentes son la gama de problemas que presentan las instalaciones petroleras ya sea en la parte de extracción como en la parte de procesamiento del crudo, y sin duda alguna uno de los problemas mas grandes que presenta la industria petrolera es la manutención de las líneas de transporte de hidrocarburos, en donde la selección de materiales para la construcción de estas es muy importante. El acero con denominación API 5L X65 es un acero microaleado usado en la construcción de ductos para las líneas de transmisión de hidrocarburos, estos ductos pueden presentarse con costura o sin ella. Dependiendo de la composición química y proceso de manufactura estos aceros presentaran diferentes microestructuras que van desde estructuras ferrítico-perlíticas hasta martensíticas. El propósito general trabajo es estudiar y explicar la relación causa-efecto que existe entre microestructura y comportamiento electroquímico en el agrietamiento asistido por el medio ambiente de cuatro versiones del Acero API 5L X65 en un medio sulfhidrado.

Los resultados microestructurales obtenidos para las cuatro versiones de aceros con denominación API 5L X65, señalan la presencia de una estructura martensítica en uno de estos aceros (acero 3) y en los otros tres (aceros 1,2,4) presentan estructuras ferrítico-perlíticas, diferenciándose estas últimas en el contenido y distribución de la fase perlítica. La distribución de inclusiones es similar en los cuatro aceros presentándose en su mayoría inclusiones esféricas y alrededor de un 20 % de inclusiones no esféricas. Presumiblemente las inclusiones no esféricas (alargadas) sean el resultado de varias inclusiones esféricas juntas con poca distancia entre ellas. Las características de precipitación son similares en los 4 aceros en estudio presentando en su mayoría precipitados de Nitruro y sulfuros de Ti, carburos de vanadio entre otros, y en el caso de los aceros 1,2 y 4 se observó la presencia de carburos de Nb. Defectos lineales fueron encontrados en algunos precipitados de Ti (nitruros y sulfuros), en donde se sugiere que la aparición de estos defectos es originada en los procesos de conformado (laminación controlada). Además interacción entre precipitados y límites de grano fue observada lo cual es propicio para la acción refinadora de grano por parte de partículas de segunda fase.

Referente al comportamiento electroquímico se evidenció tanto a temperatura ambiente como a 55°C que en el medio utilizado, el mecanismo encargado de degradar la superficie en estos aceros es la combinación de varios mecanismos en donde la corrosión uniforme tiene un papel poco relevante y mecanismos como corrosión localizada y el control difusional (donde difunden especies como H_2S , HS^- entre otras) son los que llevan la tutela en el proceso de corrosión de estos aceros. Se encontró también que la corriente límite (i_l) se incrementa proporcionalmente al aumento de la temperatura, clara evidencia del control difusional. Los resultados de velocidades de corrosión estimados por la técnica de R_p tomando en cuenta el control difusional señalan que a temperatura ambiente en el medio utilizado aceros con la microestructura y composición química como la del acero 4 presentan la mas baja velocidad de corrosión en comparación con los demás aceros, y señala que microestructuras con composición química como la del acero 2 se degradan superficialmente

mucho mas rápido que los demás aceros . A 55°C la tendencia cambia y se observó que el acero 4 es el mas sensible al incremento de temperatura ya que la velocidad de corrosión a 55°C supera a los demás aceros, siendo el acero 2 el menos sensible al cambio de temperatura, ya que su velocidad de corrosión es la mas baja con respecto a los demás aceros a esta temperatura.

Con respecto al **Agrietamiento Asistido por el Medio Ambiente**, se pudo constatar que los aceros estudiados en general presentan una baja susceptibilidad al agrietamiento tanto a temperatura ambiente como a 55°C en el medio utilizado. Los patrones de agrietamiento fueron trasgranulares en casi toda su totalidad teniendo alguna influencia de agrietamiento intergranular. La microestructura martensítica del acero 3 a temperatura ambiente presentó un patrón muy particular de agrietamiento el cual sugiere una combinación entre mecanismos como disolución anódica y fragilización por Hidrogeno, sin embargo se pudo constatar que tanto el acero 3 como el 4 el mecanismo tutelar de crecimiento de grieta es la disolución anódica, sin descartar un posible contribución de fragilización por hidrógeno, y para los aceros 1 y 2 el mecanismo tutelar por medio del cual estos se agrietan es la fragilización por hidrogeno. Los frentes de grieta en el caso de los cuatro aceros es convexo presentando los aceros 1 y 2 la mayor convexidad en sus frentes. Las evidencias de las superficies de fractura muestran la presencia de clivaje en las superficies de fractura.

Los resultados electroquímicos obtenidos para la zona agrietada señalan de alguna manera en la zona agrietada y en la punta de la grieta se produce la acumulación de productos de corrosión que forman una superficie nueva que probablemente se comporta como un medio protector muy inestable la cual se rompe dando paso al crecimiento de la grieta, siendo el fenómeno antes descrito asociable de alguna manera con el mecanismo de **"Ruptura de Capa Frágil"**.

Abstract

The petroleum industry presents many types of problems either at the extraction or even at the processing of the oil. A major problem is the maintenance of pipelines for hydrocarbon transport, in which the materials selection for its construction play a significant role. The steel denominated by the API (American Petroleum Institute) 5L standard as X65, is a microalloyed pipeline steel used for hydrocarbon transport, these could be fabricated with a welded joint or as seamless pipe. Depending of its chemical composition and manufacturing processes, these pipelines could develop different microstructures that could go from ferritic-pearlitic to martensitic microstructures. The aim of this investigation is to study and explain the cause affect relationship between the microstructure and the electrochemical behavior in the environment assisted cracking for four API 5L X65 microalloyed pipeline steels in a sulfide environments.

The microstructural results for the API 5L X65 steels showed the presence of a martensitic microstructure (steel 3) and ferritic-pearlitic microstructures in the other steels (steels 1,2,4), the differences between the ferritic-perlitic microstructures are the pearlite phase amount and distribution. All steels presents similar inclusion distribution, showing principally spherical type shape inclusions and around a 20 % of non-spherical inclusions. Its possible that the elongated inclusions are the result of the coalescence of many spherical inclusions with short distance between them. The precipitation behavior was similar in all steels, the Ti(N,S), VC, precipitates were commonly founded in all steels, and in steels 1, 2 and 4 the presence of NbC was observed. Lineal defects were found in some Ti(N,S) precipitates, its possible that the appearance of this defects is the result of deformed processes (controlled rolling processes). In addition grain boundaries and precipitates interaction was founded, favoring grain refine of steels 1, 2 and 4.

The electrochemical behavior in this environment at room temperature and at 55 C suggests that the superficial degradation in these steels is due to the combination of several mechanisms in which uniform corrosion plays a less relevant role. While localized corrosion and diffusion control (where diffusion of species such as H_2S , HS^- , is possible) are key mechanisms for the corrosion process of these steels. It also was found that limiting current (i_l) increases proportionally to the increase in temperature, leaving as an irrefutable proof of the diffusional control. The estimation value of corrosion rates by means of the R_p technique taking into account the diffusional control show, that at room temperature steel 4 presents the lowest corrosion rate in relation to the other steels. Steel 2 present faster superficial degradation than the others steels, due to its microstructure and chemical composition. The temperature of 55 °C shifts steel 4 to be the more susceptible to corrode than the other steels, leaving steel 2 less susceptible to corrode.

In terms of environment assisted cracking, in general the steels are very resistant to propagate a crack at room temperature and at 55 C. The cracking patterns of all steels follow mainly a transgranular path, although, the cracking patterns also presents a intergranular tendency. The Steel 3 martensitic

microstructure shows a particular crack pattern, which suggest the combination between mechanisms of anodic dissolution and hydrogen embrittlement. Although, the main crack growth mechanisms for steels 3 and 4 is anodic dissolution, no discarding that a hidrgoen embrittlement mechanism could be present in minor contribution. For steels 1 and 2 the main mechanisms of crack growth is hydrogen embrittlement. The crack fronts for all steels is convex, and steels 1 and 2 shows the highest level of convexity. In addition, cleavage planes were observed in steels fracture surfaces demonstrating the embrittlement effects of hydrogen.

The electrochemical results at the cracked zone, suggest that at this zone, take place the accumulation of corrosion products. These corrosion products could be protector medium (very instable) for further corrosion, but this protector medium can be broken and as a result, the crack propagation can continue. So, this phenomenon could be associate with the mechanics of brittle layer rupture.

INDICE

Introducción	1
Capítulo I	
Antecedentes	
1.1 Aceros microaleados	7
1.1.1 Relación entre estructura y propiedades	8
1.1.2 Detalles de refinamiento de grano	9
1.1.2.1 Precipitación en HSLA	9
1.1.2.2 Efecto de microaleantes en solución	10
1.1.3 Control de crecimiento de grano por partículas de segunda fase	11
1.1.4 Laminación controlada	13
1.1.4.1 Detalles del crecimiento de grano por laminación controlada	14
1.1.5 Templado y revenido en aceros HSLA	17
1.1.6 Inclusiones	17
1.2 Agrietamiento asistido por el medio ambiente	19
1.2.1 Mecanismos de fractura en metales	19
1.2.1.1 Mecanismos de fractura en metales	19
1.2.1.2 Crecimiento de grietas dúctiles	19
1.2.1.3 Fractura por Clivaje	21
1.2.1.4 Fractura intergranular	22
1.2.2 Fenómenos envueltos en el agrietamiento	23
1.2.3 Procesos envueltos en el crecimiento de grietas	24
1.2.3.1 Corrosión bajo esfuerzo	24
1.2.3.2 Influencia del esfuerzo en la intensidad de corrosión bajo esfuerzo	24
1.2.3.3 Influencia del medio ambiente	25
1.2.3.4 Influencia de factores metalúrgicos	26
1.2.3.5 Mecanismos actuantes en Corrosión Bajo Esfuerzos	27
1.2.3.6 fragilización por Hidrogeno	28
1.2.3.7 Mecanismos de fragilización por hidrogeno	30
1.2.4 Interrelación de los aceros microaleados y el fenómeno de agrietamiento asistido por el medio ambiente	31
Capitulo II	
Procedimiento Experimental	
2.1 Composición química	37
2.2 Microscopía electrónica de barrido	37
2.3 Microscopía electrónica de transmisión	38
2.4 Propiedades mecánicas	39
2.5 Pruebas de agrietamiento asistido por el medio ambiente	40
2.5.1 Detalles de las pruebas	40
2.5.1.1 Preagrietado de muestras	40

2.5.1.2 Instrumentación y Cargado	43
2.5.1.3 Exposición al medio ambiente	48
2.6 Pruebas electroquímicas	50
2.6.1 Condiciones de prueba	52
2.7 Seguimiento electroquímico de los eventos cercanos a la punta de la grieta (Monitoreo).	53
2.8 Fractura y limpieza de las superficies de fractura	54
Capítulo III	
Resultados y Discusión	
3.1 Sección 1: Características microestructurales	55
3.1.1 Microestructura	
3.1.2 Precipitación	77
3.2 Sección 2: Comportamiento electroquímico	108
3.3 Sección 3: Agrietamiento Asistido por el Medio Ambiente	157
3.3.1 Análisis mecánico	162
3.3.2 Patrones de agrietamiento	166
3.4 Sección 4: Seguimiento electroquímico de los eventos cercanos a la punta de la grieta.	169
Capítulo VI	
4.1 Conclusiones	
4.2 Apéndice de la sección 3	
4.3 Bibliografía	

Introducción

La producción petrolera ha sido por muchos años, y actualmente sigue siendo, una de las Industrias más importantes a nivel mundial. Económicamente no tiene comparación, los ingresos petroleros de algunos países son astronómicamente elevados como para mantener la población de casi cualquier país del mundo. Sin embargo, así como estas industrias generan ganancias, también generan una gama de problemas que afectan directamente a la sociedad. La gama de problemas que presenta la industria petrolera es muy diversificada pero todas atentan contra un mismo objetivo, el medio ambiente donde se desenvuelve una sociedad. Uno de los problemas más importantes que posee la industria petrolera es el mantenimiento de sus instalaciones. Las instalaciones de las industrias petroleras son sumamente complejas, ya que son la combinación de diferentes mecanismos para procesar el petróleo y convertirlo finalmente en sus derivados(gasolina, lubricantes, asfalto, etc). Para aplicar esta diversidad de mecanismos, desde la extracción hasta el procesamiento se requieren diferentes tipos de equipos e instalaciones tales como perforadores, reactores, intercambiadores de calor, autoclaves etc, y una de las piezas mas importante de este gran rompecabezas son los ductos de transporte ya sea del petróleo crudo (proveniente de los campos de extracción) como los de productos derivados del mismo. Los ductos de transporte de hidrocarburos presentan diferentes tipos de problemas pero todos en su mayoría ocasionados por fenómenos de corrosión. Los ductos puestos en servicios en industrias petroleras son expuestos a ambientes totalmente nocivos, los cuales, afectan en gran parte las propiedades mecánicas del material del cual están hechos, y por lo general a consecuencia de esto fallan en determinado tiempo de servicio. Anualmente las industrias petroleras gastan una alta suma de dinero en el mantenimiento de las instalaciones y sobre todo en los ductos ya que son los de mayor promedio de fallas. Sin embargo, el mantenimiento de las instalaciones no implica necesariamente que los ductos no fallen ya que muchas veces fallan en intervalos de tiempo menores a los que se asumen en las diferentes industrias petroleras. Por eso es que la apropiada selección de materiales y métodos de control de corrosión es un importante factor en los sucesos económicos en la actividad de producción de

gas y petróleo. La selección de materiales y métodos antes mencionada es doblemente importante cuando el sulfuro de hidrógeno (gas amargo) está presente en la producción de gas y petróleo (NACE Standard MR-01-75 da una importante definición de amargo en cuanto a petróleo y gas)[1]. La experiencia a nivel industrial e investigativo ha mostrado que el sulfuro de hidrogeno es factor clave en la degradacion de la superficie interna de los ductos de transporte de hidrocarburos. Además se ha encontrado que materiales susceptibles a estos ambientes han fallado en presencia de concentraciones de H₂S del orden de 20 ppm[1]. Como anteriormente se ha mencionado la selección de materiales en las industrias es muy importante ya que esto aminora riesgos de falla en los mismos, la Norma NACE MR-01-75 ofrece una excelente guía de selección de materiales para ambientes amargos[1]. Sin embargo esta norma permite la introducción de mas materiales en su selección ya que la tecnología provee de manera permanente nuevos materiales con cualidades diferentes para combatir los embates que los ambientes amargos producen en los materiales en servicio. Cuando el ducto se somete a ambientes amargos de alguna manera reacciona ante este ambiente degradándose y generando condiciones químicas propicias para la propagación de grietas en la superficie interna del ducto que posteriormente falla, entonces de alguna manera se puede decir que el ducto falló al fenómeno llamado agrietamiento asistido por el medio ambiente (AAMA)[102]. El agrietamiento asistido por el medio ambiente es una diversidad de factores externos que en combinación con algunos factores internos en el material producen la falla inminente del mismo. El principal mecanismo involucrado en el fenómeno de AAMA es la corrosión bajo esfuerzo (CBE). Las fallas producidas en los ductos de transmisión de hidrocarburos siguen el patrón básico de CBE. Es por esto que las pruebas hechas a nivel de laboratorio para evaluar la resistencia y susceptibilidad de estos materiales son diseñadas bajo el mecanismo de CBE[2]. El principal problema de los ambientes amargos en la industria es la absorcion de hidrogeno por parte del material lo cual lo fragiliza, siendo éste un factor contribuyente al mecanismo de CBE[126]. Por ende este ha sido el problema mayor de las industrias ya que si bien el mecanismo de CBE no se puede evitar muchas veces, el factor hidrógeno muchas veces

empeora y acelera el proceso de propagación de grieta e inminente falla, ya que disminuye considerablemente la resistencia del material[2].

Por años este mecanismo ha sido estudiado por diferentes investigadores en diferentes aleaciones pero haciéndose mucho más énfasis en aceros. A nivel de laboratorio se simulan condiciones de CBE para evaluar la sensibilidad y resistencia de aceros bajo diferentes condiciones de ambientes ya sean amargos u otros, acuosos o gaseosos.

Una de las problemáticas actuales se centra en las fallas de las líneas de transmisión de hidrocarburos y es por eso que actualmente se siguen estudiando muchos aceros desde el punto de vista del AAMA. Actualmente en materia de ductos para la transmisión de hidrocarburos se han implementado aceros diversos, pero desde hace mucho tiempo los aceros microaleados son los que han resistido más a los ambientes generados en las industrias petroleras.

Los aceros para tuberías se fabrican de acuerdo a especificaciones basadas en normas preestablecidas. ASTM y API son asociaciones las cuales emiten normas que se utilizan en la fabricación de estos aceros. El acero para tuberías de transmisión de hidrocarburos se manufactura basándose en las especificaciones según la asociación API (tabla 1).

Tabla 1. Especificaciones API para tubería de uso Petrolero[3]

2B	Tubo soldado para la construcción de plataformas de perforación.
5A	Acero para tubos soldados o sin soldar para la protección, perforación o conducción en zonas de extracción de gas o Petróleo.
5AC	Acero para tubo soldado o sin soldadura con un restringido rango de resistencia a la cedencia para la construcción o protección de zonas de extracción de gas o petróleo.
5AX	Aceros de alta resistencia para tubos sin soldar para protección, perforación o conducción de gas.
5L	Acero para líneas de transmisión de hidrocarburos soldadas o sin soldar.
5LS	Acero para líneas de transmisión de Hidrocarburos soldadas en espiral.
5LU	Acero de ultra-alta resistencia para líneas de transmisión de hidrocarburos soldadas o sin soldar.

5LX	Acero de alta resistencia para líneas de transmisión de hidrocarburos soldadas o sin soldar.
------------	--

En general el acero que más es utilizado en la industria petrolera es el de denominación API 5L X (5LX Aceros de alta resistencia para ductos con costura o sin ella, para transmisión de petróleo o gas)[3] y a través de los años se han ido desarrollando niveles de resistencia para poder variar los diámetros y espesores de dichos ductos[4]. Las líneas de transmisión pueden ser con costura o sin ella como lo dice la especificación API y son corrientemente producidas en tamaños que van hasta 48 pulgadas de diámetro y es usado principalmente para transportar gas o petróleo. Los ductos de transmisión son producidos con el fin de aplanarlos, biselarlos, doblarlos o expandirlos, dependiendo del acoplamiento mecánico que se requiera o las condiciones de juntas soldadas que se requieran [3]. La Figura 2 muestra la evolución de estos aceros hasta la década presente.

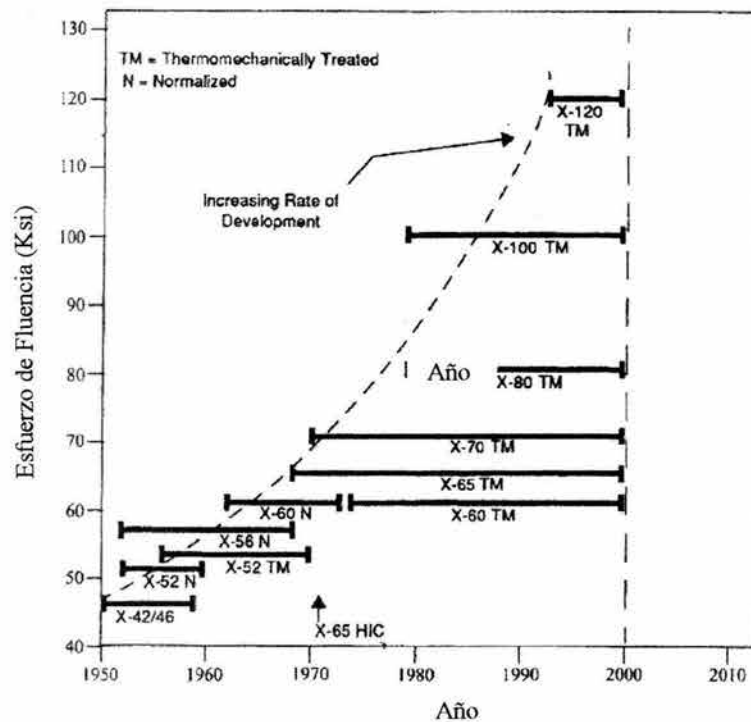


Figura. 2 . Evolución de los aceros API 5LX 1950 a la década[5].

En la figura se puede apreciar cómo los aceros con la denominación API 5LX han evolucionado para dar requerimientos mecánicos mejores en cuanto a su

resistencia. Estos aceros son usados tanto en el occidente como en el oriente del mundo y uno de los países de América Latina que más los utiliza es México. Cabe mencionar que los aceros que no son denominados con API 5L X y van a ser sometidos a medios de gas amargo basan su composición en los aceros API 5L X65.[5]. Los aceros exigidos por estas especificaciones son aceros microaleados los cuales poseen bajo nivel de aleación y algunos con altos niveles de resistencia (HSLA(API 5LX)). Para entender los fenómenos de fallas de las tuberías fabricadas con estos aceros hay que conocer las características de los aceros microaleados para poder discernir y aclarar cuál es la ingerencia que tienen en las fallas, y además conocer la naturaleza del fenómeno de AAMA.

Los problemas se centran en que las industrias petroleras basan la selección de materiales en normas ya preestablecidas, las cuales establecen diferencias entre materiales con base en parámetros técnicos obtenidos de pruebas que se le realizan a los materiales. En este caso, aceros para una misma denominación (por norma) que tengan diferentes microestructuras y diferentes propiedades mecánicas es muy probable que se comporten de manera diferente al ser puestos en servicio. Sin embargo las industrias que consumen estos productos muy pocas veces toman esto en cuenta, solo con que cumplan los requerimientos que se fijan en norma ya es suficiente para poner en servicio un material. De alguna manera estas industrias deberían tomar en cuenta que el comportamiento de los materiales expuestos a un medio ambiente es muy complejo y muchas veces se escapa de las tendencias que fijan las normas. Entonces debido a esto, no es responsable asegurar que un material se va a comportar aproximadamente igual a otro solo porque coincida en algunos parámetros mecánicos y quizás hasta de microestructura, la verdad es que existen posibilidades de que se comporten igual o que se comporten totalmente diferentes, y para discernir esto es necesario hacer trabajos de investigación que le aseguren a las empresas que el comportamiento de sus aceros va a ser el mismo y que tienen el mismo riesgo de falla. De alguna manera hay que tomar conciencia y tratar de que vaya desapareciendo el **estigma** que señala a la parte industrial por un lado y a la parte científica por el otro, de cierta manera la unificación de estas dos corrientes desencadenan un mejor funcionamiento

industrial y así un menor riesgo a las fallas, y de alguna manera las dos ramas serían un par actuante en la mejora de las condiciones de vida de la sociedad, que a fin de cuenta es la que se debería ver beneficiada con cada trabajo que se genera en un ámbito universitario.

Los objetivos de este trabajo de tesis son los siguientes:

- 1) Analizar las características microestructurales de 4 aceros API 5L X65 de diferentes productores y la influencia de éstas en las propiedades mecánicas de los mismos, explicando los resultados encontrados.

- 2) Estudiar y explicar el comportamiento electroquímico de cada uno de los aceros en un medio sulfhídrico, mediante diferentes técnicas electroquímicas para dilucidar los mecanismos que intervienen en el proceso de degradación superficial de los mismos.

- 3) Estudiar la susceptibilidad al Agrietamiento Asistido por el Medio Ambiente en un medio amargo de cada uno de los aceros y la relación de esta con las características microestructurales y el comportamiento electroquímico de los mismos y explicar la relación causa-efecto entre las características microestructurales y el comportamiento electroquímico en el Agrietamiento Asistido por el Medio ambiente.

- 4) Hacer un seguimiento de los eventos producidos en la cercanías de la punta de la grieta por medio de un arreglo experimental que permita el uso de alguna técnica electroquímica.

1.1 ACEROS MICROALEADOS

La evolución de los aceros microaleados es uno de los más significativos desarrollos metalúrgicos de los últimos 40 años. Anualmente la producción de estos aceros ofrece una excelente combinación de ductilidad, espesor y formalidad a muy bajos costos. Estos aceros representan de manera aproximada un 10% de el mercado mundial de la producción de aceros.

Los aceros microaleados han marcado una pauta significativa en los mercados para fundiciones y forjas los cuales usan comúnmente aceros de baja aleación.[6]

Aunque desde los años 1950s se conocía y se aplicaba la tecnología de aceros microaleados, fue hasta 1962 que Noren introdujo el término microaleado definiéndolo como:

“Los aceros microaleados son aquellos en los cuales se adicionan deliberadamente elementos formadores de carburos y nitruros tales como Nb, V y Ti.” [7].

Entonces en los 1960s las adiciones de microaleantes (en proporciones máxicas de 0.01 a 0.1%) de V, Nb y Ti para aceros de bajo carbono encabezó el desarrollo de los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA). El alto nivel de resistencia de estos aceros puede ser atribuido a la combinación de ferrita, perlita y a la precipitación de carburos (NbC, VC, TiC), nitruros (NbN, VN, TiN), o complejos de carbonitruros (Nb(C,N), V(C,N), Ti(C,N)) durante los procesos de calentado o enfriamiento.[7,8,9,10]

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) son utilizados comúnmente para propósitos estructurales y de construcción[11] abarcando así un amplio rango de aplicaciones importantes, como lo son las siguientes:

- 1) Ductos para la transmisión de gas y petróleo.
- 2) Plataformas de perforación
- 3) Barcos
- 4) Tanques a presión

- 5) Algunos tipos de rieles
- 6) Chasis de vehículos pesados, y algunos componentes automovilísticos
- 7) Construcción en general
- 8) Tanques de combustible
- 9) Barras de refuerzo.

1.1.1 Relación entre estructura y Propiedades:

Para que estos aceros cumplan los requerimientos que demandan las aplicaciones antes mencionadas se necesita que estén bajo determinadas condiciones:

- 1) Altos niveles de fluencia, para grandes cargas y largas secciones
- 2) Un alto grado de soldabilidad.
- 3) Altamente resistente a las fracturas frágiles.
- 4) Una baja temperatura de transición.
- 5) Alta resistencia al impacto.
- 6) Buena formabilidad en frío, y una buena ductilidad y resistencia a la fractura. para diferentes espesores desde muy altos hasta muy bajos.
- 7) Bajos costos en cuanto a manufactura se refiere.

El tamaño de los granos de la microestructura juega un papel predominante, en el alto esfuerzo de cedencia y en la disminución de la temperatura de transición. Investigaciones previas han logrado dar con la relación que tiene la microestructura, composición y propiedades mecánicas para estos aceros[12,13,14,15]. Algunas de las típicas ecuaciones que describen esta relación son:

$$\text{Esfuerzo de Cedencia (MPa)} = 15.4[3.5 + 2.1(\%Mn) + 5.4(\%Si) + 23(\%N_f) + 1.13(d^{-1/2})]$$

(1)

$$\text{Temperatura de transición (TT)}^\circ\text{C} = -19 + 44(\%Si) + 700((\%N_f)^{-1/2}) + 2.2(\%perlita) - 11.5(d^{-1/2})$$

Donde N_f = contenido de nitrógeno libre y d = tamaño de grano de ferrita en mm.

El incremento del carbono baja marcadamente la resistencia al impacto (Charpy) de estos aceros(Figura 3). El espaciamiento inter-laminar, el espesor de los carburos perlíticos, y el tamaño de las colonias perlíticas afectan también de manera sustancial la resistencia y las temperaturas de transición [16]. La perlita también aumenta la velocidad de endurecimiento por deformación [17].

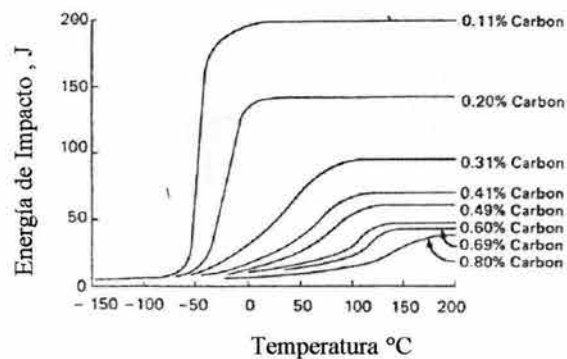


Fig 3.Relación Carbono-Energía de Impacto[17]

Como se ha comentado anteriormente la añadidura de elementos aleantes que precipitan después como partículas de segunda fase en combinación con microestructuras ferrítico-perlíticas u otras[18], proveen a los aceros microaleados y por tanto a los aceros HSLA de propiedades excelentes para algunos propósitos de construcción y estructurales. La precipitación juega un papel muy importante en las propiedades de estos materiales, ya que uno de los objetivos de la misma es controlar en gran parte el tamaño de grano de la aleación, y depende de los elementos microaleantes que contenga el acero.

1.1.2 Detalles del Refinamiento del grano

1.1.2.1 Precipitación en HSLA

Los elementos microaleantes son de suma importancia en los aceros microaaleados ya que influyen la microestructura y a su vez las propiedades de los aceros a través de :

- a) Precipitación de carbonitruros
- b) Solución sólida
- c) Remoción de Nitrógeno proveniente de solución sólida a través de la formación de nitruros[170].

1.1.2.2 Efecto de los microaleantes en solución:

- 1) Envejecimiento por deformación en Solución Sólida
- 2) Represión de la ferrita
 - Producción de bainita a medida que se lamina
 - Estructuras aciculares en aceros enfriados rápidamente (ferrita acicular o martensita)
 - Produce bainita en cordones de soldadura.
- 3) Represión de bainita[170]

Cabe recalcar que los microaleantes por excelencia son el Ti, V y Nb.

Titanio:

Una de las funciones del titanio es fijar nitrógeno formando nitruros. Las partículas de TiN se forman a altas temperaturas, además, estas partículas son, bajo ciertas condiciones, efectivas en el control del crecimiento de grano de la austenita durante el proceso de laminación a temperaturas por encima de la temperatura de recristalización. Estas partículas de TiN pueden ser también efectivas en el control de crecimiento de grano en los cordones de soldadura. El titanio también precipita como carburos, los cuales también causan envejecimiento por deformación[170].

Niobio

El niobio forma nitruros y carburos, pero son los carburos es el más importante. El carburo de niobio se forma a temperaturas justamente por debajo de los 1000°C y tiene el efecto de prevenir la recristalización de la austenita originando así finos granos de ferrita, y por ende los aceros al niobio son los más usados en aceros para ductos de estructura granular refinada[170].

Hay sin embargo algunas limitaciones en cuanto al uso del niobio en laminación controlada. Para que exista el carburo de niobio, el niobio debe estar completamente en solución a temperatura de recalentamiento para así poder precipitar como finas partículas. Es necesario que la temperatura de recalentamiento sea lo suficientemente alta y el recalentamiento lo

suficientemente largo ya que si no, los carburos de niobio tienden a engrosar haciéndose inefectivos para el control de crecimiento de grano. La alta temperatura (aproximadamente 1200°C) y los largos tiempos de calentamiento tiende a incrementar los costos de producción y esto se convierte en una limitantes que muchas empresas toman en cuenta. Sin embargo el niobio sigue siendo uno de los microaleantes por excelencia en las estructuras de grano refinado[170].

Vanadio

El vanadio forma nitruros y carburos y precipita a temperaturas más baja que las de titanio y niobio, y poco se usa para el control del crecimiento del grano; sin embargo, los precipitados de VN en coexistencia con los precipitados AlN (el aluminio sólo forma precipitados de nitruros a temperaturas por encima de los 900 °C). previenen el crecimiento de la ferrita obteniéndose un tamaño de grano muy fino en el producto final. El uso de los precipitados de vanadio es mas bien referido a los aceros normalizados, en estos aceros los carbonitruros de vanadio precipitan durante el laminado proporcionando una alta resistencia en estos aceros. Sin embargo el mayor uso que se le da al vanadio es para causar el envejecimiento por deformación, ya que, el vanadio es relativamente soluble en la austenita pero pierde solubilidad en la ferrita[170].

1.1.3 Control de crecimiento de granos por partículas de segunda fase:

La alta resistencia que poseen los aceros microaleados se debe en gran medida a una estructura de granos refinados de matriz ferrítica. La medida de los granos de ferrita después de la transformación alotrópica depende en gran parte de la medida de los granos de austenita ya que la ferrita se nuclea en los límites de grano de la austenita.

El crecimiento de los granos de austenita puede ser inhibido por la adición de aleantes los cuales forman partículas de segunda fase durante los tratamientos de reaustenización. La presencia de estas partículas cambia drásticamente el tamaño característico de la austenita debido a la interacción con los límites de grano de las mismas.

La interacción de estas dos partes (partícula y límite de grano) se traduce en la disminución del área donde el límite de grano se extiende y como consecuencia se encuentra con la partícula de segunda fase. Estos movimientos del límite de grano desde muy lejos de la partícula generan un incremento de energía local obteniéndose como consecuencia un efecto de resistencia sobre la migración del límite de grano. Entonces así es como las partículas de segunda fase limitan el crecimiento del grano de austenita, obteniéndose una estructura ferrítica de grano refinado[17,19].

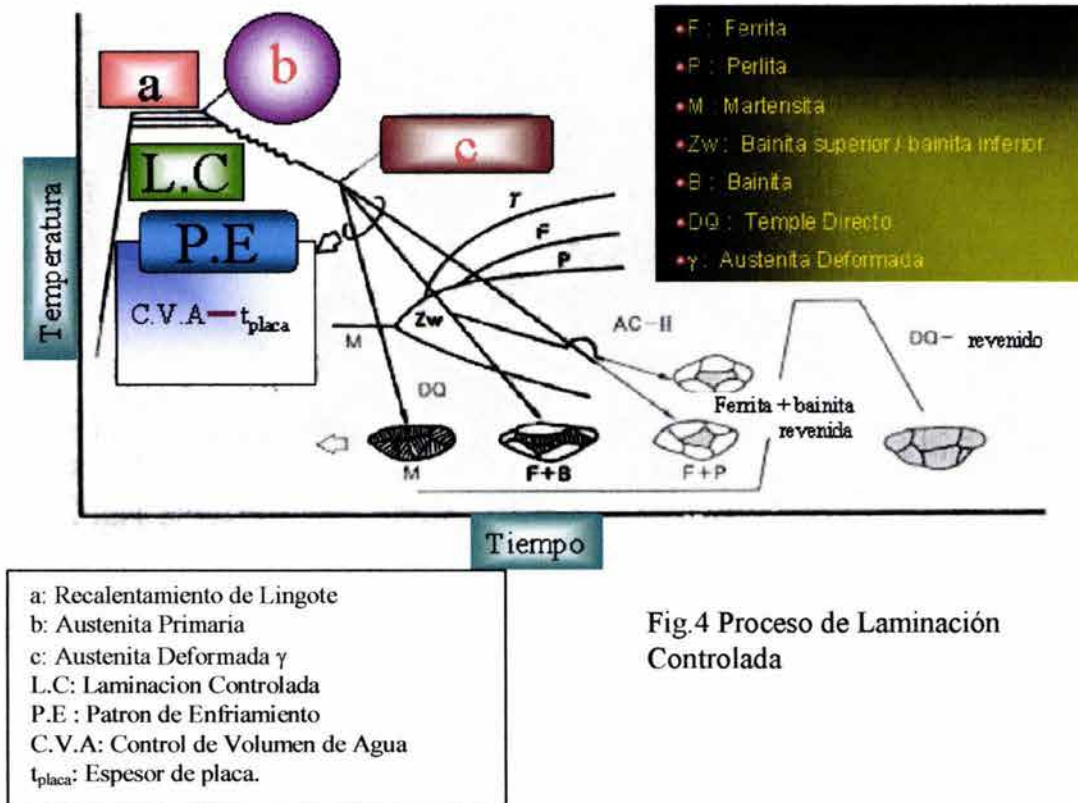
La solubilidad de los nitruros de vanadio y aluminio en la austenita ha sido corroborada por algunos investigadores[20]. Para que el acero microaleado sea de alta calidad, la adición de aleantes debe ser seleccionada para producir finas partículas. Las partículas iniciales mientras sean finas son más efectivas, ya que, esto prolonga el intervalo de tiempo entre la formación de la partícula y la medida crítica de partícula que permite el crecimiento del grano.

La aparición de cada uno de los precipitados depende en gran parte de varios factores, por ejemplo, los carburos de vanadio solo aparecen cuando la adición de éste es alta y cuando el carbono presente en el sistema es relativamente alto[21]. El niobio forma carbonitruros, desde 0.15%C en adelante. Cabe mencionar que el nitruro formado por el titanio es comúnmente insoluble en la austenita y también tiende a aparecer con morfología de largos cuboides.

1.1.4 Laminación Controlada:

Estos aceros son usualmente manufacturados por procesos de laminación controlada para obtener un refinamiento de grano y elementos que precipitan endureciendo el material. La demanda en el uso de estos aceros ha provocado una variedad de procesos de manufacturado relacionados con la laminación controlada en la que se permite jugar con las variables para obtener diferentes microestructuras, las cuales desencadenan una amplia gama de propiedades mecánicas que permiten utilizar estos aceros en las diferentes aplicaciones.

Estas variaciones del proceso de laminación controlada son bien conocidos como procesos controlados termomecánicamente[171].



En la figura (4) se esquematiza ejemplos de algunos procesos controlados termomecánicamente y las microestructuras que se pueden obtener.

En el proceso 1 se puede apreciar un proceso de templeado directo en donde inmediatamente después de la laminación se temple hasta 300 °C y subsecuentemente se hace un revenido produciendo aceros con resistencias por encima de los 490 MPa. El proceso 2 consta de un enfriamiento con tope entre 400 y 600 °C de donde se obtiene una microestructura con diferentes propiedades mecánicas, además con un excelente balance entre resistencia a la cedencia y resistencia del material a bajas temperaturas[171]. Entonces los procesos de laminación controlada son pieza clave y fundamental en las propiedades de estos aceros.

1.1.4.1 Detalles del refinamiento de granos por laminación controlada:

La reducción del tamaño de grano por laminación controlada en estructuras ferríticas (la cual es la más común), se divide en tres partes. En la primera los ciclos de deformación-recristalización fluyen continuamente refinando el grano austenítico antes de la transformación γ / α , la cual proviene de una estructura austenítica equiaxiada, en la segunda, la transformación proviene desde una austenita no recristalizada con granos alargados producto de la deformación. Finalmente las temperaturas de laminación son disminuidas y es así como la austenita y alguna parte o toda la ferrita formada en la transformación γ / α es deformada.

El crecimiento de grano de los productos transformados dependen en gran parte del tamaño de grano que tiene la austenita primaria. Los factores que limitan el crecimiento de grano de la austenita promueven un tamaño fino de grano de la ferrita. Las adiciones de Titanio, Aluminio o Vanadio inhiben el crecimiento de grano por la formación de muchos carburos y nitruros antes o durante la deformación por laminación.

El Niobio retarda la recristalización e inhibe el crecimiento de grano después de la recristalización, además, estabiliza la estructura en la austenita deformada. El efecto del refinamiento del grano del Niobio es mostrado en la figura siguiente la cual enfatiza dos variables de laminación importantes para el refinamiento del grano la temperatura final y la velocidad de deformación, una baja temperatura final y una alta deformación promueve el refinamiento de grano, esto además del refinamiento que se produce en consecuencia al contenido de Niobio (Figura 5) [22,23].

Por último el crecimiento del grano de austenita puede ser retenido en constantes pasos de laminación por enfriamiento rápido después de la temperatura final de laminación, con transformaciones que aparecen bajo efectivas condiciones isotérmicas en largos rollos de producto laminado. Entonces el tamaño de grano será reducido así como la temperatura final es disminuida [22].

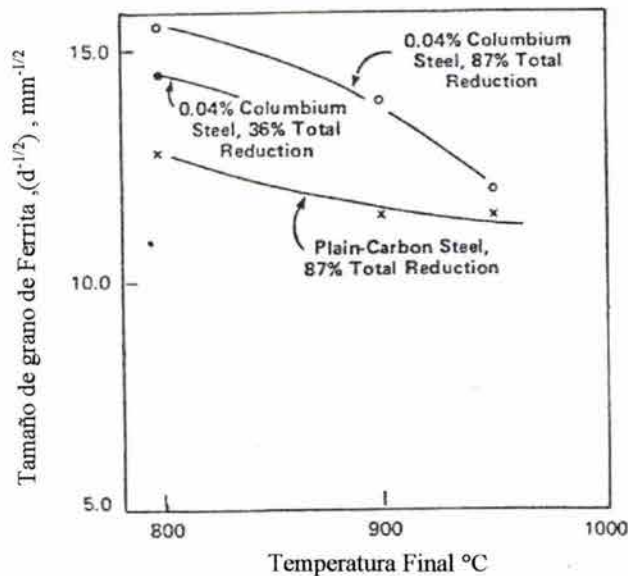


Fig. 5. Tamaño de grano de ferrita vs Temperatura final de laminación

Estudios recientes [24] han determinado que a grandes deformaciones los tiempos de incubación de precipitados y también los tiempos para la precipitación completa son pequeños. En general podemos decir que tanto el trabajo controlado como la precipitación fija las bases fundamentales de las propiedades mecánicas de los aceros micro aleados.

Anteriormente se ha descrito el fenómeno de precipitación en los aceros microaleados y su importancia para los mismos. En los aceros HSLA existe lo que se llama la precipitación por envejecimiento, el cual, es inducido por el deformado mecánico. Esta se basa en la misma precipitación que se ha mencionado anteriormente, pero esta consta de partículas de segunda fase mas finas. La efectividad de la precipitación depende de la adición de microaleantes y la solubilidad que estos tengan en la austenita. Las partículas no disueltas en la austenita no consolidan pero de todas maneras causan refinamiento del grano. Los carbonitruros disueltos se forman a través de una interface de precipitación[25] durante la transformación, produciendo un efecto consolidado. Uno de los carburos que sigue este comportamiento es el carburo

de vanadio (V_4C_3), el cual, posee una alta solubilidad y precipita después de un tratamiento de normalizado convencional, mientras que los carburos de niobio (Nb_4C_3) no. Esto quiere decir que en los aceros al Nb se necesitan altas temperaturas de austenización para que precipite el Nb como partículas de segunda fase por lo tanto al hacer esto se puede causar un crecimiento de grano no deseado por esto es que para tratar estos aceros se prefiere utilizar laminación controlada.

Las velocidades de enfriamiento también controlan los grados de precipitación, una rápida velocidad de enfriamiento suprime la precipitación, y la baja velocidad de enfriamiento sobre envejece el precipitado (Figura 6).

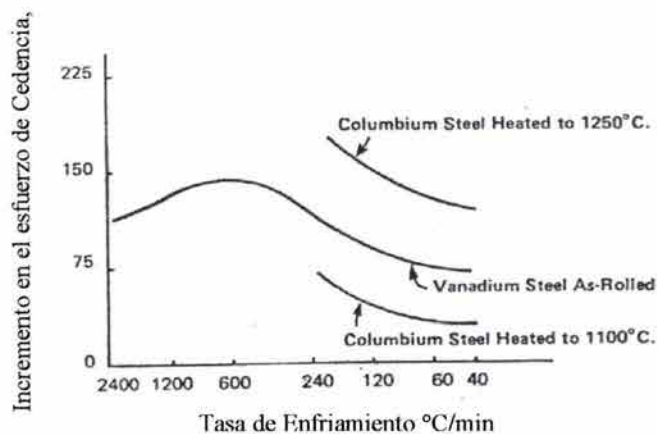


Figura 6. Relación entre la tasa de enfriamiento y la precipitación del Niobio[17]

Un aspecto muy importante que hay que tomar muy en cuenta en cuanto a la aparición de fenómenos de precipitación de esta naturaleza, es la relación estequiométrica que tienen el Nb, V, Ti con el carbono y el nitrógeno ya que la temperatura máxima de precipitación depende de la solubilidad de los precipitados a la composición estequiométrica que posean. En muchos aceros HSLA la relación estequiométrica no es alcanzada, y un incremento en la adición de aleantes metálicos incrementan la consolidación debido a la precipitación. Desarrollos recientes de aceros de bajo carbono que presenta precipitación consolidada han logrado esfuerzos de cedencia de 700 MPa en aceros al Titanio con 0.07% carbono[22,26].

1.1.5 Templado y revenido de los aceros HSLA:

Los aceros HSLA convencionales han sido por muchos años usados en condiciones de templado y revenido aunque esto signifique un tratamiento térmico adicional. Estos tratamientos térmicos adicionales se han aplicado a través de los años ya que los carburos de los microaleantes a excepción de el VC tienen muy poca solubilidad a temperaturas convencionales de austenización, entonces se ha tomado la resolución de aplicar este tratamiento para resolver en gran parte este problema, además este tipo de tratamiento logra una excelente combinación de propiedades en estos aceros. Con este tipo de tratamientos en aceros con 0.07%C con adiciones vanadio y niobio se han logrado esfuerzos de cedencia del orden de 800MPa.[11,17]

1.1.6 Inclusiones:

El que un acero tenga manganeso en su composición química tiene varios propósitos. En los aceros HSLA estos propósitos son variados, es decir, el manganeso se añade para que junto con otros elementos se obtenga una buena soldabilidad del mismo. Si se juega un poco con la modificación de la estructura de estos aceros podemos conseguir propiedades mecánicas mejores. Por ejemplo al formar fases duales en estos aceros obtenemos excelentes relaciones entre ductilidad y resistencia. Estas fases duales constan de granos de ferrita conteniendo islas martensita-austenita esto se logra añadiendo aproximadamente 1.85% en peso de Mn a una velocidad de enfriamiento 10°C/s para algunos aceros[27]. Pero así como el manganeso tiene efectos positivos sobre los aceros y en especial en los microalados, también tiene efectos colaterales muy negativos como lo son la formación de inclusiones. Las inclusiones formadas por el manganeso son los MnS. Los sulfuros de Manganeso son muy estables. Estos sulfuros de manganeso son clasificados por Sims en 1959[28] como tipo 1, 2, 3. La mayor concentración de sulfuros encontrados en los aceros HSLA son los tipo 2, los cuales tienen una morfología eutéctica, este tipo de inclusiones presenta una plasticidad mayor que la del acero y tienden a elongarse durante el trabajo de laminación. Este efecto de deformabilidad o elongación de estos sulfuros son totalmente

perjudiciales ya que produce una baja en la ductilidad del material, mas en la dirección transversal a la laminación que en la dirección de la laminación y esto es lo que crea el problema de la pronunciada anisotropía en estos aceros y por ende las fracturas dúctiles. Para controlar el problema de aparición de plasticidad de estas inclusiones se tienden a usar algunos elementos como Ca, Zr, Ti, tierras raras [29,30,31]ya que los sulfuros de Ca, Zr, Ti y los oxisulfuros de tierras raras no son deformables a temperaturas de trabajo en caliente así como los puntos de fusión son mas altos que los del MnS. Por supuesto que así como se encuentran inclusiones del tipo antes mencionados se encuentran inclusiones no deformables en estos aceros pero estas no son tan perjudiciales como las deformables, sin embargo también presentan un problema cuando su fracción de volumen es muy alta ya que eso va en detrimento de la ductilidad y resistencia del acero.

1.2 Agrietamiento Asistido por el Medio Ambiente(AAMA)

Para entender los fenómenos de AAMA hay que basarse también en las teorías de mecánica de la fractura la cual ha sido desarrollada por muchos investigadores como Griffith y otros quienes a través de los años han desarrollando y reformulado teorías que explican y caracterizan el agrietamiento y las fallas en un material[32,33,34,35,36,37,38,39,40].

1.2.1 Mecanismos de Fractura en Metales:

Específicamente hay tres tipos de fractura que se pueden presentar en metales. Materiales dúctiles generalmente fallan a consecuencia de la nucleación, crecimiento y coalescencia de microscopicos poros que inicialmente son inclusiones o partículas de segunda fase. La fractura por Cliavaje en donde se produce una separación a lo largo de los planos cristalográficos, siguiendo así un patrón trasgranular. Este tipo de fenómeno es comúnmente llamado fractura frágil y es muchas veces seguido por fenómenos de plasticidad y crecimiento de grietas dúctiles. Por último la fractura intergranular, y como su nombre lo indica, sucede cuando el patrón de fractura es a través de los limites de grano de el material.

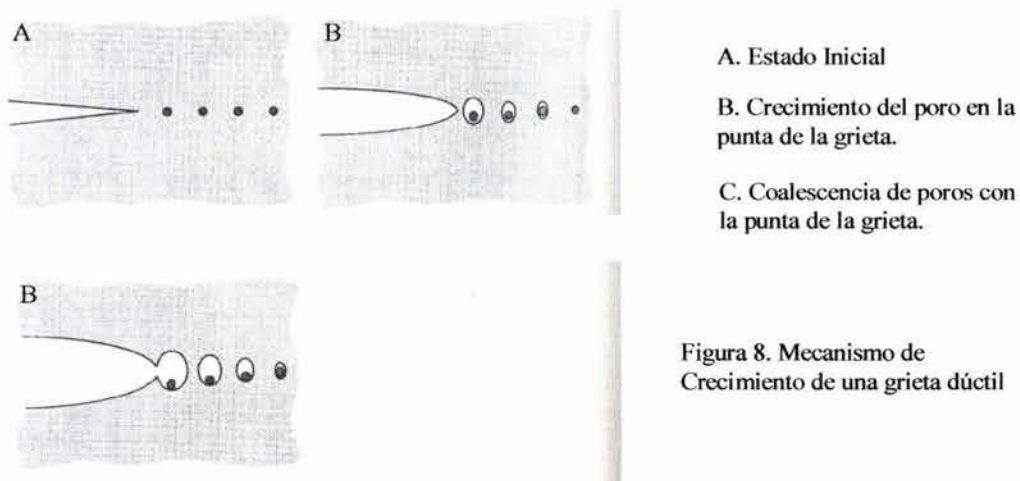
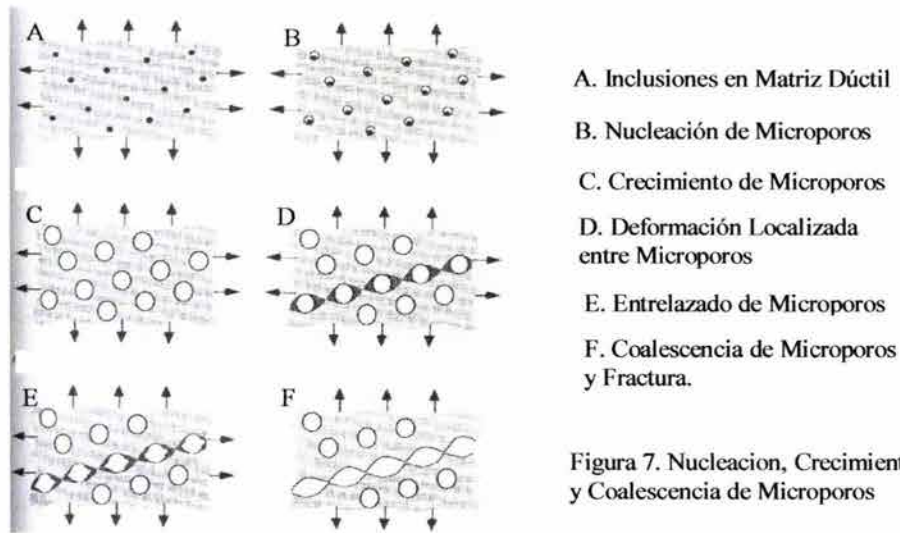
1.2.1.1 Fractura Dúctil:

La fractura Dúctil como se menciona antes, es consecuencia de la nucleación y crecimientos de microporos que se nuclean en las inclusiones y partículas de segunda fase. Estos poros e inclusiones crecen y coalescen hasta formar fallas macroscopicas las cuales son llevadas después a la fractura. La figura 7 muestra esquemáticamente la manera de producirse la fractura Dúctil. La característica principal de las fracturas dúctiles es que la superficie de fractura esta a 45° del esfuerzo principal.

1.2.1.2 Crecimiento de grietas Dúctiles:

La figura 8 muestra la iniciación de microporos, crecimiento y coalescencia con la punta de una grieta ya existente. Los microporos crecen así como la grieta

se achata en la punta, y eventualmente se enlazan con la grieta principal y así repitiéndose este proceso la grieta crece.



En muchos materiales la triaxialidad delante de la punta de la grieta provee suficiente elevación de esfuerzos para promover así la nucleación de microporos, este crecimiento y coalescencia de microporos son usualmente los pasos críticos para el crecimiento de una grieta dúctil. La nucleación típicamente ocurre cuando alguna partícula aproximadamente está a una pequeña distancia de la punta de la grieta.

Cuando ocurre el crecimiento de una grieta dúctil, esta crece aproximadamente a 45° del esfuerzo principal como lo muestra la figura 9 es decir, se produce un

patrón de crecimiento en zig-zag [41,42], claro esta que esto depende del grado de ductilidad del metal. Este crecimiento de grietas promueve bandas de deformación las cuales nuclean poros en pequeñas partículas.

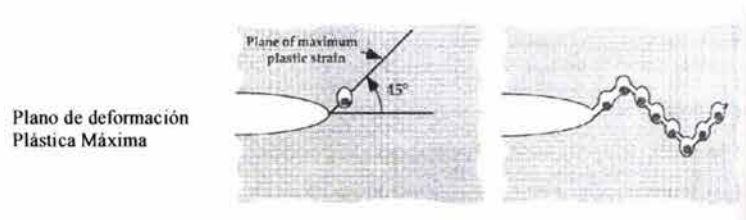


Figura 9. Plano de crecimiento de grieta Dúctil

1.2.1.3 Fractura por Clivaje:

Este tipo de fractura se puede definir como una propagación rápida de una grieta a lo largo de un plano cristalográfico en particular. Este fenómeno promueve fractura frágiles pero también es precedido por fenómenos de plasticidad y crecimiento de grietas dúctiles. El patrón de la fractura es trasgranular (Figura 10) cambiando su dirección cada vez que traspasa un límite de grano, sin embargo, la orientación general de la grieta por clivaje es perpendicular al máximo esfuerzo principal.

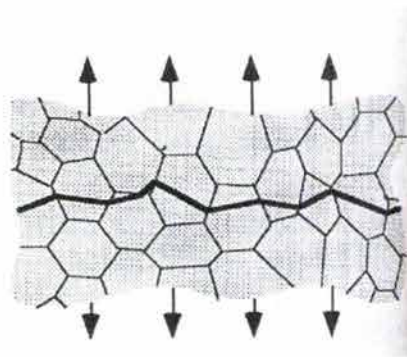


Figura 10. Clivaje

La fractura por clivaje inicia por discontinuidades (microgrietas) locales delante de una grieta macroscópica. Las microgrietas forman intersecciones de planos de deslizamiento por la interacción de muchas dislocaciones[43]. Las

microgrietas se forman comúnmente por la aparición de inclusiones y partículas de segunda fase[44,45].

En algunos materiales se presentan estados de transición entre ductilidad y fragilidad. Los aceros ferríticos presentan esta cualidad a bajas temperaturas son frágiles y fallan por clivaje, a altas temperaturas son dúctiles y fallan por coalescencia de microporos. Pero poseen una zona de transición en donde ambos mecanismos ocurren(figura 11)[46,47]

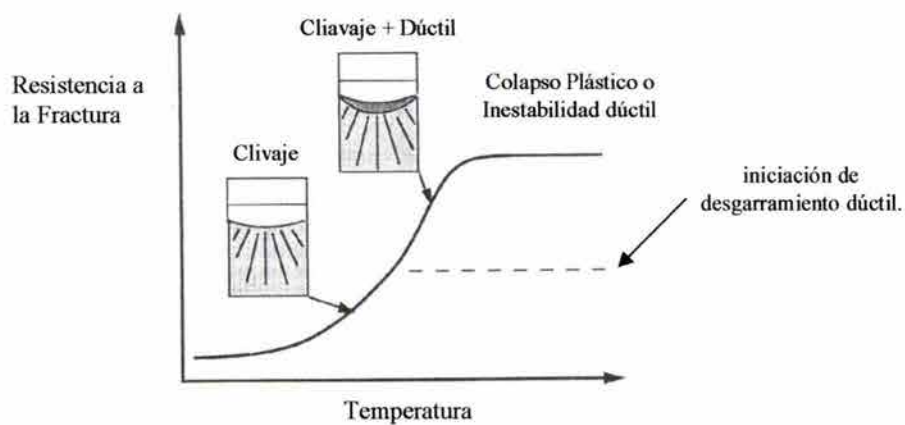


Figura 11. Transición Clivaje-Dúctil[35]

En la zona baja de la transición la fractura ocurre por puro clivaje, mientras que en la zona alta de la región de transición, la grieta inicia por coalescencia de microporos y finalmente la falla del material se da por clivaje. Entonces los mecanismos de fractura se pueden presentar aislados o como la combinación de los mismos, claro está que esta combinación depende de factores externos como la temperatura por ejemplo.

1.2.1.4 Fractura Intergranular:

Bajo circunstancias especiales las grietas pueden propagarse a lo largo de los límites de grano (figura 12).

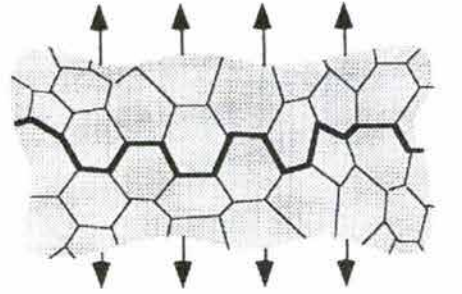


Figura 12. Intergranular

Tales circunstancias son las siguientes:

- Precipitación de una fase frágil sobre el límite de grano.
- Fragilización por Hidrogeno
- Corrosión intergranular
- Agrietamiento asistido por el medio ambiente
- Cavitación en los límites de grano y agrietamiento a altas temperaturas.

Claro esta que no siempre estas situaciones llevan a la fractura intergranular pero lo mas común es que así suceda.

1.2.2 Fenómenos envueltos en el AAMA

Como se mencionó anteriormente el agrietamiento asistido por el medio ambiente se relaciona en muchos casos con el fenómeno de fragilización por hidrogeno. Los aceros de alta resistencia son susceptibles al agrietamiento asistido por el medio ambiente, en donde se incluyen ambientes como soluciones de $H_2O-NaCl$, H_2S , amonía e hidrógeno gaseoso. La grieta es dependiente del tiempo y usualmente sigue los límites de grano.

Los procesos químicos y de transporte que promueven el agrietamiento asistido por el medio ambiente son los siguientes[48,49] :

- Transporte de ambiente nocivo a la punta de la grieta

- Reacción del medio ambiente con la superficie de la grieta, resultando en una disolución y producción de hidrogeno.
- Absorción de hidrogeno por parte de la aleación.
- Difusión del hidrogeno hasta un sitio de fragilización delante de la punta de la grieta
- Interacciones entre metal-hidrogeno hasta fragilizar y propagar la grieta.

Unas de las tantas situaciones que pueden iniciar el fenómeno de AAMA son las siguientes: [50]

1. Fragilización a baja velocidad de deformación o perdida de ductilidad a baja velocidad de deformación.
2. Ampolladuras por hidrogeno, en el cual el hidrogeno atómico dimeriza con el acero de la matriz.
3. Agrietamiento asistido por hidrogeno (fragilización por hidrogeno) y agrietamiento debido al ampollamiento asistido por hidrogeno, con frecuencia asociados con fenómenos de corrosión bajo esfuerzos en ambientes amargos (H_2S).
4. Efectos a altas temperaturas como decarburización.

En ambientes ligados a procesamiento y transmisión de hidrocarburos, el hidrogeno es uno de los principales problemas como lo muestran las situaciones anteriores que pueden dar origen al fenómeno de AAMA.

Como es de esperarse en los ambientes amargos o en ambientes donde el hidrogeno esta presente, generalmente los términos de fragilización por hidrogeno y corrosión bajo esfuerzo definen el fenómeno de AAMA.

1.2.3 Procesos envueltos en el Crecimiento de grietas :

1.2.3.1 Corrosión bajo Esfuerzos (CBE):

Corrosión bajo esfuerzos se le llama al agrietamiento de un material asistido por factores mecánicos externos (esfuerzo aplicado), factores metalúrgicos (microestructura) y medio ambiente (ambientes corrosivos). Estos factores en combinación tienden a formar y crecer grietas en un material produciéndose así una posible falla del mismo [51].

1.2.3.2 Influencia del esfuerzo en la Intensidad de la Corrosión Bajo Esfuerzos:

La influencia del esfuerzo en la intensidad de CBE, es independiente del origen del mismo. Sin embargo los esfuerzos residuales y los esfuerzos provenientes de la expansión de los productos de corrosión son importantes y afectan la vida del componente o material[52].

Principales situaciones de esfuerzos en un material:

- Esfuerzos mínimos, medios y altos (dependiendo de las propiedades mecánicas del material)
- Carga constante / Deformación Constante
- Deformación variable
- Esfuerzos planos / Deformación plana
- Modos de carga I, II, III
- Esfuerzos Biaxiales
- Esfuerzos cíclicos

Fuentes de los esfuerzos:

- Intencionalmente aplicados
- Residuales
- Expansión de productos de corrosión.

1.2.3.3 Influencia del medio Ambiente:

La influencia del medio ambiente en el CBE envuelve términos como “iones específicos” y “agrietamiento por medio ambiente”. Virtualmente todos los medios ambientes para los cuales los materiales son expuestos producen CBE de alguna intensidad bajo algunas circunstancias, presentando cambios de pH y Potencial para ambientes acuosos y cambios de presión de vapor para ambientes gaseosos[52]. Para caracterizar un medio ambiente se deben de tomar en cuenta los siguientes factores:

1) Definición Química:

- Tipo
- Química
- Concentración

- Fase
 - Conductividad
- 2) Circunstancia
- Velocidad
 - Capas delgadas en equilibrio con la humedad relativa
 - Desgaste y fricción
 - Depósitos
 - Condiciones de humedad del ambiente.

Definición química es el término que se le dá a la situación química que provee el medio ambiente a la superficie del material, mientras que la circunstancia son las condiciones físicas de la superficie del metal en donde se esté desarrollando el proceso de CBE[52].

1.2.3.4 Influencia de factores metalúrgicos (composición y microestructura):

El agrietamiento por CBE comúnmente se dá de manera intergranular. En los aceros de bajo carbono (entre estos los aceros microaleados) está relacionado con la presencia misma del carbono[53]. Los niveles necesarios para inducir susceptibilidad son pequeños (alrededor de 0.025 % en peso). En los aceros ferríticos el agrietamiento ocurre usualmente a lo largo de los límites de grano. Así que la segregación de carbono en los límites de grano y las finas partículas de segunda fase (carburos) en los límites de grano, juegan un papel muy importante en el agrietamiento intergranular. Para los aceros en condiciones bainíticas la falla por CBE ocurre prioritariamente a lo largo de los límites de grano de austenita. Por esto es que la composición química de los límites de grano es de suma importancia ya que de ello depende en gran parte la distribución química de las especies ya sea en el caso de adsorción en los límites de grano o partículas de segunda fase (precipitados). Cuando el agrietamiento es trasgranular depende propiamente de la composición química y la estructura. Es por esto que el fenómeno de CBE en los aceros para tuberías depende en gran parte de la composición química, historia térmica y microestructura[54,55].

1.2.3.5 Mecanismos actuantes en CBE

El fenómeno de CBE puede actuar bajo la tutoría independiente de diversos mecanismos o por la combinación entre ellos.

1. Disolución por deformación acelerada: En este mecanismo el avance de la grieta se debe a que los procesos de deformación en la punta de la grieta activan el metal y este se disuelve preferencialmente en la punta de la grieta. Este mecanismo es sugerido por Meras[56], pero este mecanismo no es muy usado ya que ha sido criticado ampliamente por diferentes investigadores a través de los años.
2. Disolución Anódica[57]: Este mecanismo relaciona la propagación de la grieta con la disolución selectiva de regiones que poseen un comportamiento anódico. El comportamiento anódico de estas regiones se debe a diversos motivos como lo son la formación de micro-celdas galvánicas las cuales son impulsadas por elementos mas nobles, también puede suceder por impurezas o altas rugosidades o concentradores de esfuerzos propiciados por deformaciones localizadas.
3. Disolución-deslizamiento: Este proceso se relaciona con la formación de una capa protectora que es seguido por un proceso de disolución que consume suficiente material para producir el avance de la grieta, para luego volverse pasivas y volver a producirse el proceso de disolución. El rompimiento de esta capa se debe principalmente a la deformación plástica local, esta se encuentra relacionada a los escalones de deslizamiento los cuales son consecuencia de la iniciación de grietas por CBE[58,59]. La magnitud de los eventos de disolución dependen de factores que tienden a retardar la formación de nuevas capas pasivas así como el bajo pH, bajas proporciones de cromo, potencial electroquímico, entre otros. Cuando la grieta no se propaga, entonces, quiere decir que la cantidad de material consumida en los procesos de disolución es mínima.
4. Ruptura de capa frágil: Este mecanismo consiste en la ruptura sucesiva de capas fragilizadas cuyos espesores exceden en gran proporción a

los espesores de capas pasivas[52,60]. Estas capas se forman principalmente por los productos de reacción consecuencia de las interacciones corrosivas entre el metal y el medio ambiente.

5. Clivaje inducido por películas: Las películas formadas muchas veces tienden a inducir clivaje[61,62]. Este mecanismo de agrietamiento trasgranular se da de la siguiente manera, desde una posición inicial de arresto la grieta avanza por clivaje hasta una distancia limitada, después la punta de la grieta se achata por deformación plástica hasta que la situación de propagación se repite. La fractura frágil se encuentra asociado con el arranque de propagación, mientras que los periodos de no propagación se encuentran asociados con los procesos de corrosión los cuales establecerán las condiciones para el nuevo arranque de la grieta[63,64].

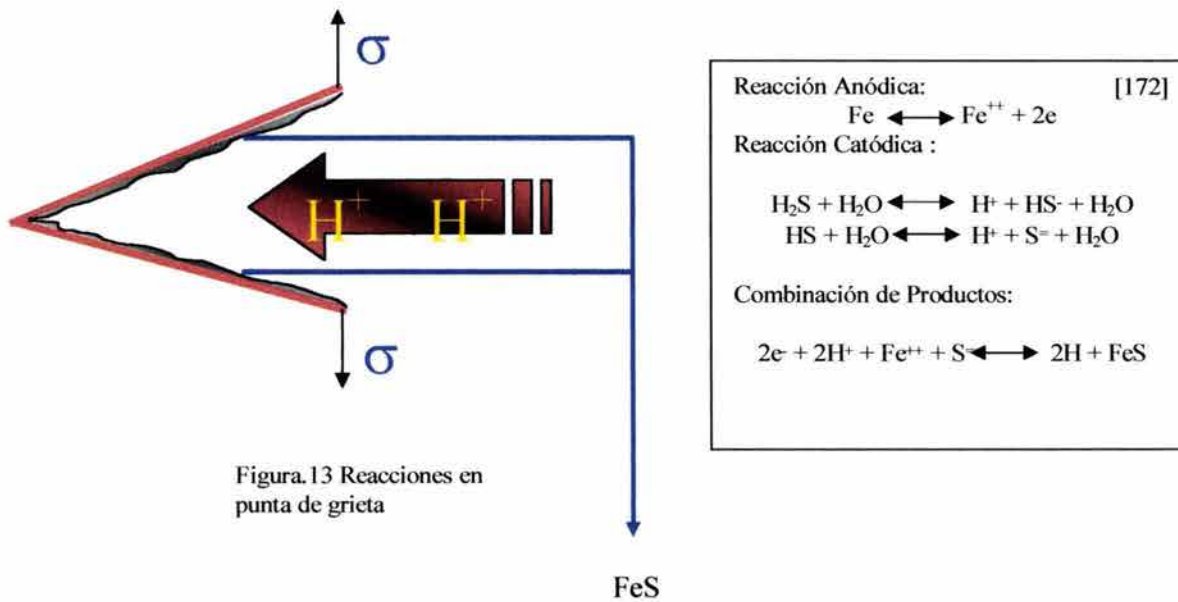
1.2.3.6 Fragilización por hidrógeno:

Como se ha mencionado anteriormente la fragilización por hidrogeno es un factor que al aunarse al CBE optimiza el fenómeno de AAMA, es decir también podemos decir que un mecanismo viable para acelerar el crecimiento de grieta. Varios de los procesos para llevar a cabo el mecanismo de fragilización por hidrogeno envuelven gases hidrogenados (así como H_2O y H_2S). Una de las maneras de actuar del mecanismo de fragilización por hidrogeno involucra varios procesos en el seno de la grieta. Los procesos involucrados son los siguientes[65,66,67](figura 13,14):

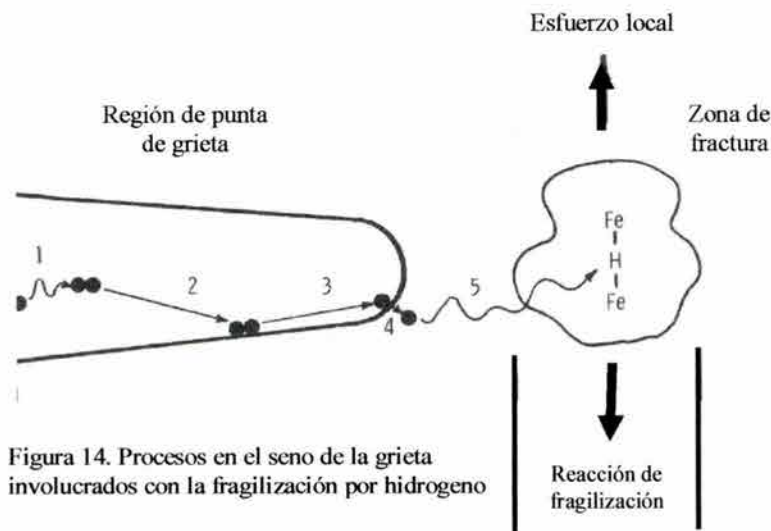
1. Transporte de gases o gases en la punta de la grieta.
2. Procesos secuenciales involucrados en las reacciones químicas del gas o gases con superficies de grietas recién producidas para envolver el hidrógeno.
3. Adsorción del hidrogeno.
4. Difusión del hidrogeno
5. Interacciones metal-hidrógeno para llevar a cabo la Fragilización.

En cuanto a los aceros que están bajo la influencia de ambientes sulfidrados, el ácido sulfídrico tiende a reaccionar con el acero obteniéndose así el hidrógeno

que luego va a difundir dentro del material, este fenómeno se ilustra en figura siguiente[172].



Una vez separado el Hidrógeno y ionizado para poder interactuar con la punta de la grieta, sigue el proceso mostrado en la figura siguiente:



1. Transporte en fase gaseosa
2. Adsorción física

3. Adsorción química disociativa
4. Interacción del hidrógeno (Absorción)
5. Difusión .

Muchos tienden a confundir la fragilización por hidrogeno con el fenómeno de corrosión bajo esfuerzo, y obviamente no siempre la corrosión bajo esfuerzo involucra fragilización por hidrogeno. De aquí que algunos investigadores han llegado a la conclusión que el hidrogeno es solo un factor contribuyente del proceso de agrietamiento[51]. Entonces se puede decir que tanto la fragilización por hidrogeno y la corrosión bajo esfuerzos son solo mecanismos del **AAMA** que en combinación tienden a causar crecimientos de grietas y por ende falla catastróficas de los materiales.

1.2.3.7 Mecanismos de fragilización por hidrogeno:

Precipitación de hidrogeno en defectos internos:

Cuando los átomos de hidrógeno distribuidos en la matriz precipitan como hidrogeno gaseoso en microporos preexistentes, la presión ejercida por el gas (H_2) sumada a la carga aplicada externamente sobre el material reduce el esfuerzo de fractura del mismo[68].

Decohesión:

Troiano [69,70] sugiere básicamente que el hidrógeno disuelto en la matriz puede reducir el esfuerzo necesitado para iniciar o propagar una grieta por la resistencia cohesiva entre átomos.

Reducción de la energía superficial por absorción:

La adsorción de Hidrógeno sobre la superficie reduce la energía superficial, de ahí que la energía total requerida para la fractura es disminuida[71]. Así como en el caso de mecanismos de precipitación mencionado anteriormente este mecanismo también requiere la presencia de microporos.

Interacción de hidrogeno con dislocaciones:

Bastien y Azou [72] sugieren que la fragilización puede resultar de la segregación de hidrogeno formando una atmósfera alrededor de las dislocaciones durante la deformación plástica. Los átomos de hidrógeno segregados en una cavidad pueden llevar a la formación de poros conteniendo gas de hidrógeno molecular el cual bajo ciertas condiciones de presión podría causar la ruptura de la matriz.

Otros investigadores [73] han propuesto que la interacción entre dislocaciones y la punta de grieta bajo condiciones de esfuerzo aplicado produce un máximo esfuerzo a una pequeña distancia de la punta de la grieta, hasta el cual es guiado el hidrogeno desde detrás de la punta de la grieta. Al estar el Hidrógeno a dicha distancia de la punta de grieta y alcanzar un valor de concentración crítica se nuclea una microgrieta debido a que cualquiera de la resistencia local cohesiva es reducida y el movimiento de dislocaciones es bloqueado en la zona de enriquecimiento de Hidrógeno. Después que se genera la microgrieta se arresta a cierta distancia de la posición original de la punta de grieta, este proceso se repite, mientras exista un crecimiento discontinuo acompañado por la deformación plástica, sin embargo, varios son los caminos en los cuales el hidrógeno y las dislocaciones pueden interaccionar para formar microscópicas fracturas en los materiales. Por ejemplo uno de los caminos es la formación de hidruros. El Nb, Ta, Ti, V y Zr forman hidruros estables y frágiles. Estos hidruros pueden formarse en la punta de la grieta. La baja resistencia a la fractura de estos hidruros facilita el crecimiento de grieta por cleavage, al suceder la fractura de los hidruros la grieta avanza y se arresta en donde la matriz de material es mas resistente, entonces vuelve a ocurrir el proceso de formación de hidruros, y es así como el proceso de cleavage y arresto se repite, generando así un proceso discontinuo de crecimiento de grieta[61].

1.2.4 Interpelación de los aceros microaleados y el fenómeno de AAMA.

Los aceros microaleados han sido objeto de muchas investigaciones durante años y actualmente todavía se siguen caracterizando los mismos en cuanto a

microestructura se refiere, ya que la diversidad de procesos de fabricación pueden dar variaciones a este tipo de microestructuras. La manera en que precipitan las segundas fases, la forma en que se presentan las inclusiones y lo que pueden inducir estas o la influencia que tiene uno que otro elemento en la estructura y propiedades del mismo es muy importante[74,75,76,77,78,79,80,81,82,83]. Uno de las principales características que colocan a estos aceros en un puesto relevante en el consumo como material estructural es la resistencia que poseen. Sin embargo, el tener buena resistencia no es todo lo que se busca en un acero, como otros aceros los microaleados son susceptibles a diferentes ambientes de servicio. Como se ha mencionado anteriormente los ambientes donde el H_2S se encuentre presente es sumamente perjudicial para estos. Los API 5LX son una variante de estos aceros y como se ha relatado a lo largo de estas paginas son ampliamente usados en la fabricación y puesta en servicio de líneas de transmisión de hidrocarburos donde obviamente el ambiente de H_2S se encuentra involucrado. Esto ha promovido indudablemente que los investigadores actualmente sigan abocando esfuerzos en estudiar la fragilización por hidrogeno y el CBE para tratar de ir mas a fondo y entender aun mas la naturaleza de estos mecanismos de agrietamiento[84,85,86,87,88,89,90,91,92,93]. La aplicación de modelos para explicar muchas particularidades en cuanto a fragilización por hidrogeno y CBE es otra de las tendencias que se sigue en el tema, en donde por ejemplo en la fragilización por hidrogeno se desarrollan modelos desde el punto de vista atómico (intercambio de cargas, forma en la que el hidrogeno se sitúa en los sistemas atómicos de los diferentes materiales) hasta el punto de vista Macro(influencia en las propiedades mecánicas) y en cuanto a CBE, modelos que simulen los diferentes mecanismos y situaciones de agrietamiento[94,95,96,97]. La susceptibilidad al medio ambiente de estos aceros como la de otros materiales es estudiada actualmente mediante diferentes pruebas que simulan a nivel de Laboratorio el mecanismo de CBE en ambientes de gas amargo (H_2S), obteniéndose una gama de resultados que caracterizan el comportamiento en cuanto al crecimiento de grietas y falla inminente de estos materiales[98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,

114,115]. Estos resultados van desde evidencias vía microscopía hasta cálculo de diferentes propiedades como lo son velocidades de crecimiento de grietas, velocidades de corrosión, K_{ISCC} , así como otras características de el agrietamiento y falla de los materiales en cuestión.

Aparte de toda la teoría que podemos aplicar a los fenómenos de AAMA muchos investigadores se han dado a la tarea de explicar de manera diferente como se da el fenómeno de CBE en medios ambientes agresivos. La fractura, procesos de corrosión y esfuerzos mecánicos interaccionan en una variedad de mecanismos que finalmente llevan al agrietamiento y falla de metales. Como antes se ha mencionado la propagación y arresto de una grieta dependerá en muchos casos de los elementos presentes en la microestructuras como lo son precipitados, inclusiones, tamaño y morfología del grano. El agrietamiento en aceros ferríticos, ocurre usualmente a lo largo de los límites de grano de la ferrita en donde la presencia de precipitados tales como carburos en los límites de grano son de principal influencia en el agrietamiento[53]. En condiciones bainíticas muchos aceros tienden a fallar a lo largo de los límites de grano de la austenita primaria[128] y muchos investigadores[129,130] creen que el agrietamiento se encuentra ligado a la segregación de fósforo y C en los límites de grano, así estos mismos investigadores plantean también que elementos como el Ti y Nb promueven la segregación de fósforo hacia los límites de grano, además Wei y Grabke detectaron que el V influye muy poco en la segregación de fósforo en los límites de grano[129,130]. También adiciones considerables pueden prevenir la fragilización. Además se ha detectado que altos niveles de Mn incrementa el nivel de corrosión en los límites de grano[130]. Actualmente se plantean modelos en donde los precipitados son como antes se mencionó de importante influencia en el agrietamiento de materiales, D.P. Fairchild, D.G Howden, y W.A.T. Clark [131] han trabajado en el ámbito de comprender la influencia de los precipitados de TiN en la interacción con la punta de las grietas. Estas personas estudian la posibilidad de que precipitados de TiN induzcan el Cleavage, claro esta que estos investigadores han encontrado evidencias de que esto es así[132]. De estas evidencias estas personas plantean un modelo en donde se aprecia el mecanismo por el cual la grieta según sus evidencias interacciona con los

precipitados[132]. Refiriéndose a fragilización además de formarse microgrietas internas por fenómenos de presión interna, se ha encontrado también que elementos de la microestructura como lo son inhomogeneidades estructurales, inclusiones alargadas(MnS), inclusiones aglomeradas son precursoras también de grietas internas[133,134]. Entonces de las palabras anteriores podemos aseverar que sin duda alguna la microestructura en conjunto con las diferentes elementos que la conforman es de suma importancia en los fenómenos de nucleación, crecimiento, arresto de la grieta así como también la falla del material, pero lo que no sabemos o no podemos asegurar es de que manera interaccionan los diferentes elementos de la microestructura a la grieta.

Como se ha querido dar a entender con las líneas antes escritas, diversos pero pocos son los mecanismos que se plantean en cuanto a la nucleación, propagación y arresto de grietas en los materiales, unos plantean el estudio desde el punto de vista neto de la microestructura, otros plantean desde el punto de vista del medio ambiente en cuanto a la interacción que tenga este con la microestructura y una vez aunados estos dos factores como interaccionan con la grieta como por ejemplo la absorción de hidrogeno al seno del material. El problema del hidrogeno ha sido estudiado por diversos investigadores [73,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144] una gran parte de ellos plantean mecanismos, pero los mecanismos planteados hasta el momento difieren mucho unos de otros y por ende no se ha podido aun unificar criterios para poder dilucidar de que manera el hidrogeno afecta el fenómeno de agrietamiento asistido por el medio ambiente, algunos proponen una interacción directa del hidrogeno con las dislocaciones, otros plantean que el hidrogeno forma zonas enriquecidas del mismo y por ende estas zonas interaccionan con la grieta en continuos crecimientos y arrestos de la misma y asi mas investigadores plantean modelos de diferentes índoles para explicar el daño que puede ocasionar el hidrogeno. Otros investigadores[145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156] plantean la situación tomando como objeto pequeñas películas formadas en la punta de la grieta producto de la repasivación que al romperse inducen clivaje y así de esta manera la grieta va avanzando. Otra gama de investigadores[157,158,159,161,162,163,164,165,166,167,168,155,147,148]

describen el fenómeno basados en procesos a los cuales denominan mecanismos de disolución en donde el ambiente interactúa con la microestructura de manera netamente electroquímica y por ende el crecimiento de la grieta se va a deber a procesos netamente electroquímicos como lo es la disolución anódica. Galvele [168] Plantea un mecanismo muy particular en donde el prácticamente solo se ha avocado a demostrar. El "**Mecanismo de Movilidad Superficial**" bautizado así por Galvele se basa fundamentalmente en el transporte de un átomo de la punta de la grieta por difusión superficial. El asevera que el átomo es transportado desde una zona afectada por alto esfuerzo (punta de grieta) a una zona de bajo esfuerzo (superficie de fractura detrás de la punta de grieta, entonces Galvele plantea que la grieta avanza por el espaciamiento atómico que deja cada átomo en cada movimiento migratorio. Este mecanismo ha sido criticado ampliamente pero sin lugar a duda es un mecanismo que si quizás no es del todo muy valedero, sin embargo no se aleja de lo que quizás de alguna manera pueda ocurrir en algún momento del crecimiento de una grieta.

Petch y Stables[169] aseveran que los arreglos de dislocaciones son un prerrequisito para el agrietamiento relacionándose esto con la deformación plástica. Aunque todavía la relación entre deformación plástica y el crecimiento de grieta no esta del todo entendida, muchos datos de laboratorio muestran una correlación entre la tasa de deformación, incluso para sistemas donde el mecanismo envuelve ingreso de hidrogeno en el material[61].

La interacción de la grieta con precipitados, inclusiones, dislocaciones, y problemas generados por hidrogeno es lo que podríamos predecir en cuanto al agrietamiento asistido por el medio ambiente, lo que quizás no se puede predecir es de que manera van a interactuar con diferentes tipos de microestructuras y que mecanismos van actuar primero o después en el caso de que hubiera una mezcla de los mismos. El estudio de las evidencias por distintos medios como en el caso de la Microscopía Electrónica nos dan una idea de lo que ha pasado y así podemos medianamente discernir lo que ha sucedido durante el agrietamiento de una material. Podría ser que algunos induzcan que la grieta cambie de un patrón intergranular a un patrón de cleavage

o también se pueden tener la presencia de hidruros formados obviamente por la presencia de hidrogeno y Ca, Nb, Ti, Ta, Zr en tal caso de que la composición química del acero presente estos elementos y si además el hidrogeno presente en el sistema y así estos como son fases muy frágiles y obviamente baja resistencia a la fractura promuevan el crecimiento de la grieta por Clivaje. Los mecanismos de disolución también dependen en gran parte de la reacción que tenga la microestructura con el medio ambiente, sin embargo si la reacción del metal frente al medio ambiente es severa podríamos esperar que la grieta se produzca por la combinación de los diferentes mecanismos planteados en párrafos anteriores.

Debemos también mencionar que pueden existir películas que induzcan clivaje y que den un avance de grieta como el que plantea Pug, Sieradzki y Newman[145,146].

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Composición Química

Para el presente estudio se utilizaron 4 versiones de un acero API 5L X65 (acero para manufacturar ductos de transmisión de hidrocarburos) de cuatro proveedores distintos; su composición química se observa en la tabla siguiente:

Tabla .2 Composición química de los aceros en Estudio

X65 / elemento (%)	X65 - 1	X65 - 2	X65 - 3	X65 - 4
C	0.1400	0.1000	0.0844	0.07
Mn	1.3100	1.2900	1.0290	1.48
Si	0.2360	0.2330	0.0322	0.25
P	0.0110	0.0160	0.0110	0.013
S	0.0300	0.0050	0.0082	0.002
Al	0.0023	0.0510	0.0219	0.040
Nb	0.0380	0.0470	0.0000	0.042
Cu	0.0130	0.0070	0.0130	0.09
Cr	0.1160	0.0130	0.0360	0.02
Ni	0.0220	0.1510	0.0356	0.8
Mo	0.0000	0.0000	0.0333	--
V	0.0030	0.0580	0.0536	0.064
Ti	0.0170	0.0160	0.0132	0.017
B	0.0004	0.0005	0.0000	-----
Ca	0.0000	0.0022	0.0000	-----

2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para la caracterización microestructural y evidencias de agrietamiento asistido por el medio ambiente se hizo uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido. Para el uso de dicha técnica, las muestras fueron desbastadas mediante el uso de papel de lija de SiC desde un numero de 120 hasta 600, después fueron pulidas mediante el uso de alúmina 1 μ m hasta 0.05 μ m hasta llegar a un pulido espejo. La microestructura de las muestras fué revelada mediante el uso de Nital al 2%. Después de la preparación, las muestras fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido(Figura 15).el cual tiene acoplado un equipo para obtener análisis químicos cuantitativo y cualitativos (EDX y EDS).



Figura .15 Microscopio Electrónico de Barrido, Edif. E Facultad de Química UNAM

2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La precipitación de los aceros en estudio fue analizada mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión. Para el uso de este microscopio las muestras tuvieron que ser preparadas de la manera siguiente:

Se obtuvieron muestras de cada uno de los aceros de 1x1x1cm, cada una de las muestras fue seccionada mediante cortes con un disco de diamante obteniéndose muestras de un milímetro de espesor aproximadamente. Se desbastaron manualmente con SiC hasta 200 micras aprox, luego se obtuvieron muestras de 3mm de diámetro y se desbastaron en forma mecánica hasta obtener un espesor de 20 micras y finalmente se desbastaron electroquímicamente en una solución de (ácido perclorico + alcohol). Las muestras se observaron en un microscopio de transmisión marca Jeol.



Figura .16 Microscopio Electrónico de Transmisión (C.C.F – UNAM)

2.4 Pruebas mecánicas

Las propiedades mecánicas de los aceros en estudio se obtuvieron mediante el uso de una máquina de tensión MTS. Las probetas utilizadas se manufacturaron con base en la norma ASTM G8.

La dureza se evaluó mediante un durómetro marca Leco acoplado a un analizador de imágenes. Las medidas fueron hechas en forma de malla (Figura 17) con un indentador Vickers con una carga de 100 gramos-fuerza (tiempo de indentación de 15s), se realizaron 20 huellas con una separación horizontal y vertical de 100 micras. Las mediciones se hicieron en tres zonas distintas de la probeta a manera de triángulo.

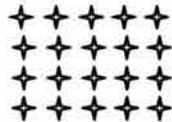


Figura 17. Disposición de las huellas de dureza



Figura 18 Microdurómetro acoplado a analizador de Imágenes, Lab de Nuevos Materiales Universidad Central de Venezuela

La siguiente tabla muestra la dureza y propiedades mecánicas obtenidas:

Tabla .3 Propiedades Mecánicas de los aceros en Estudio

API 5LX65 Acero	Esfuerzo de cedencia (MPa)	Resistencia maxima ala fractura (MPa)	Modulo de YoungE (Gpa)	Dureza (HV)
1	428	563	151	175.374
2	423	541	142	182.365
3	431	530	182	209.574
4	520	570	175	190

2.5 Pruebas de Agrietamiento Asistido por el Medio ambiente(AAMA):

Para la realización de las pruebas de agrietamiento asistido por el medio ambiente se utilizaron probetas tipo Wol modificadas según “Métodos de prueba de corrosión bajo esfuerzo de NACE, capítulo 7(“Probetas wol modificadas”) [120] (Figura.19) con un espesor de 6.5 mm las mismas fueron fatigadas para preagrietar el material y posteriormente cargadas a diferentes esfuerzos y expuestas al medio ambiente seleccionado para este trabajo.

2.5.1 Detalles de las pruebas

Para la obtención de las probetas tipo Wol modificadas se cortaron trozos de material longitudinal y transversal a la dirección de laminación, y de estos se manufacturaron las probetas. (Figura.19)

B: 6.5 mm

W: 16.575 mm

C: 20.8 mm

H: 8.06 mm

D: 4.667 mm

M: 5.005 mm

N: 0.39 mm

T: 4.0625 mm

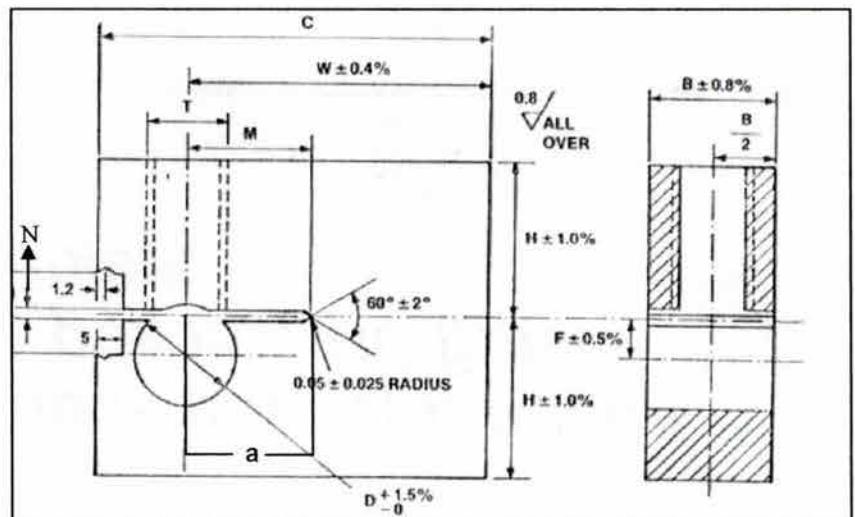


Figura.19 Probeta Wol modificada utilizada en las pruebas de AAMA

2.5.1.1 Preagrietamiento de Probetas

Las muestras fueron pulidas a espejo (mediante la técnica señalada al inicio de este capítulo) por ambas caras de la muesca y después sometidas a fatiga en una máquina Instron a la cual se le ajustaron unas extensiones para el

amordazaje de la probeta como lo muestra la figura 20. En la figura 22 se muestra algunas de las pregrietas obtenidas en cada acero.

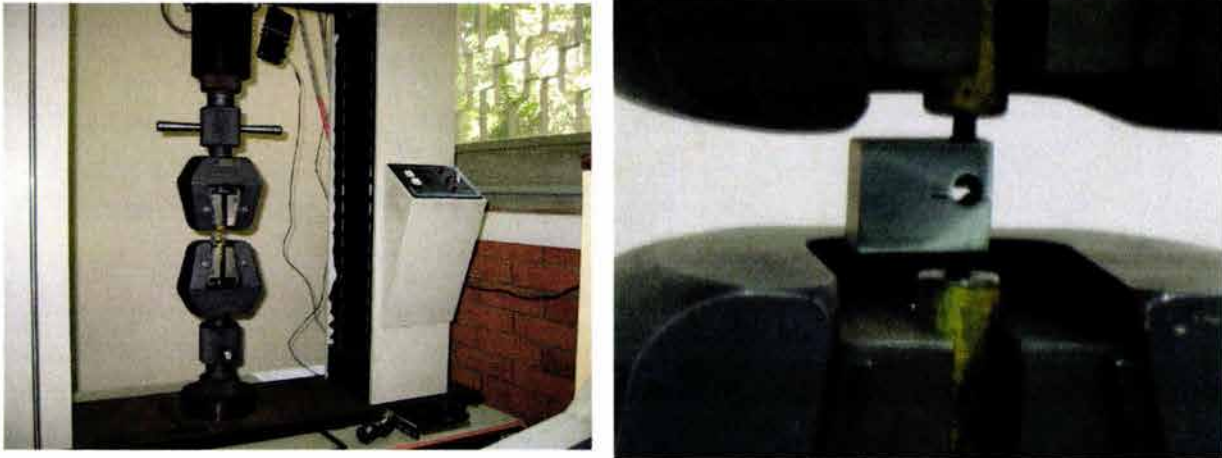


Figura.20 Amordazaje de Probetas para Fatiga

Para la obtención de la carga máxima y mínima para el proceso de fatiga se utilizaron algunas relaciones en base a la mecánica de la fractura:

$$K_{IC} = \sigma_y \sqrt{B/2.5} \quad [174, 175] \quad (a)$$

El valor de K_{IC} está referido, según mecánica de la fractura, al valor de intensidad de esfuerzo crítico por encima del cual el material inicia la coalescencia de microporos. Por debajo del valor de intensidad de esfuerzo crítico el material se mantiene dentro de los parámetros de la mecánica de la fractura elástico-lineal asegurando que la zona de fractura en los especímenes sea plana[215]. Sin embargo este valor de K_{IC} calculado por la relación (a) tiende a ser un valor aparente muy cercano al real del material bajo la configuración geométrica y espesor de las probetas de prueba. Si se toma en cuenta que el diseño de los especímenes es para ser cargados por debajo del valor de K_{IC} , ya que por encima estos se deforman, entonces por medio de un procedimiento muy practico se puede acercarse un poco mas al valor real del K_{IC} . Por procedimientos de carga que serán explicados mas adelante en este capítulo, se puede establecer si el valor que estamos obteniendo es cercano al valor de K_{IC} real. Aplicando carga a la probeta desde un valor de K_{IC} calculado y aumentando dicha carga por encima de este valor, se pudo apreciar que para valores de carga por encima pero cercanos al de la carga relacionada al K_{IC} calculado, la probeta se comenzaba a deformar en los brazos donde aplica la carga como se muestra en la figura 21, indicativo esto de no estar en

condiciones de esfuerzo plano lo cual estaría fuera de las condiciones del campo de mecánica de fractura elástico-lineal, por tanto el valor calculado por la relación antes mencionada es una aproximación muy aceptable del K_{IC} real para estos materiales. Cabe mencionar que el procedimiento antes descrito se practicó en todos los aceros teniendo el mismo comportamiento en cada uno de ellos. Este procedimiento fue hecho en probetas preagrietadas, y probetas no preagrietadas.

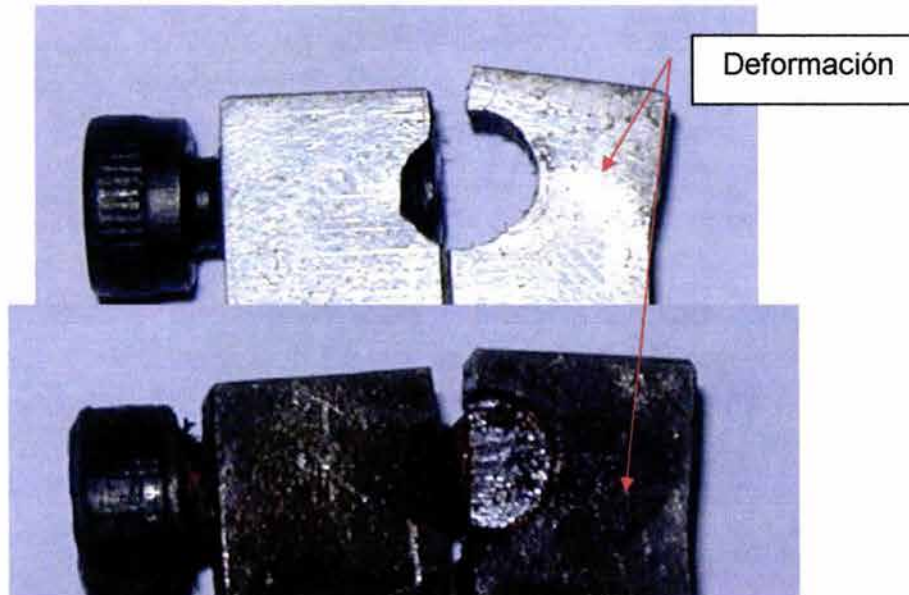


Figura 21. Deformación en brazos de probeta

Entonces basado en la norma ASTM 399, en donde se recomienda preagrietar al 80% del K_{IC} se procedió de la siguiente manera.

Entonces el 80% del K_{IC} va a ser igual al $K_{i\text{preagrietamiento}}$ y tomando en cuenta que para las probetas Wol modificadas existe una relación que partiendo del $K_{inicial}$ se puede hallar la carga en donde la probeta puede ser fatigada respetando las condiciones de esfuerzo plano al aplicar la carga.

Entonces la relación es:

$$K_{inicial} = \frac{Y \cdot P}{B \cdot \sqrt{a}}$$
 donde Y es el factor geométrico (que está en función de la relación $\left(\frac{a}{w}\right)$ que para este caso debe estar entre- $0.3 \leq \left(\frac{a}{w}\right) \leq 0.8$) propuesto por mecánica de fractura para este tipo de probeta y es igual a:

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

(a) es la distancia señalada en la (figura. 19) B es el espesor de la probeta
P es la carga aplicada (en este caso la carga máxima de fatiga)
entonces;

$$P_{(\text{carga máxima de fatiga})} = P_{\max} = \frac{K_{\text{inicial}} \cdot b \cdot \sqrt{a}}{Y}$$

Y la carga mínima del ciclo de fatiga se obtiene según norma de la relación

$$P_{\min} = 0.1 \cdot P_{\max}$$

En la tabla siguiente se muestra las cargas a las cuales se fatigaron los diferentes materiales

Tabla .4 Carga máxima y mínima para fatiga

Aceros /Carga	Relación $\frac{a}{w}$	Carga máxima (Kg)	Carga mínima (Kg)
1	0.307692308	219.7248	21.97248
2	0.316742081	218.2487	21.82487
3	0.349924585	204.8553	20.48553
4	0.316742081	265.6326	26.56719

La figura 22 muestra la evidencia de algunas de las pregrietas típicas para cada acero.

2.5.1.2 Instrumentación y cargado de muestras:

Después de fatigadas las muestras se instrumentaron para así poder ser cargadas. La instrumentación se hizo en base de la técnica de la cara opuesta[173]. Esta técnica permite cargar la probeta y estar seguros de que los esfuerzos están concentrados en la punta de la grieta.

La instrumentación consta de un deformímetro (galga extensiométrica) que va como antes se mencionó en la cara opuesta de la figura. Este deformímetro es colocado con un pegamento especial el cual no inhibe al deformímetro de ser sensible a deformaciones de muy poca magnitud. El deformímetro es simplemente una resistencia que al deformarse varía su nivel resistivo y esto es

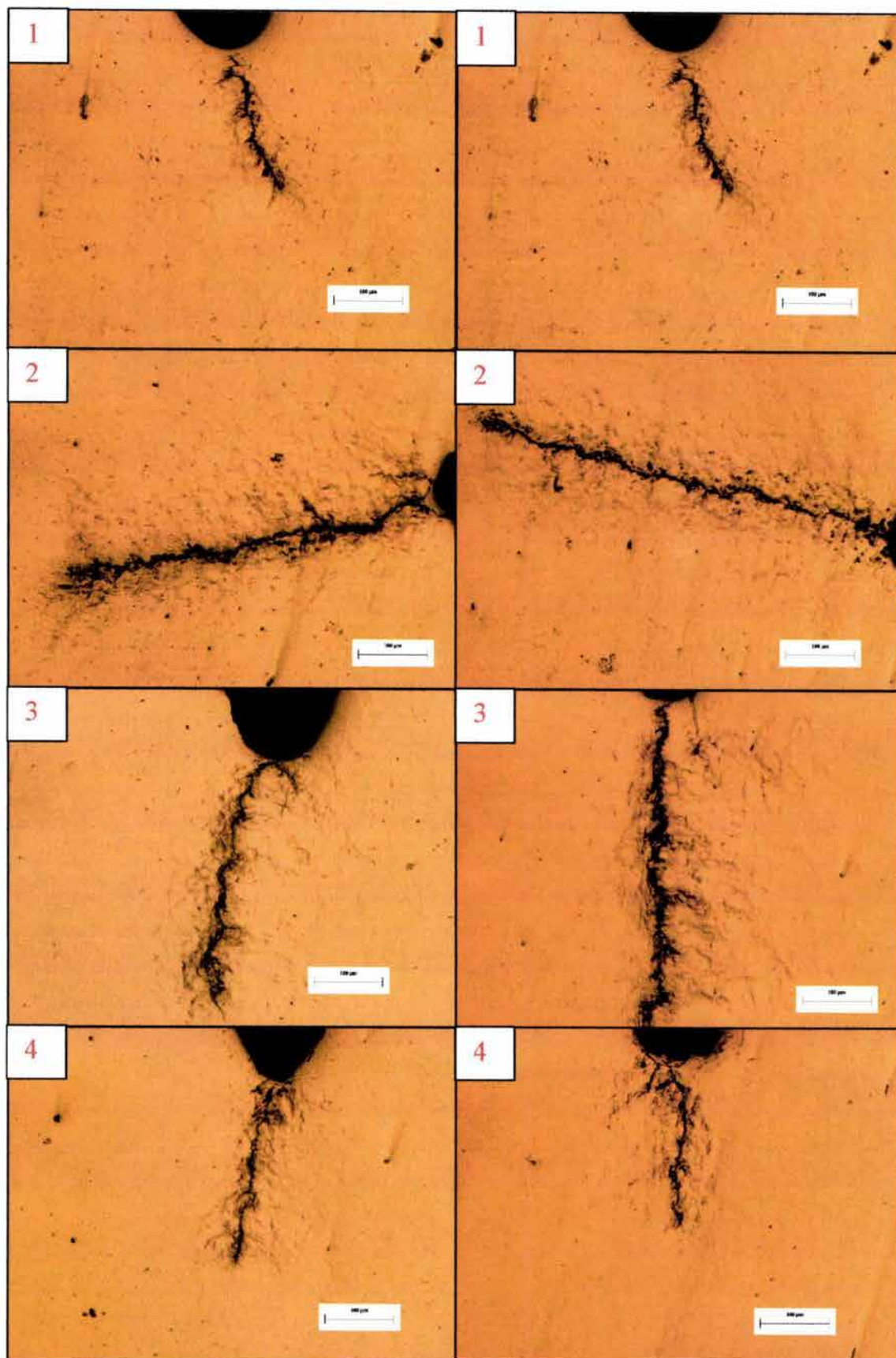


Figura.22 Evidencias de algunas de las Pregrietas obtenidas mediante Fatiga

captado en un equipo el cual lleva ese cambio de resistencia a microdeformaciones. Como es de esperarse a este pequeño deformímetro se le sueldan cables a manera de puente de Winston para así detectar las microdeformaciones en el equipo que se señala en la Figura 23.

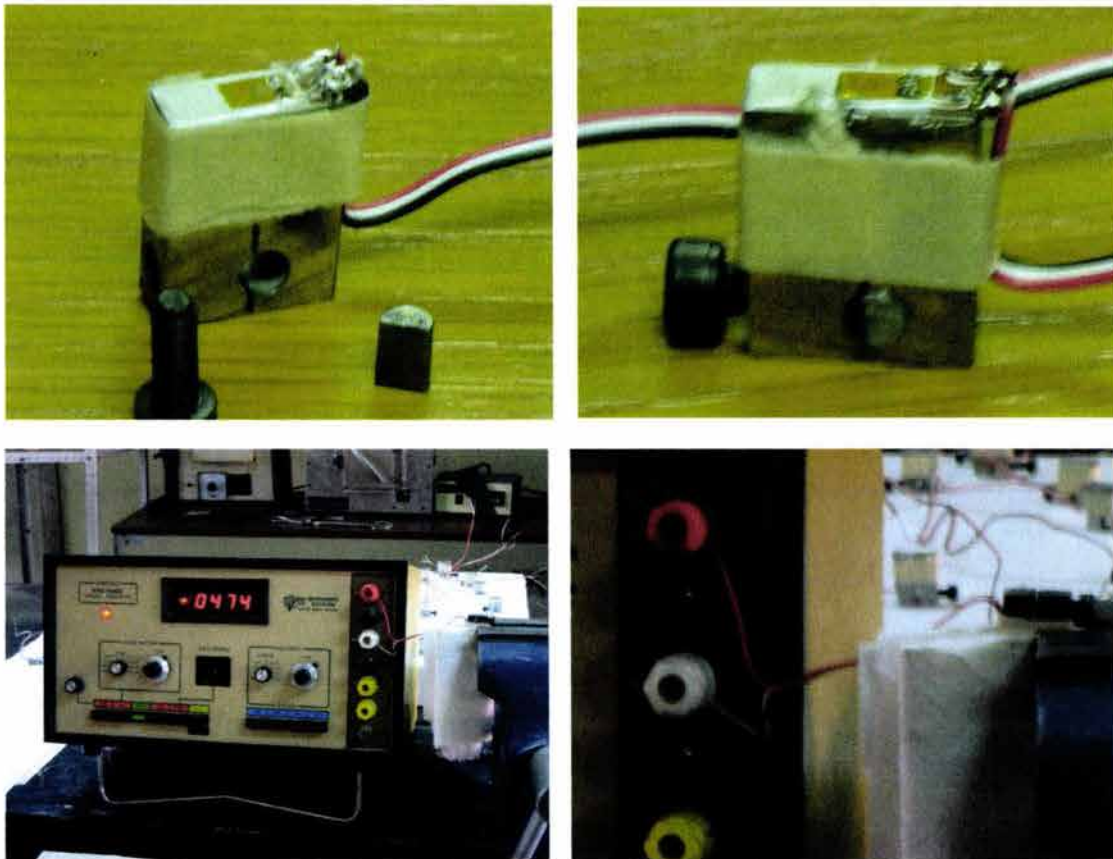


Figura.23 Instrumentación y cargado de las Probetas

El procedimiento matemático que permite saber el nivel de microdeformaciones a la cual el material debe ser cargado se resume en las siguientes ecuaciones:

Las probetas serán cargadas a 95% , 75% y 50% de su intensidad de esfuerzos máxima para que se produzca deformación plástica K_{IC} . Entonces $0.95 K_{IC}$, $0.75 K_{IC}$, $0.50 K_{IC}$, serán nuestros los valores de K_i iniciales, y mediante la relación

$$K_{inicial} = \frac{Y \cdot P}{B \cdot \sqrt{a}}$$

se encuentra la carga P a la cual el material va a ser cargado según los distintos valores de intensidad de esfuerzo. Claro que se debe de aclarar que los valores de Y y (a) no serán los mismos que se utilizaron para el calculo de la carga para preagrietar, entonces estos deben ser hallados nuevamente, en donde ahora (a) deberá ser igual a $(a) +$ (longitud de la grieta obtenida por fatiga). Esta carga debe de ser traducida a valores de deformación ya que el equipo que determina el nivel de carga que estamos aplicando da los valores en deformación como se mencionó anteriormente.

Según la técnica de la cara opuesta[173], se deriva una relación que esta en función de la geometría de las probetas que se están utilizando en el presente estudio.

Para determinar la equivalencia entre deformaciones y carga utilizamos la siguiente relacion:

$$A^* = [\text{deformación}_{(\text{cara opuesta})} / P] \cdot B \cdot W \cdot E$$

En donde A^* está en función de la relación (a/w) . Estos valores esta representados en tabla en la referencia [173]. Sin embargo el valor de deformación que nos da esta relación es muy pequeño hay que llevarlo a valores micro ya que el equipo trabaja a nivel de microdeformaciones.

En la tabla siguiente se dan las condiciones de cargado de cada una de las probetas:

Tabla .5 Condiciones de carga de Probetas

probetas	(a) m	(a/w)	A^*	P (Kg)	Microdefor.
1-1	0.00545	0.328808446	4.06	199.5187811	487.968796
1-2	0.00535	0.322775264	4.06	134.7074092	329.4577679
1-3	0.00547	0.330015083	4.06	252.0809404	616.5215741
1-4	0.005443	0.328386124	3.76	252.9488971	572.9317232
1-5	0.0053833	0.324766214	3.76	134.1476003	303.8456252
1-6	0.0054833	0.330799397	4.06	198.6815951	485.9212664
2-1	0.005533	0.333815988	4.06	195.1090717	507.42789
2-2	0.0053	0.319758673	3.49	200.9589396	449.2660436

2-3	0.005533	0.333815988	4.06	130.0727145	338.28526
2-4	0.005486	0.330980392	4.06	130.856922	340.3247795
2-5	0.005533	0.333815988	4.06	195.1090717	507.42789
2-6	0.005366	0.323740573	3.76	252.4443046	608.0289526
3-1	0.006	0.36199095	5.13	236.978839	604.2755534
3-2	0.00591	0.356561086	4.77	126.2073577	299.234143
3-3	0.006	0.36199095	5.13	187.0885571	477.0596474
3-4	0.006	0.36199095	5.13	236.978839	604.2755534
3-5	0.00594	0.358371041	4.77	188.5681317	447.0898078
3-6	0.00595	0.358974359	4.77	125.5473021	297.6691696
4-1	0.00605	0.365007541	5.13	224.6732392	599.0869303
4-2	0.00599	0.361387632	5.13	150.9687678	402.5553555
4-3	0.00615	0.371040724	5.50	280.8586965	802.9189327
4-4	0.005995	0.361689291	5.13	286.6522736	764.3528498
4-5	0.006	0.36199095	5.13	226.1557732	603.0400791
4-6	0.006	0.36199095	5.13	150.7705155	402.0267194
1-1T	0.005383	0.324766214	3.76	254.8804405	577.3066878
1-2T	0.00540833	0.326294419	3.76	200.5773095	454.3095656
1-3T	0.00545	0.328808446	3.76	133.0125207	301.274659
1-4T	0.00545	0.328808446	3.76	133.0125207	301.274659
1-5T	0.005533	0.333815988	4.06	197.4153255	482.8243145
1-6T	0.005608	0.338340875	4.06	247.6609254	605.7114168
2-1T	0.005641	0.340331825	4.40	128.2778298	361.5556213
2-2T	0.0057	0.343891403	4.40	190.9533733	538.2088675
2-3T	0.005741	0.346365008	4.40	240.5906257	678.113227
2-4T	0.005441	0.32826546	3.76	197.4137856	475.4842754
2-5T	0.0054	0.325791855	3.76	132.2956062	318.6427952
2-6T	0.0053	0.319758673	3.49	254.5479902	569.0703219
3-1T	0.00615416	0.371291704	5.5	122.21803	334.1227605
3-2T	0.006283	0.379064857	5.5	228.290919	624.1075238
3-3T	0.0064	0.38612368	5.87	177.4546308	517.7660025
3-4T	0.00603333	0.36400181	5.13	124.1802287	316.6488482
3-5T	0.006083	0.366998492	5.13	234.4042955	597.7106901

3-6T	0.0064	0.362956259	5.13	186.6954412	476.0572359
4-1T	0.005633	0.33984917	4.06	300.5046218	634.1592371
4-2T	0.00545	0.328808446	3.76	242.8721611	474.6644599
4-3T	0.005525	0.3333333333	4.06	160.372025	338.4353971
4-4T	0.0055	0.331825038	4.06	241.3285988	509.2792223
4-5T	0.00550833	0.332327602	4.06	305.3575515	644.4004447
4-6T	0.005491	0.331282051	4.06	161.0708064	339.9100457

2.5.1.3 Exposición al medio ambiente:

Luego de cargar las muestras se les retiró el deformímetro y se les expuso al medio ambiente seleccionado para esta tesis, norma NACE TM0177 – 90[119] la cual consta de una solución acuosa de 5%NaCl y 0.5% ácido acético y después sulfidrada hasta saturación.

Para exponer las muestras a estos ambientes amargos se diseñaron reactores de vidrio según las dimensiones de las muestras y la cantidad de muestras a exponer en cada reactor. Dicho reactor cuenta con dos entradas y una salida de gas, cuenta con un portamuestra a manera de émbolo que a su vez sirve de sello para evitar el escape de gases, dicho émbolo es completamente movable ya que se desliza a través de un O-ring de teflón el cual resiste a su vez temperatura e inhibe el escape de gases. En el portamuestra se pueden colocar de 4 a 8 muestras ya que tiene suficiente espacio para colocar solución según la cantidad de área a exponer, además posee una entrada en el cual se coloca un termómetro que se desliza por otro O-ring más pequeño con las mismas propiedades de los O-rings antes mencionados. Una vez colocadas las muestras en el portamuestras se procedió a colocar solución en el reactor y a sellar el reactor, el cual queda sellado en base a una unión cónica en la cual se le coloca grasa de vacío y se ajusta con una serie de elásticas. El émbolo se mantiene arriba para que las muestras no toquen la solución hasta que la misma este dehaireada y sulfidrada.

El dehaireo de la solución se hizo con nitrógeno a un flujo de 300 ml/min por aproximadamente una hora, luego se cierra la entrada y se abre la segunda entrada para sulfidar a una velocidad de flujo de 200ml/min por media hora. La salida de gas del reactor se encuentra conectada a un envase sellado el cual neutraliza el gas excedente con sosa cáustica al 30% saliendo de este envase directamente a un ducto de una campana de absorción de gases. Una vez sulfurada la solución, el émbolo del reactor se presiona hacia abajo exponiendo las muestras al medio y así permanecen por 30 días. Cabe mencionar que todos los días se sulfidra la solución por media hora al mismo flujo anteriormente mencionado. Los reactores fueron soportados en parrillas de calentamiento ya que se hicieron pruebas a temperatura ambiente y a 55°C, con el fin de acercarse más a las condiciones internas en el ducto. En las figuras siguientes se muestra el arreglo visto desde varios ángulos mostrando todos los detalles del mismo. En la figura.24 se muestra el arreglo desde varios ángulos.





Figura.24 Arreglo para pruebas de AAMA

2.6 Pruebas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas utilizadas en este estudio fueron Ruido Electroquímico, Curvas de Polarización, Curvas de Polarización Cíclica, Resistencia a la Polarización Lineal (R_p). Para la realización de estas pruebas también se diseñó una celda para sulfhidrar y hacer las pruebas in situ. La celda consiste en un recipiente de vidrio con dos entradas y una salida para gases. Para los electrodos, en cada boca hay una conexión cónica de vidrio, cuya conexión tiene una entrada con un O-ring de teflón para la entrada del electrodo y a la vez inhibir la salida de gases, para el electrodo de referencia se le adapto una extensión (Luggin), para que el electrodo de referencia no tocara la solución y la extensión acercara lo más posible el electrodo a la muestra. El electrodo de trabajo es movable y es armado con un tubo de vidrio dentro del cual va la varilla que hace contacto con la muestra expuesta al medio, este tubo se desliza por un O-ring. Todos los electrodos son movibles a manera de émbolo. Para hacer pruebas de ruido electroquímico, el electrodo de trabajo se armaba con dos varillas las cuales hacían contacto con los dos electrodos de

trabajo. Para evitar que el ambiente dentro de la celda afectara la zona de contacto entre la muestra y la varilla, entonces esta zona fue protegida por una serie de O-ring de neopreno y además fue todo recubierto con teflón hasta la conjunción del tubo de vidrio con uno de los O-rings. Esta protección es muy necesaria ya que el ambiente dentro de la celda a temperaturas de 55°C es demasiado agresivo y los gases y la condensación tienden a afectar la varilla que se encarga de conectar la muestra expuesta generándose así un par galvánico que hace imposible que se genere una curva de polarización confiable. Una vez armado el electrodo de trabajo se coloca en el portamuestra, se coloca solución en la celda y se sella. Se comienza el deaireo de la solución por una hora a 200 ml/min, los electrodos están fuera de la solución; después de deairear se sulfhidra a un flujo de 200ml/min por media hora. Una vez sulfhidrada la solución todos los electrodos se presionan hacia abajo a manera de émbolo hasta sumergirlos en el medio y se comienza la prueba. Para las pruebas a 55°C el procedimiento es el mismo, pero los electrodos se presionan solo hasta que la solución dentro de la celda alcance una temperatura de 55°C aproximadamente. En todas las pruebas el electrodo de referencia utilizado es un calomel saturado, la solución dentro de la extensión es una solución acuosa de KCl saturada. El contraelectrodo utilizado es grafito. Las pruebas se hicieron a cada acero a temperatura ambiente y a 55°C . En la figura 25 se muestra el arreglo visto desde varios ángulos mostrando todos los detalles del mismo.





Figura.25 Arreglo para pruebas Electroquímicas Instrumentación y cargado de las Probetas Composición química de los aceros en Estudio

2.5.1 Condiciones de prueba

Para obtener resultados de las pruebas de resistencia de polarización lineal, se utilizó una diferencia de potencial de ± 15 mV, un tiempo de estabilización de 5 min y una velocidad de barrido de 10mV/min, para tratar de analizar un poco la degradación del medio durante las pruebas electroquímicas se evaluó R_p a los 0 min, después a los 45 min y después a los 90 min estando las muestras inmersas en la solución durante todo este tiempo.

Las curvas de polarización se efectuaron con un intervalo de barrido desde -1500 por debajo del potencial de corrosión y $+2000$ mV por encima del mismo, un tiempo de estabilización de 10 min, y una velocidad de barrido de 40 mV/min. Las curvas de polarización cíclica se efectuaron con el mismo intervalo de barrido que para las curvas de polarización anteriores dando tres barridos, es decir ciclo y medio.

La técnica de Ruido Electroquímico se efectuó con una recopilación de 4096 datos de potencial y voltaje en cada prueba a dos datos por segundo. El tiempo de estabilización fué de 5 min.

2.6 Seguimiento electroquímico de los eventos cercanos a la punta de la grieta (Monitoreo).

Este conjunto de pruebas fue diseñado para monitorear ruido electroquímico en muestras Wol modificadas a las cuales se les dió el mismo trato que a las muestras anteriores para el preagrietado y cargado. El reactor utilizado es similar a los reactores utilizados para hacer pruebas de corrosión bajo esfuerzo, pero tiene entradas adaptadas para el uso de electrodo de referencia y cables de conexión para el monitoreo. Para el electrodo de referencia se utilizó una extensión de vidrio a manera de Luggin con un capilar de dos milímetros de diámetro y una punta Vicor. Para hacer mediciones en cada una de las muestras se llevaba la extensión hacia la preagrieta de la muestra para asegurar que el intercambio iónico se diera cerca de la grieta y que los eventos que reflejara la señal de ruido electroquímico fueran casi en su totalidad de la actividad en la grieta. El medio utilizado para este experimento fue el mismo que se ha descrito anteriormente.

El monitoreo se llevó a cabo de la siguiente manera. Para poder asemejar lo mejor posible el ambiente en el ducto, durante el día se calentaba el ambiente hasta 55°C y en la noche se dejaba que la temperatura descendiera por lo menos hasta unos 25°C, las mediciones se hacían en la mañana a las 8 am aprox. y en la tarde a las 4 pm aproximadamente. Se hacían mediciones en cada acero de 4096 datos a 2 datos por segundo. Este monitoreo se mantuvo por 15 días para cada acero. Cabe mencionar que todos los días se sulfhidra la solución de la misma manera que se hizo para las pruebas de agrietamiento asistido por el medio ambiente sin monitoreo.

Para la ejecución de todas las pruebas electroquímicas de este proyecto se utilizo un potenciostato marca ACM GILL. En la figura 26 se muestra el arreglo visto desde varios ángulos mostrando todos los detalles del mismo.

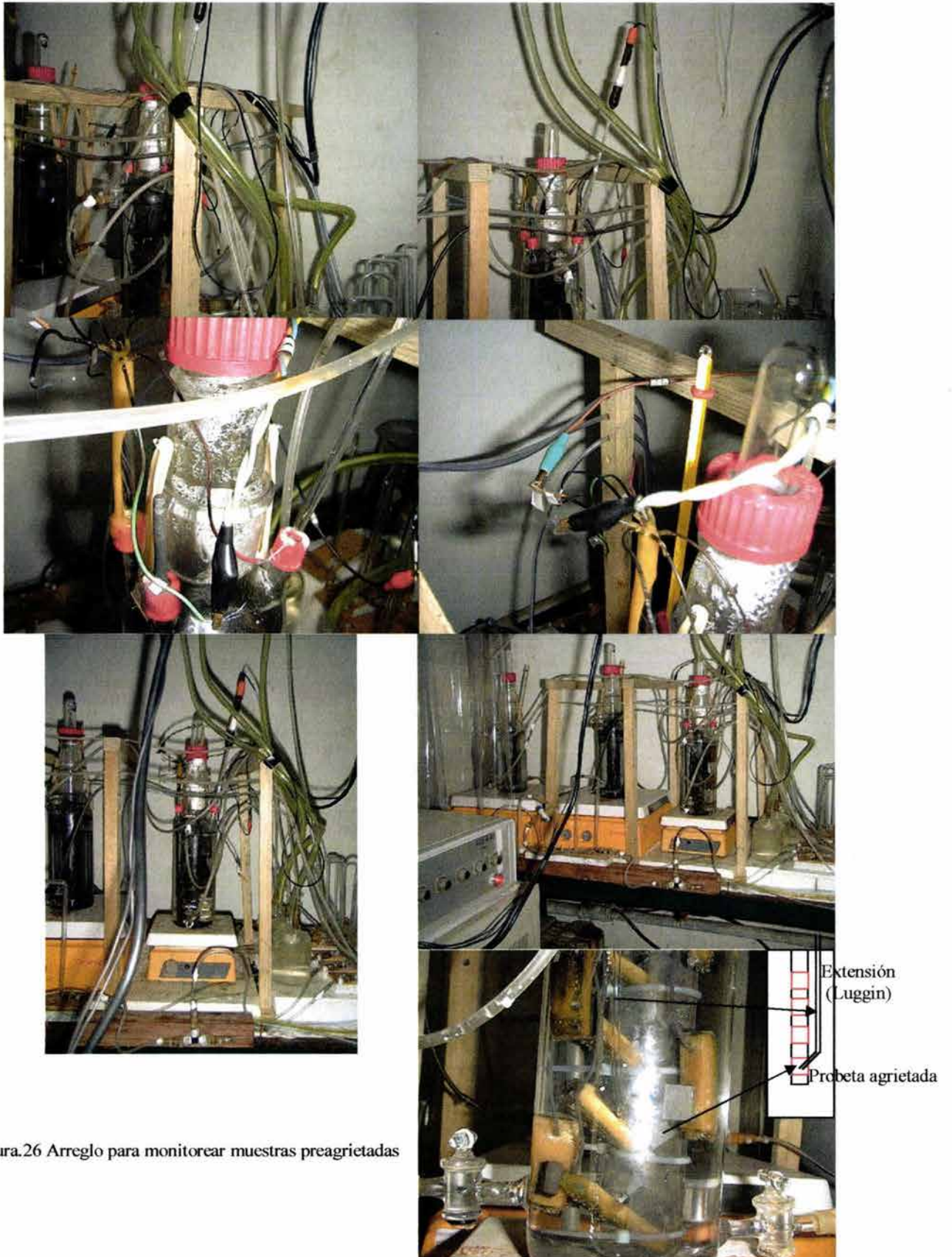


Figura.26 Arreglo para monitorear muestras preagrietadas

Aclaratoria: La palabra **Monitoreo** se está utilizando para simplificar la redacción, y que la misma se relaciona de manera directa con el título de esta sección “Seguimiento de los eventos cercanos a la punta de la grieta”, esta aclaratoria se hace ya que se sabe de antemano que la palabra Monitoreo no está definida en el idioma español.

2.7 Fractura de probetas agrietadas

Después de obtener evidencias vía SEM de las probetas expuestas a los medios en la parte de **exposición al medio ambiente**, éstas se fracturaron mediante la inmersión de las mismas en nitrógeno líquido y forzadas a fracturarse mediante la aplicación de carga con una cuña. Las Superficies de fractura fueron limpiadas con una solución acuosa de ácido acético al 10% a temperatura de ebullición.

Capítulo III

Resultados y Discusión

3.1 Sección I : Características Microestructurales

3.1.1 Microestructura:

Las características microestructurales de los aceros microaleados son muy particulares, estos como se ha mencionado en el Capítulo 1. Se caracterizan por tener en primer lugar un tamaño de grano fino proveniente de un proceso de laminación termomecánicamente controlado. Cualidades tales como precipitación de elementos como titanio, niobio, vanadio, altas resistencias a la cedencia, etc, son también otras características fundamentales de este tipo de aceros. Las figuras (27, 28, 29 y 30) muestran las microestructuras de cada uno de los aceros en estudio.

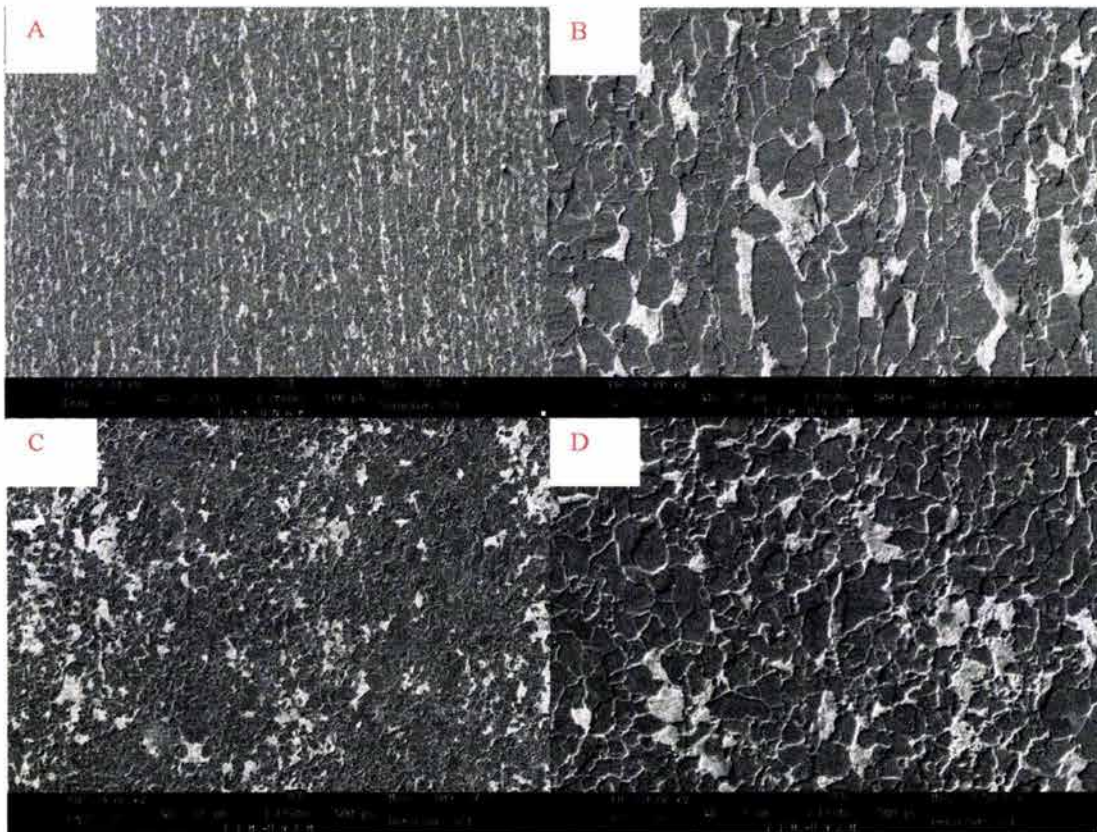


Figura 27. Microestructura del acero1

La figura 27 muestra la microestructura de un acero microaleado de denominación API 5L X65. Como lo muestran las micrografías, la microestructura se conforma de granos de ferrita y colonias de perlita, formando una estructura de grano fino.

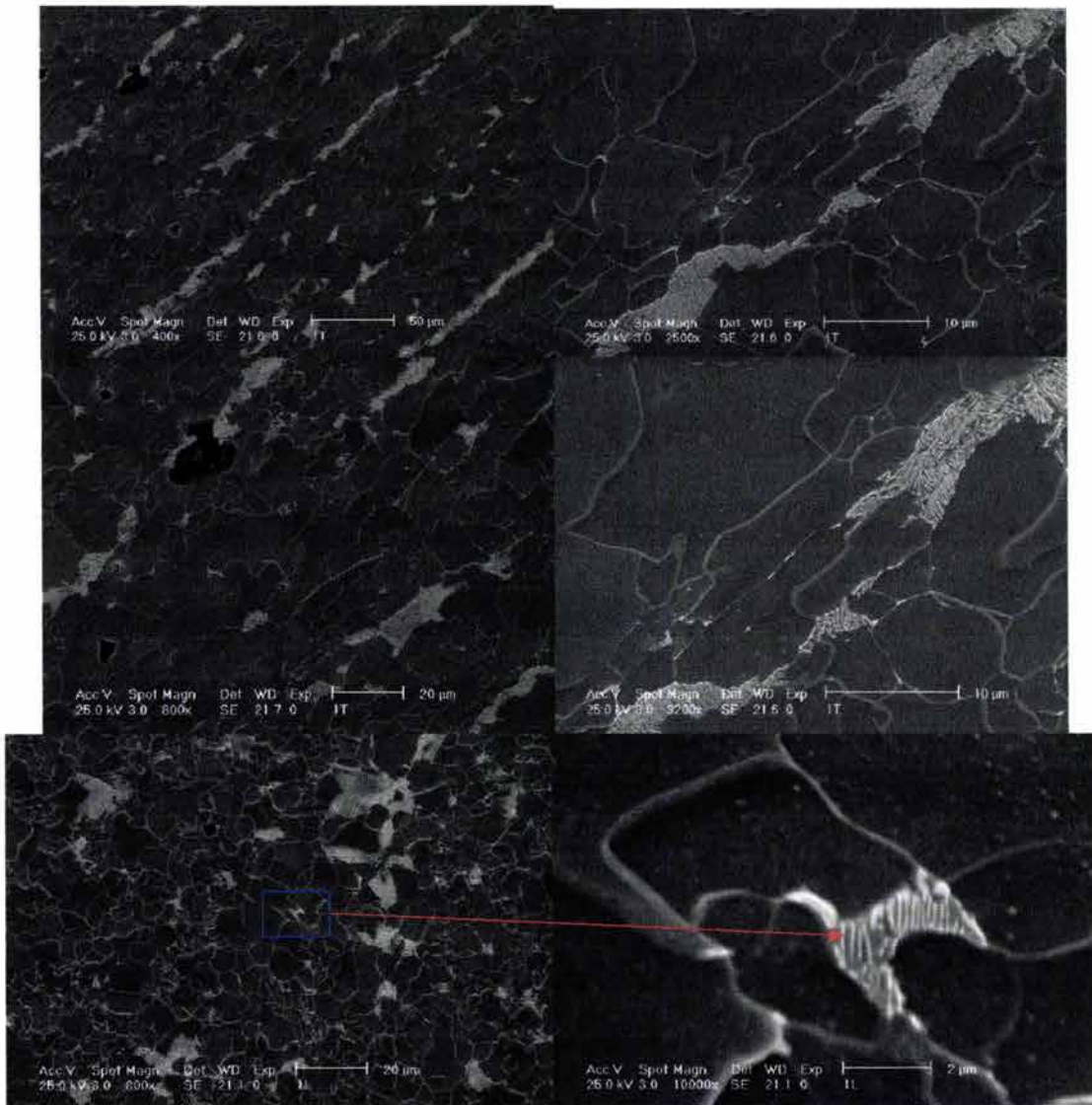


Figura 28. Microestructura del acero 2

La figura 28 muestra otro acero de la misma denominación (API 5L X65) con una estructura similar al acero anterior, pero en este caso parece tener un porcentaje menor de perlita. La figura 29 muestra otro acero de la misma

denominación que los anteriores pero con una estructura totalmente diferente de tipo martensítico-bainítica, y el último acero en estudio se muestra en la figura 30 también con una estructura ferrítico-perlítica pero con una porción o porcentaje en zonas perlíticas menor a los aceros 1 y 2.

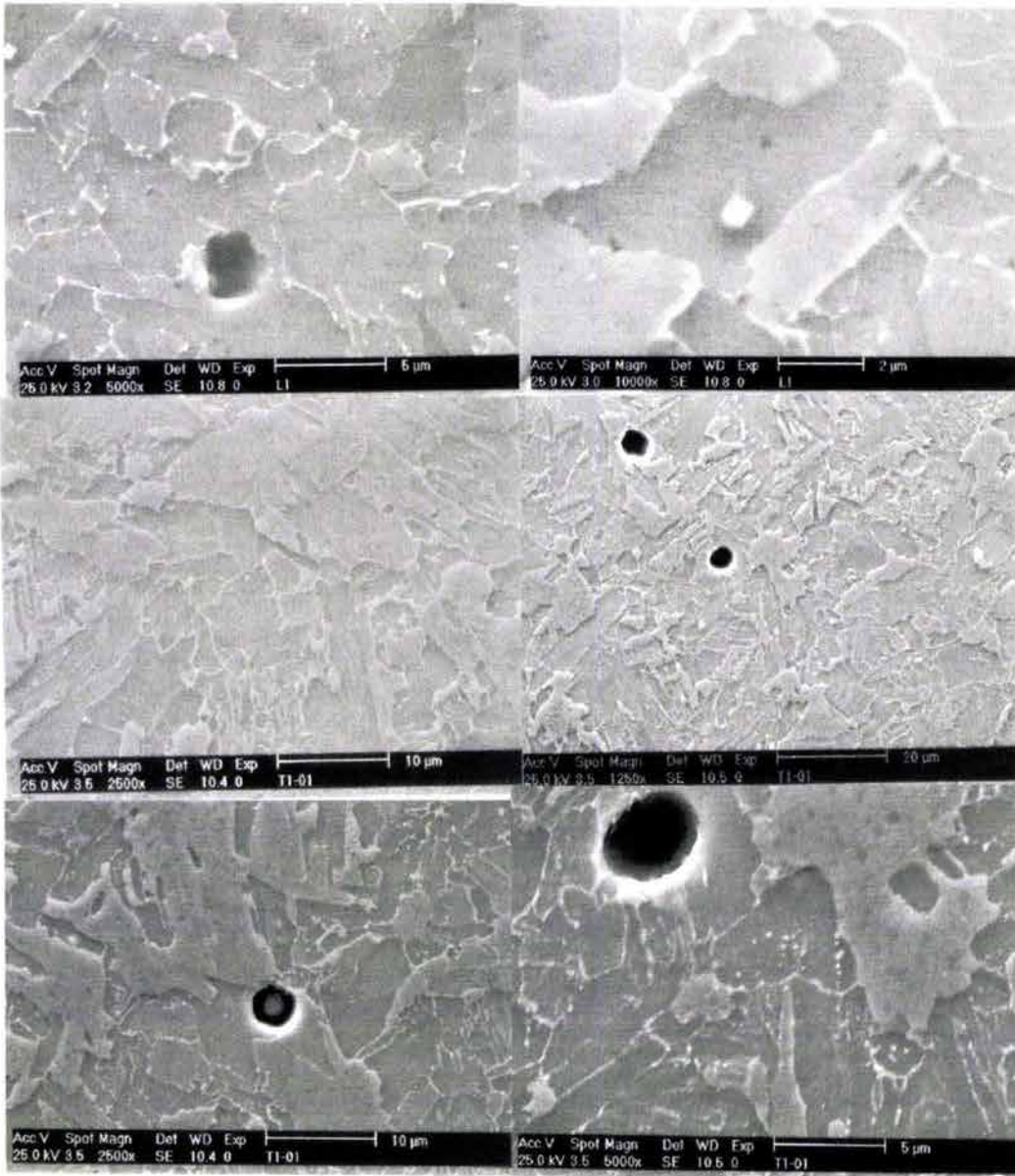


Figura 29. Microestructura del acero 3

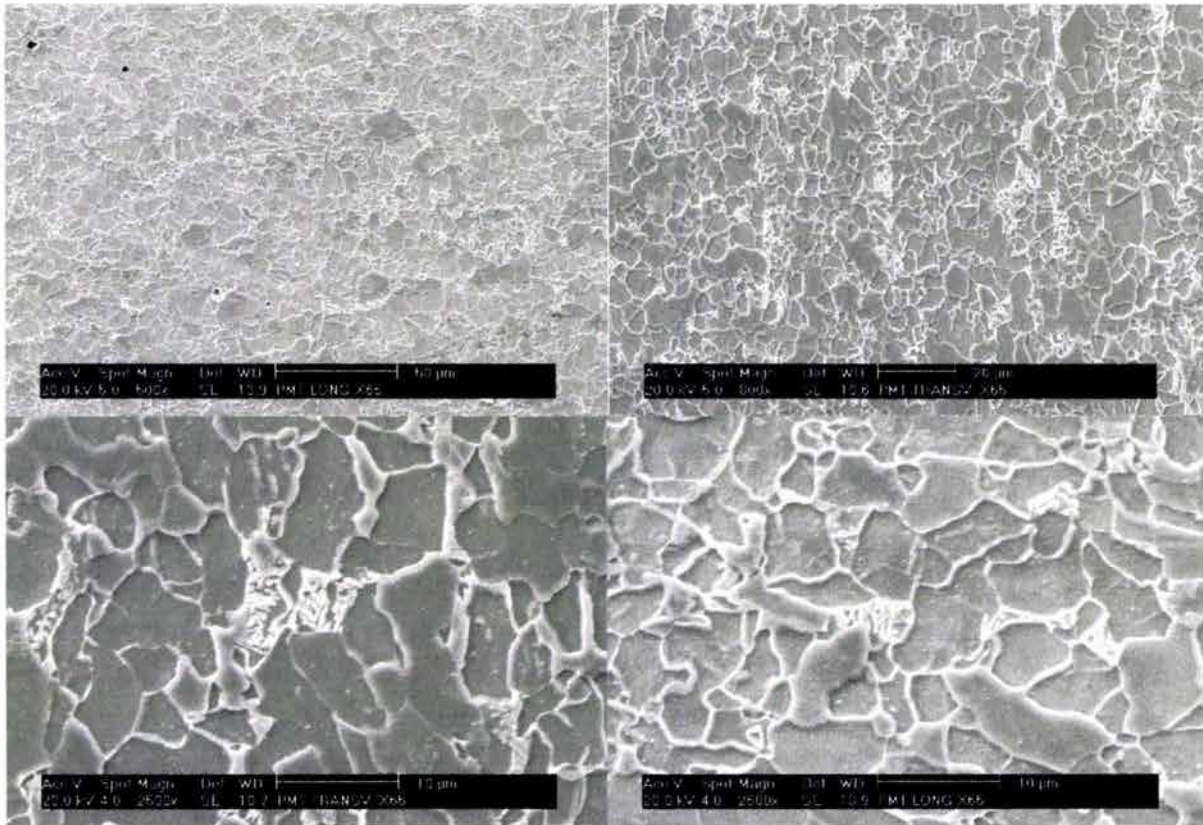


Figura 30. Microestructura del acero 4

Como se ha podido observar en las figuras 27,28,29 y 30 hay 4 versiones del mismo acero pero con diferentes características microestructurales. En primer lugar una diferencia en cuanto a la composición química se refiere como se muestra en la tabla 2 (Capitulo 2) sin embargo tienen los mismos aleantes casi en su totalidad. Por ejemplo, elementos tales como el Si y Mn están presentes en las cuatro versiones de estos aceros, los cuales son de relevante importancia por la propiedad que tienen de incrementar la resistencia del material por endurecimiento por solución sólida[176,177,178,179], sin embargo, al estar presentes en menor o mayor cantidad en un acero u otro no quiere decir que debido a esto, exclusivamente, la resistencia en cada acero va a ser mayor o menor. No solo de elementos aleantes como C, Si, Mn depende la resistencia en estos materiales, también depende de las fases presentes en los mismos. Por ejemplo, tres de los aceros en estudio son ferríticos-perlíticos; la perlita es una fase que aparece después de la transformación γ / α a través de

diferentes mecanismos[180]. La aparición de esta fase depende de diversas variables como son el tamaño inicial de la austenita antes de la transformación γ / α , la composición química del acero y la velocidad de enfriamiento[181,182], además la fase perlítica puede aparecer de manera granular o a manera de laminillas como lo es el caso de los aceros 1,2,4. El Mn también tiene que ver con la forma de aparición de esta fase ya que según algunos investigadores[183,184,22] la presencia de este elemento y velocidades de enfriamiento muy lentas y tamaños de grano fino tienden a disminuir la posibilidad de que la perlita aparezca en forma de laminillas, es decir, que obviamente los aceros 1,2,4 en estudio fueron enfriados rápidamente pero no a velocidades de temple, ya que no son estructuras aciculares (estructuras de enfriamiento rápido) como en el acero 3. La aparición de la fase perlítica de manera laminar, su espaciamiento interlaminar y la medida de las colonias en que se presenta ésta afecta drásticamente la tensión de cedencia en estos aceros[185,22]. También otras investigaciones aseguran que los altos contenidos de perlita incrementan el endurecimiento por deformación y disminuye la ductilidad[17]. En el presente estudio se pudo constatar que para el acero que posee menos porcentaje de fase perlítica (acero 4), el esfuerzo de cedencia (dato expresado en la tabla 4 (capítulo 2)) aumenta considerablemente en comparación con los aceros 1 y 2. El porcentaje de perlita del acero 1 es el mayor de todos como se puede apreciar en la tabla ~~5~~³ y muestra una resistencia a la cedencia mucho menor que el acero 4 pero en pocas unidades mayor que la del acero 2 como se muestra en la tabla 3(capítulo2). Para los aceros 1 y 2 los porcentajes de las fases perlíticas tienen una diferencia considerable pero no es acertado decir que la diferencia entre resistencia a cedencia sea debido a la diferencia en porcentaje en zonas perlíticas ya que la comparación entre ellos dos no obedece a la tendencia que tiene el acero 4 si lo comparáramos con cada uno de ellos, en donde el bajo contenido en zonas perlíticas en cierta manera de un incremento en la tensión de cedencia, entonces probablemente la causa de la diferencia entre resistencia a la cedencia entre los aceros 1 y 2 sea la composición química, ya que el acero 1 tiene un poco mas Si y Mn, aunque la diferencia es muy poca, no se puede obviar el efecto que ellos causan y que además pueden definir muchas veces la resistencia en los aceros. El acero 3 no posee Nb siendo éste

pieza clave para el refinamiento del grano y nucleador de granos de ferrita[170,83]. La carencia de Nb ofrece la libertad de no tener que recurrir a procesos de **laminación controlada** para la manufactura de estos aceros. El proveedor del acero 3 usa un proceso de extruido típico para la fabricación de ductos. Después de este proceso de extruido, el ducto ya manufacturado es sometido a un proceso de normalizado presumiblemente a 900 °C y después es seguramente templado hasta una temperatura de 300 °C ya que la estructura acicular es producto obviamente de un enfriamiento rápido (temple). Después de este proceso se recurre seguramente a un revenido para el alivio de tensiones, lo cual se acostumbra a hacer en los casos de temple ya sea en procesos de extrusión típicos o laminación controlada[186]. Sin duda alguna la ausencia de zonas perlíticas y la microestructura acicular es lo que situa este acero por arriba de los aceros 1 y 2 en cuanto a resistencia a la cedencia se refiere y probablemente la influencia de elementos aleantes como Mn y Si son los proporcionen al acero 3 una resistencia a la cedencia menor que el acero 4, ya que el acero 3 tiene menor cantidad de estos elementos con respecto al acero 4, lo mismo sucede con elementos como el C y el V que en determinado momento también pueden afectar la resistencia a la cedencia en un acero. Con respecto a la discusión hecha en líneas anteriores. La tabla 6 muestra los valores de tamaño de grano promedio aproximado para cada uno de los aceros y los porcentajes ferrita perlita obtenidos por análisis de imágenes.

Tabla 6. Tamaño de grano promedio, % ferrita perlita

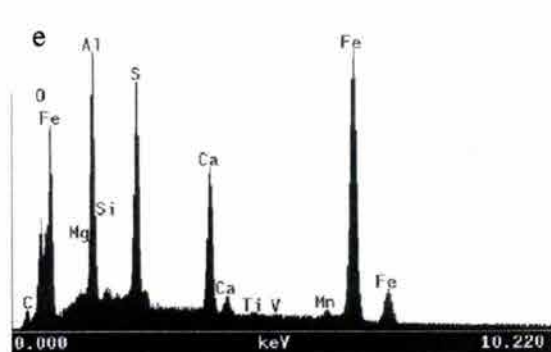
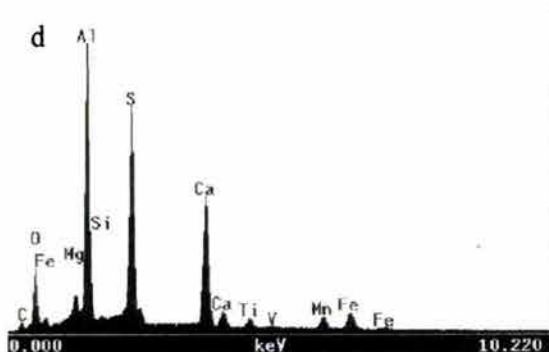
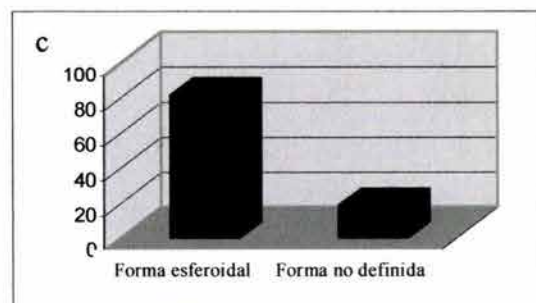
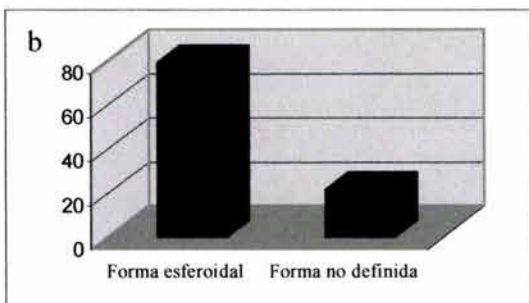
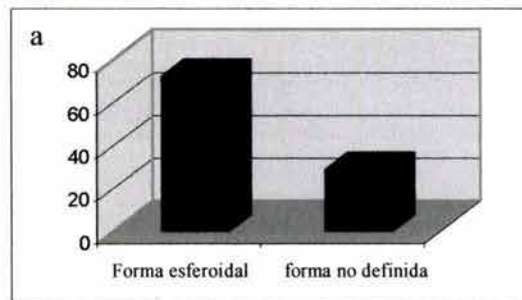
Aceros →	1	2	3	4
Tamaño de grano(ASTM)[217]	12	12.3	13.7	12.3
% Ferrita / Perlita	55% / 45%	75% / 25%	-----	85% / 15%

Nótese que los tamaños de grano están casi en la misma magnitud siendo el acero 3 el que varía un poco más, producto quizás de el enfriamiento rápido, ya que, este congela inmediatamente el crecimiento de los granos.

Inclusiones

La precipitación y aparición de inclusiones no metálicas es un factor predominante en estos aceros. Las inclusiones en este tipo de aceros tienden a

ser en términos generales de dos géneros: esferoidales o alargadas. La figura 31 muestra un análisis de inclusiones esferoidales y no esferoidales para estos aceros. La figura(31a) corresponde a la distribución en los aceros 1 y 2, ya que estos aceros presentan similares características en cuanto a inclusiones se refiere, su distribución es bastante similar y por eso se puede definir en un solo histograma. Las figuras (31b,31c) corresponde a los aceros 3 y 4. Como se puede observar en estos simples histogramas la presencia de inclusiones no esferoidales, entre éstas, posibles inclusiones alargadas siempre está rondando de un 0 a un 20% aproximadamente en todos los aceros, lo cual es un factor positivo para este tipo de aceros ya que las inclusiones esferoidales tienden a ser muy poco elásticas y no se deforman cuando el material es deformado en el proceso de laminación[28], ya que el que las inclusiones se deformen en el proceso de laminación del material va en detrimento de las propiedades mecánicas del mismo[28].



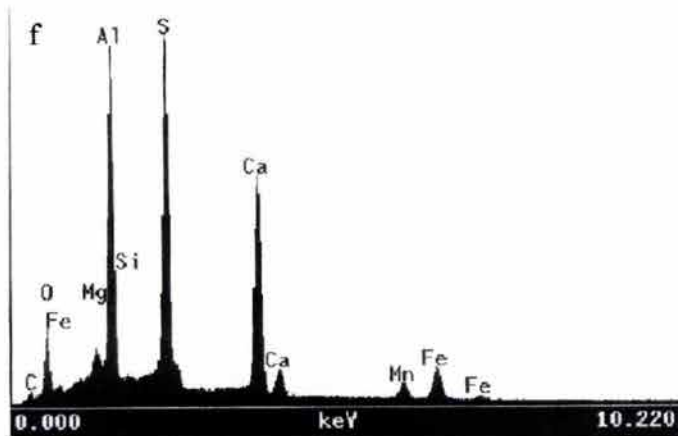


Figura 31. Análisis de inclusiones, histogramas y análisis químico.

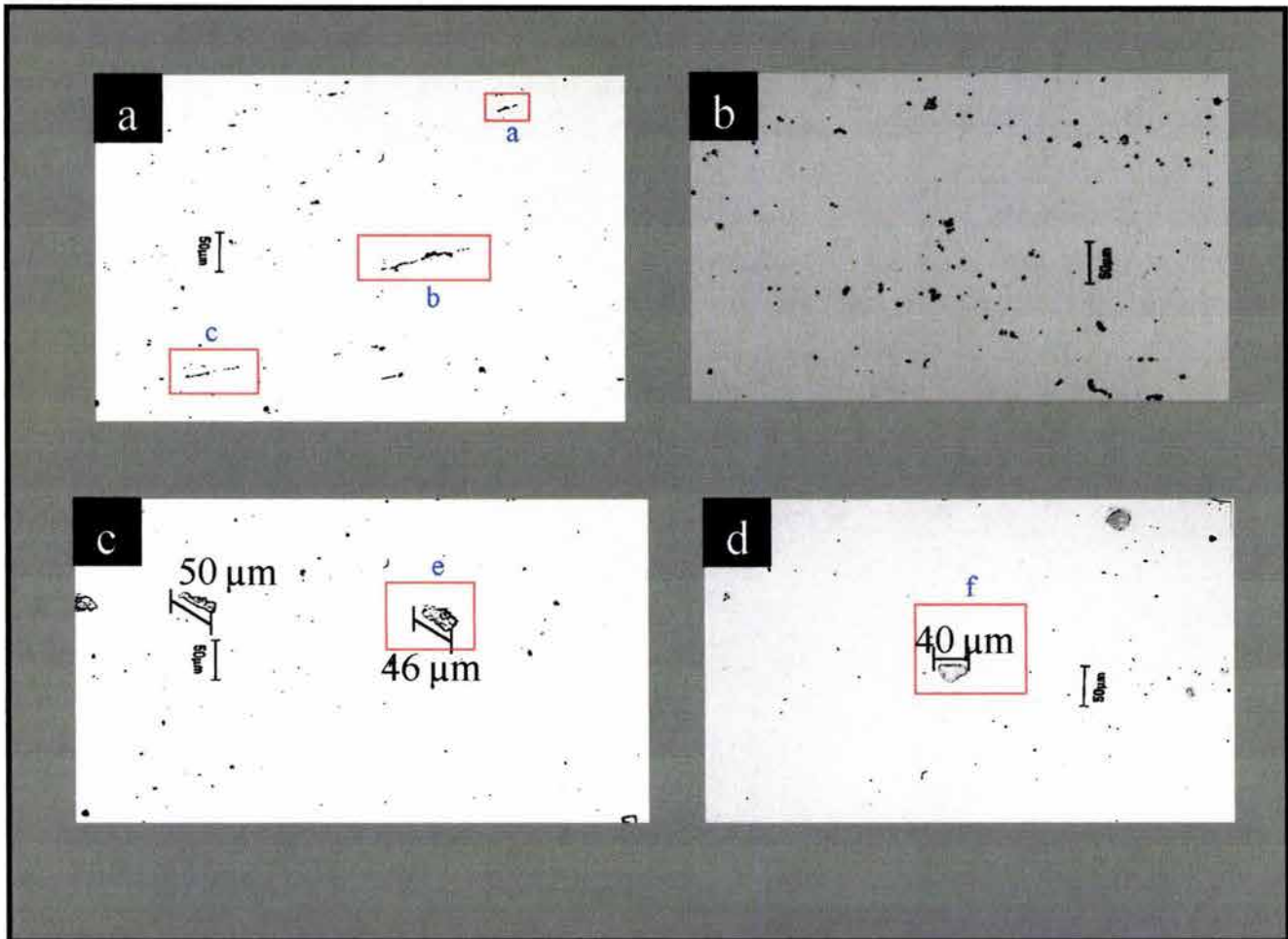


Figura 32. Evidencia de inclusiones vía microscopía óptica

A través de microscopía electrónica se hicieron análisis composicionales (figuras 31d,e,f) de estas inclusiones en donde se pudo constatar que las mismas contienen, aparte de elementos como S y Mn también presentan calcio. En teoría las inclusiones alargadas son compuestos de MnS, pero como lo muestran los análisis en todas hay presencia de calcio,

lo que indica que las inclusiones alargadas (detalle a,b,c en la figura 32) que se muestran son el resultado de inclusiones esferoidales juntas, con muy poco espacio entre ellas y en algunos casi fusionadas. Aunque el acero 3 no muestre calcio en su composición química ^{AL PARECER} parece ~~que se~~ tiene trazas de este elemento, las cuales son suficientes como para que estas inclusiones lo tengan presente, es decir que las inclusiones no esferoidales en estos aceros no serían un problema ya que como anteriormente se mencionó, las alargadas con mucha seguridad son la unión de varias inclusiones esferoidales las cuales tienen la propiedad de no deformarse con el conformado mecánico y así no afectar las propiedades mecánicas del material. los detalles e y f en la figura 32 muestran un morfología atípica de las inclusiones, este tipo de inclusiones se observaron en los aceros 3 y 4, sin embargo, cantidad de estas no es muy representativa siendo encontradas con muy poca frecuencia en estos aceros. El análisis químico vía microscopía electrónica de barrido es similar a los mostrados en las figuras 31d,e y f en donde también se notó la presencia de calcio en este tipo de inclusiones, sin embargo es muy probable que diferentes factores en el proceso de solidificación del acero, como fenómenos de segregación entre otros, propiciaran el crecimiento atípico dejando atrás el efecto esferoidizador del calcio proporcionando una forma indefinida de éstas.

3.1.2 Precipitación:

Como se ha mencionado en párrafos anteriores en el capítulo 1 de este trabajo, el fenómeno de precipitación en estos aceros es de suma importancia en las propiedades mecánicas de los mismos, además dicha precipitación de elementos microaleantes sirve para el refinamiento de grano, y en algunas oportunidades para fijar nitrógeno (como lo es el caso del Ti)

La figura 33 muestra en campo claro y campo oscuro un precipitado de Ti_2S obtenido del acero 3 mediante TEM. Quizás no es muy común encontrar precipitados de sulfuro en este tipo de aceros para la fabricación ductos, pero el Ti aparte de ser afín al N y C también es afín al S. Este tipo de precipitados tiende a formarse alrededor de los 1100 °C a 900°C[187]. La función de estos precipitados no es tan importante como la de los nitruros o carburos de titanio

pero según investigaciones previas este tipo de precipitados son los precursores de los precipitados de TiC[187].

La figura 34 muestra un precipitado de nitruro de titanio también en campo claro y campo oscuro.

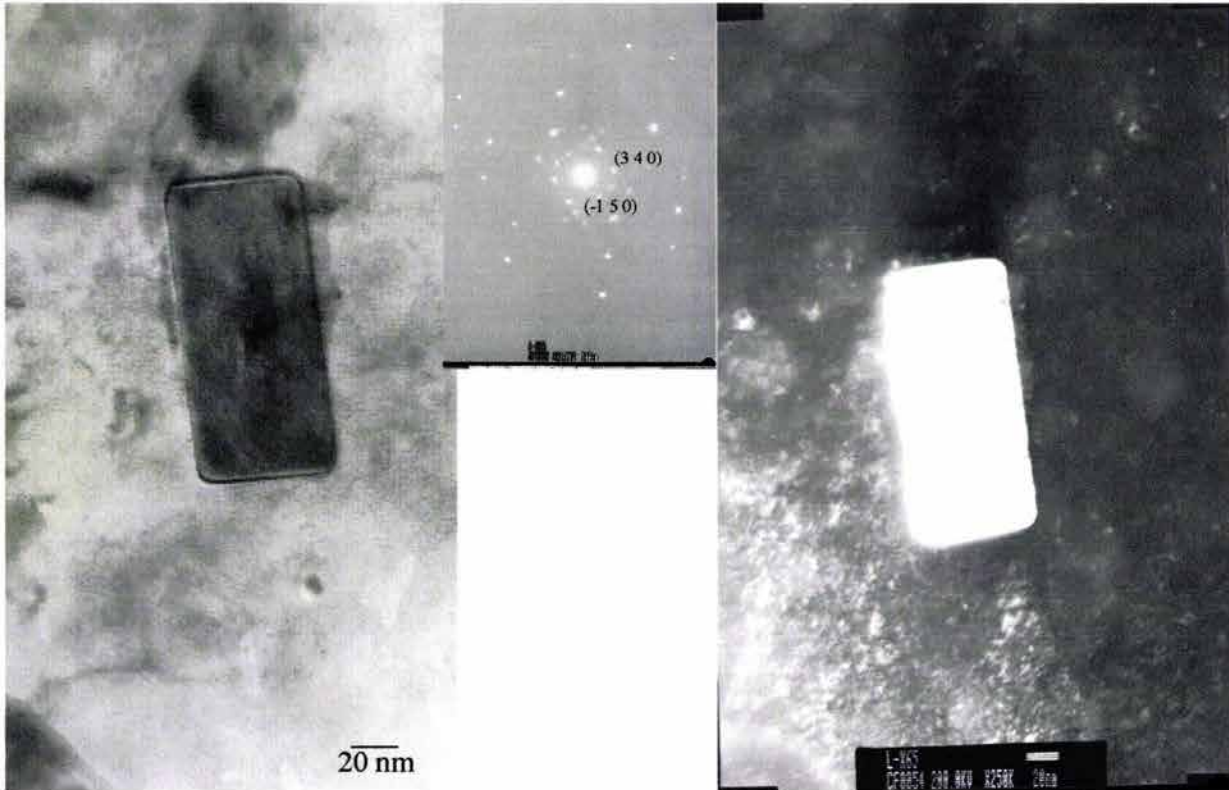


Figura 33. Precipitación de Ti_2S .

Este precipitado es de TiN (precipitación típica de TiN encontrada en el acero en el acero 3) de aproximadamente 50 nm^2 . De acuerdo a estas dimensiones este precipitado (formado a altas temperaturas, inmediatamente cuando ocurre la solidificación) cumplió seguramente con dos funciones: fijar nitrógeno y para controlar el crecimiento de grano austenítico, ya que estos precipitados con tamaños por encima de 0.1 micrones son inefectivos en la inhibición del crecimiento de grano[188]. Partículas facetadas (figura 35) también se encontraron en este tipo de acero como la que se muestra en la figura 35. Quizás por el tamaño esta partícula sea también otro precipitado de TiN, la misma muestra la interacción con los límites de grano, una posible causa del

refinamiento de grano en estos aceros. La figura 35b muestra precipitación en juego con los límites de grano en esta microestructura, de esta manera interaccionando partículas y fronteras de grano limitando así el crecimiento del grano austenítico generando así estructuras de grano refinado[17,19].

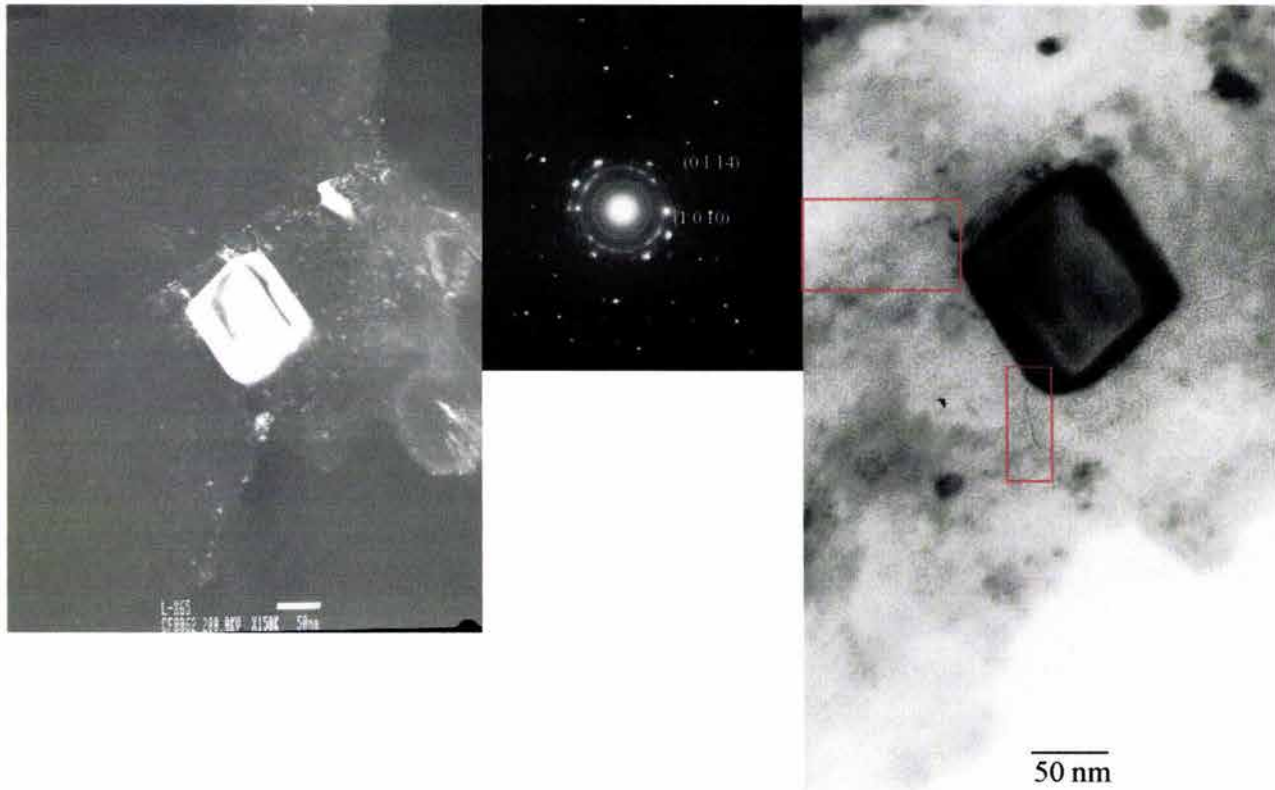


Figura 34. Precipitación de TiN

Investigadores como D.P. Fairchild, D.G. Howden [131,132] encontraron relación entre precipitados de titanio y la iniciación del agrietamiento por **clivaje**. Estos investigadores asocian la presencia de éstos precipitados con pequeñas grietas que ellos mismos generan durante la laminación o el conformado mecánico a altas temperaturas. Entonces la transferencia de esfuerzo precipitado-matriz es un factor clave para la iniciación de una microgrieta. Además estos precipitados tienen forma definida comúnmente cuboides y por ende tienen aristas; estas aristas son concentradores de esfuerzo. Algunas otras no son totalmente cuboides si no que tienen otro concentrador de esfuerzos en alguno de sus lados y esto aunado al proceso termomecánico tiende a ser potenciales iniciadores de microgrietas. Estas microgrietas a su vez serán coparticipes del avance de alguna grieta mayor en

el material. Además estos investigadores plantean que existe una variedad de posibilidades para la iniciación de microgrietas. Los detalles encasillados en la figura 34 muestran defectos generados alrededor del precipitado pudiendo estos ser iniciadores de microgrietas o posiblemente microgrietas ya preestablecidas.

En el acero 1 también se encuentran precipitados de Ti_2S pero con diferente morfología estos son más pequeños y cuboidales como se muestra en la figura 36.

De alguna manera los precipitados de TiS de forma cuboidal también son precursores de microgrietas, ya que una de las posibles causas por las cuales los precipitados de TiN son potencialmente generadores de microgrietas es su morfología cuboidal, por esto que también los TiS cuboidales pueden ser potenciales iniciadores de microgrietas y forjadores en muchos casos del avance de grietas mayores.

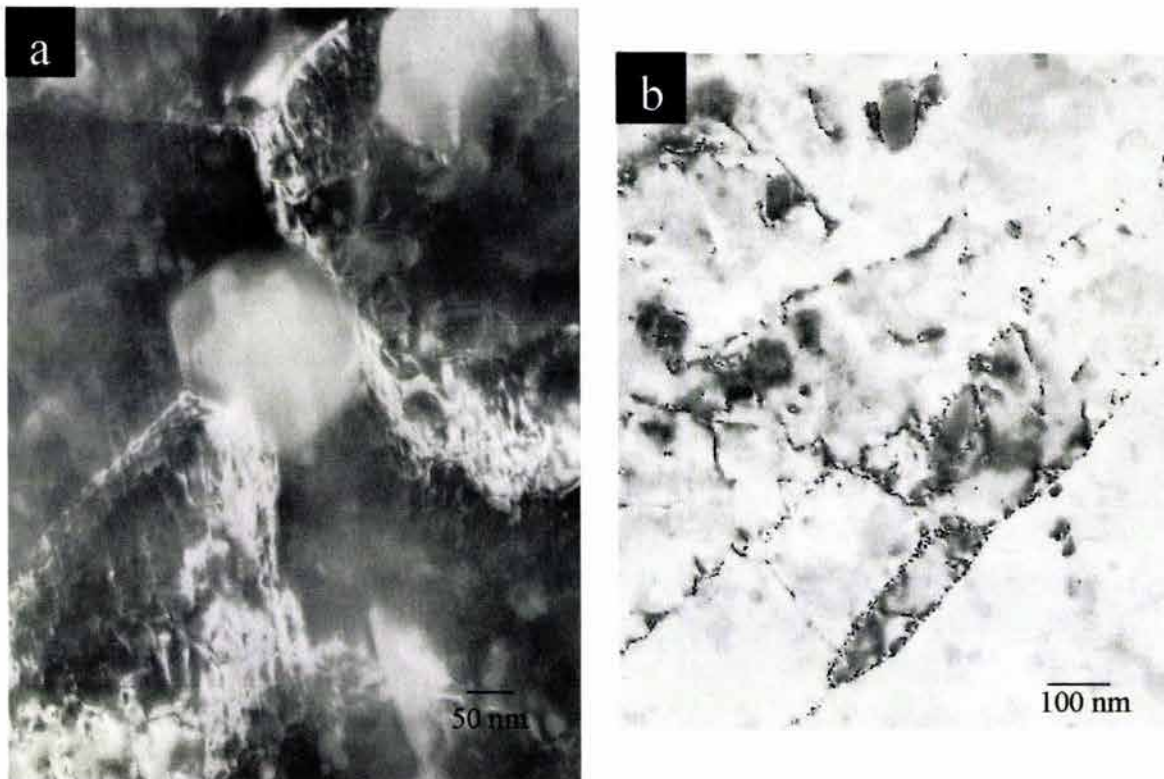


Figura 35 . Detalles de precipitación. (A) partícula interaccionando con límites de grano, (b) detalle de precipitación típica

La figura 37 muestra una fina precipitación típica a lo largo de la estructura granular y hacia las fronteras de grano; las flechas indican la presencia de algunos de los variados precipitados presentes en el área. También se puede observar precipitación fina hacia los límites de grano. La precipitación en los límites de grano puede ser muy encontrada en este tipo de aceros ya que los límites o fronteras de grano son sumideros de vacancias y dislocaciones y un sin fin de defectos y por ende en ellos se genera mucha energía almacenada, energía que puede ser liberada en fenómenos de precipitación. Es muy probable que esta precipitación est compuesta en su mayor parte de carbonitruros de Nb ya que algunos investigadores coinciden que imágenes como estas tienden a ser precipitaciones de partículas del tipo NbC[4,189].

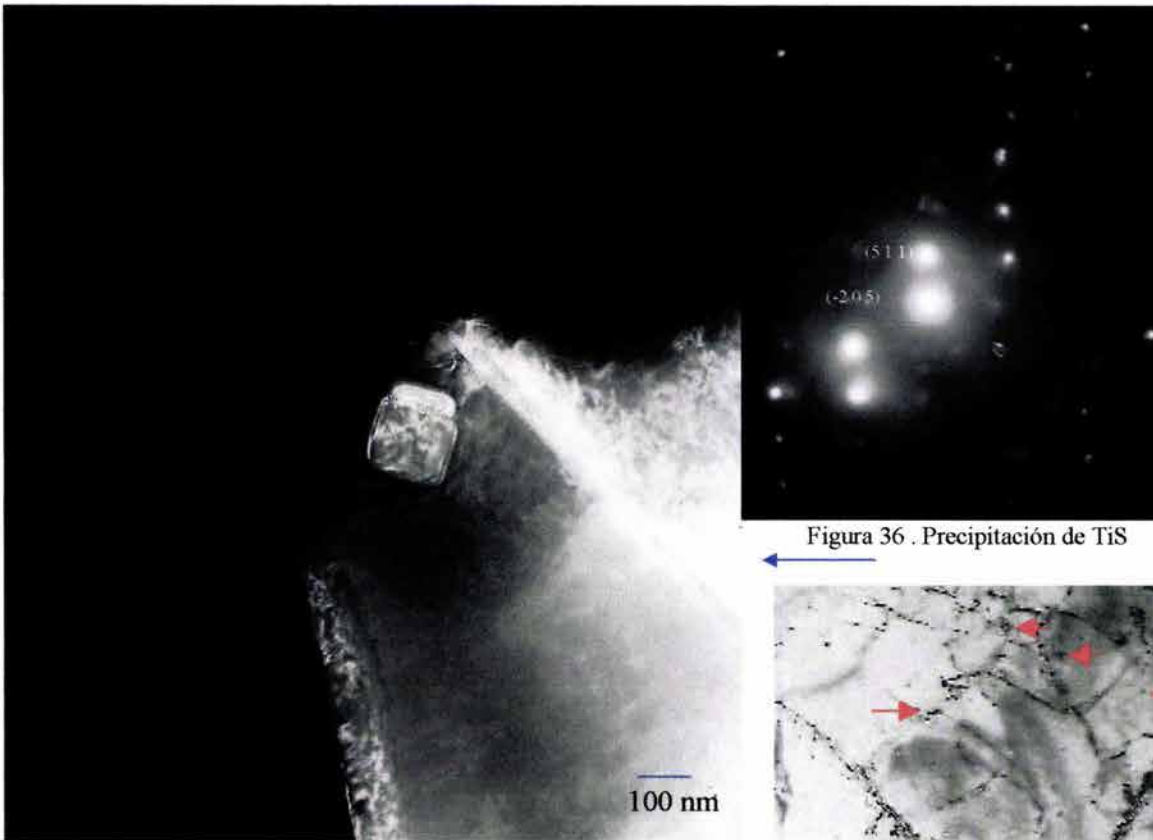


Figura 36 . Precipitación de TiS

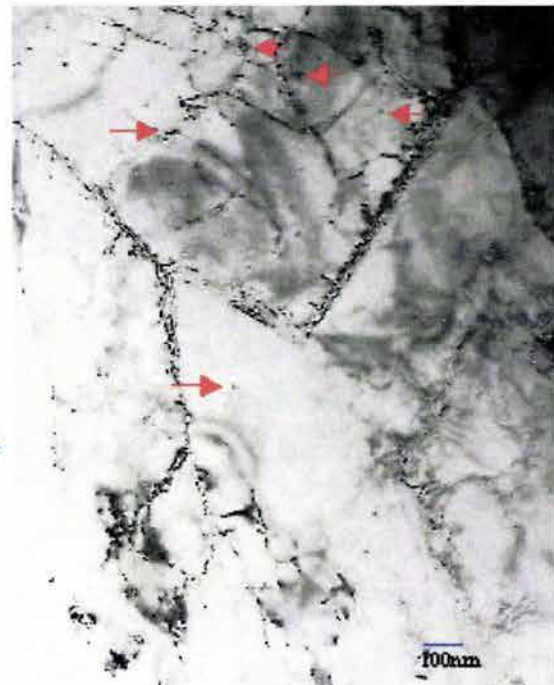


Figura 37. Detalles de precipitación fina lo largo de los limites de grano, y en el interior de los granos.

El acero 1 también presenta precipitación de TiN, la cual se observa en la figura 38. Se ilustra también en esta figura el correspondiente patrón de difracción. Uno de ellos tiene una forma cuboide pero mas alargada, es de recordar que estas partículas mas largas de TiN sobrepasando los tamaños de 0.1 micras se hacen inefectivas a la hora del refinado del grano austenítico y solo sirven para fijar nitrógeno, sin embargo, se puede observar que la partícula no sobrepasa los 100 nm de longitud por lo tanto este tipo de partículas cooperan de alguna manera en el control del crecimiento grano austenítico promoviendo así un tamaño de grano fino en la ferrita.

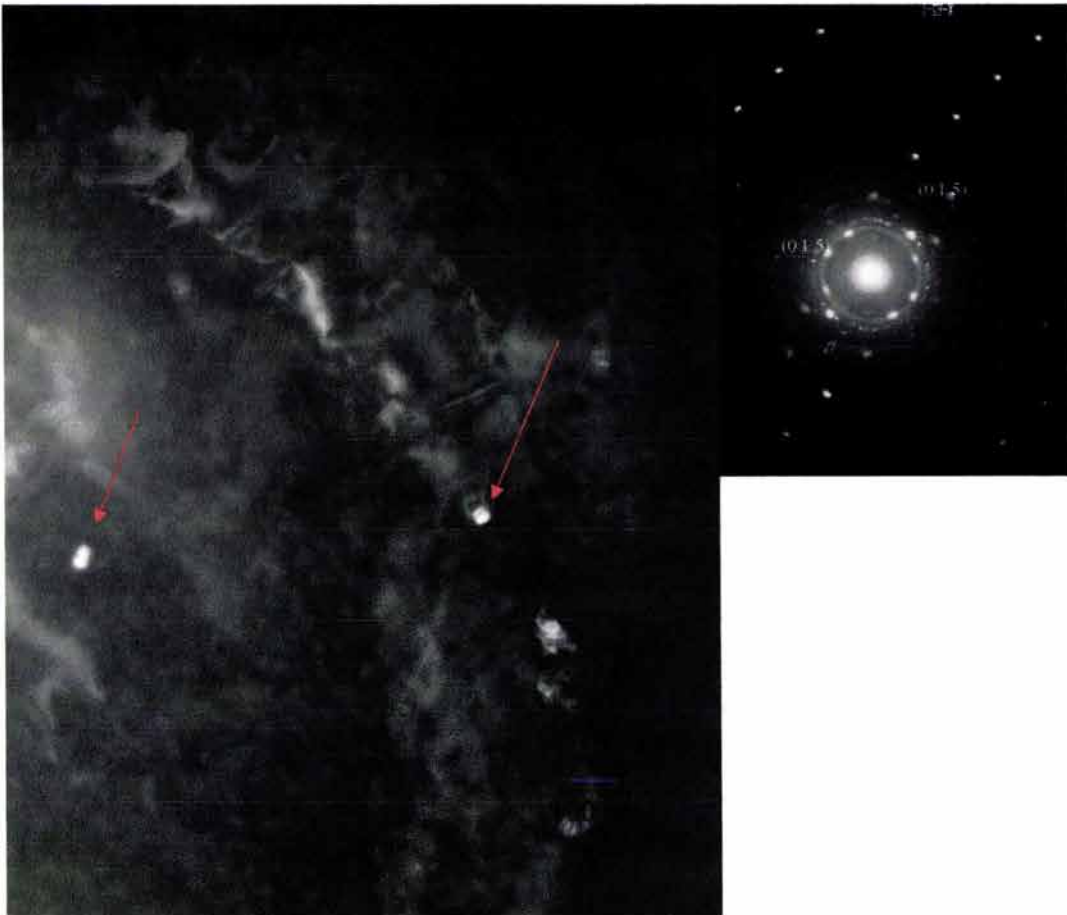


Figura 38 . Precipitación de TiN

El precipitado que muestra la figura 39 es encontrado en el acero 2, este precipitado es de TiS y parece tener defectos lineales en su estructura, estos defectos lo muestran las flechas rojas en la figura. D.P. Fairchild[132,133]

sostiene que existen tres posibilidades para la formación de estos defectos en los precipitados:

La primera es que las dislocaciones se desarrollaron durante la formación inicial de las partículas cuando estas se nuclearon y crecieron en el acero líquido. De antemano presumimos que este no fue el medio por el cual aparecen estos defectos en esta partícula ya que el TiS se forma a temperaturas entre 1200 y 900 °C, entonces sin duda alguna esta no fue la causa de los defectos en esta partícula.

La segunda posibilidad relata que las dislocaciones se pueden haber formado por la carga mecánica durante el proceso termomecánico de laminación, esto pudo haber sido probablemente una de las formas en que estos defectos se generaron en este precipitado.

La tercera posibilidad relata que quizás la diferencia de coherencia entre el precipitado y la matriz mientras es enfriado desde altas temperaturas puede inducir esfuerzos que generen este tipo de dislocaciones en el precipitado, y posiblemente esta puede ser otra posibilidad de la formación de defectos lineales en este precipitado.

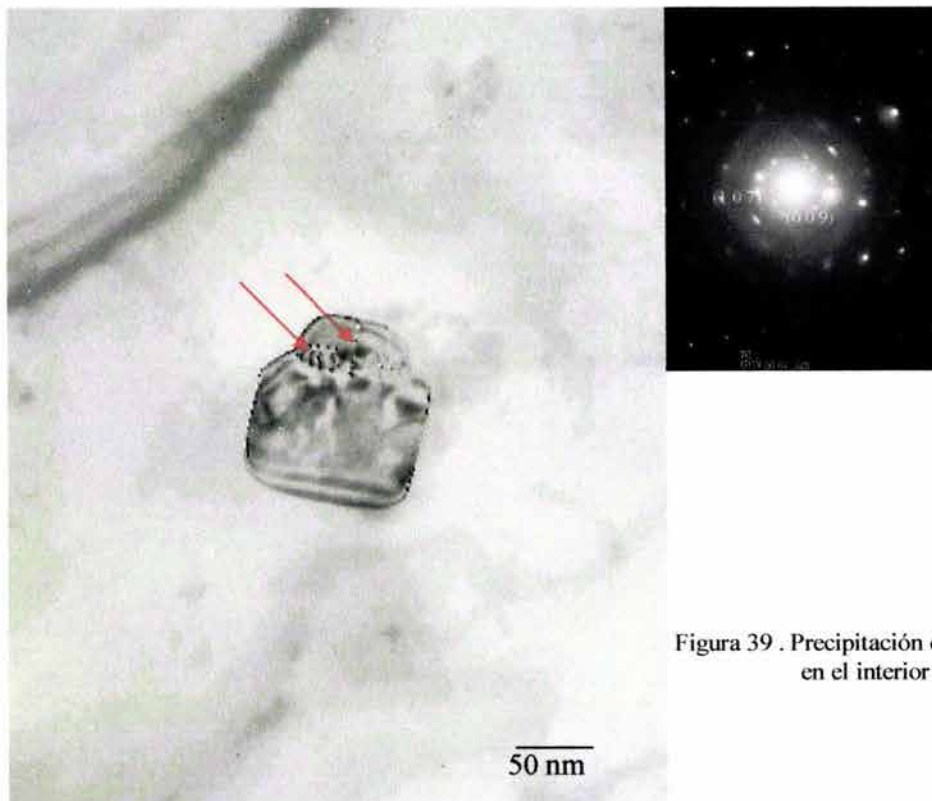


Figura 39 . Precipitación de TiS con defectos lineales en el interior del precipitado

La partícula señalada a continuación es de TiN y como se puede apreciar, la misma esta presenta un área grande y bien definida de defectos lineales como lo señala la flecha roja en la figura 40, los cuales obviamente podemos definir como dislocaciones, en este caso la primera posibilidad de formación de dislocaciones en precipitados relatada anteriormente puede ser una posibilidad para la formación de estos defectos en este precipitado. También este tipo de precipitados con defectos internos son potenciales iniciadores de microgrietas ya que aparte de su morfología presenta una acumulación de defectos los cuales inducen esfuerzos en la matriz.

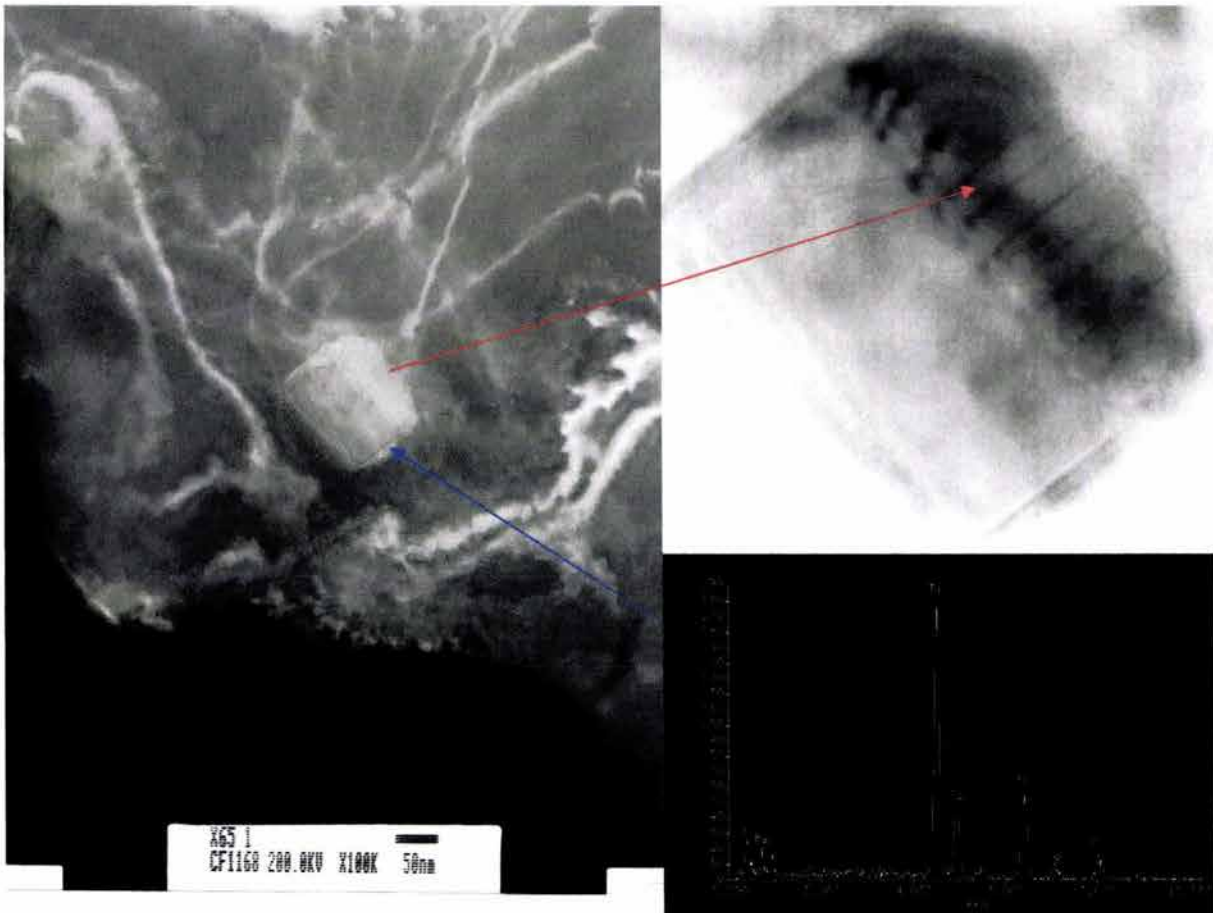


Figura 40 . Precipitación de TiN con defectos lineales en el interior del precipitado

La figura 40 muestra el fenómeno de precipitación en el acero 4 hacia la frontera de grano, señalando así la interacción de los precipitados con la

frontera de grano, interacción primordial para que sucede el refinamiento de grano por partículas de segunda fase (capítulo 1).

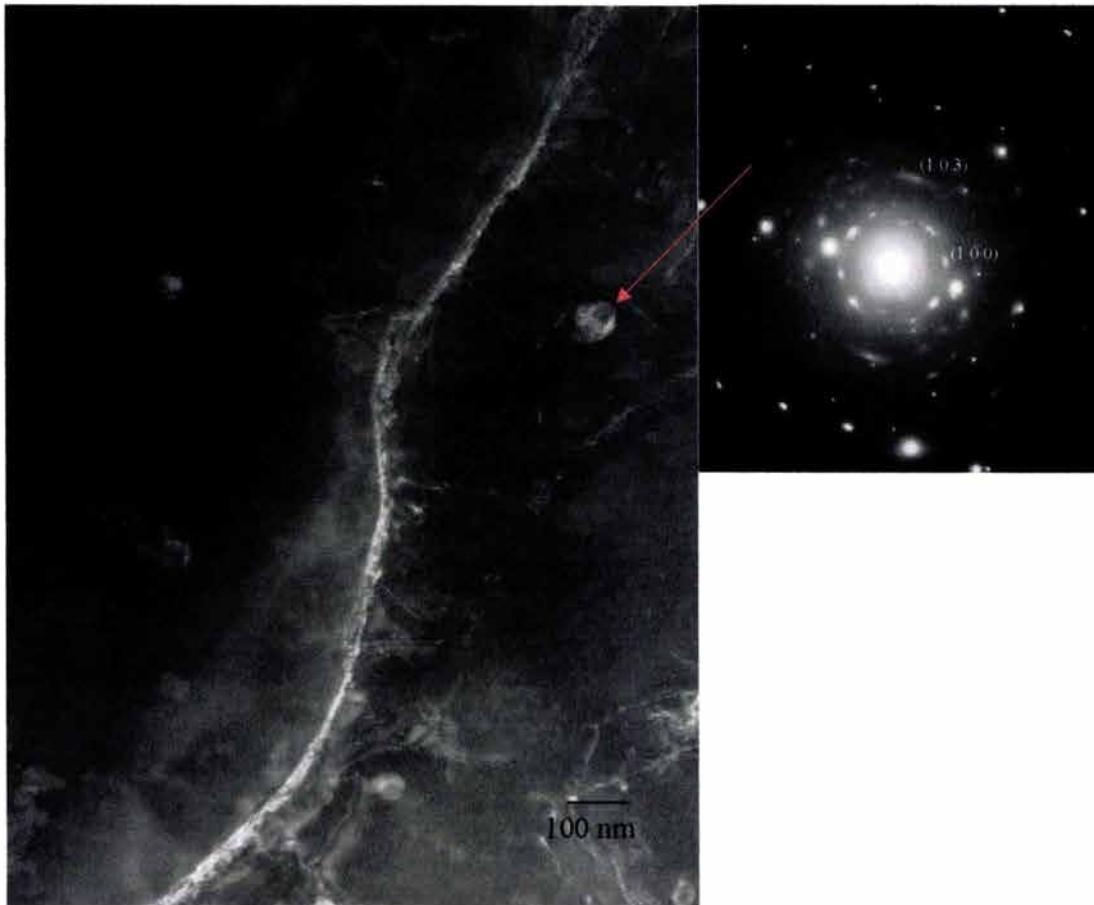


Figura 41. Precipitación de NbC

La figura 41 muestra también algunos precipitados hacia la frontera de grano y el patrón de difracción que señala la existencia de precipitados de NbC. En estos aceros es muy factible encontrar precipitados de NbC ya que estos son una de las causas de la presencia de grano fino en matriz ferrítica (Capítulo 1). Los carburos de Nb se forman a temperaturas justo por debajo de los 1000°C, estos precipitados tienen la propiedad de retardar la recrystalización en la austenita y son nucleadores de la estructura ferrítica (Capítulo 1). Sin embargo aunque el niobio tenga excelentes propiedades en cuanto a estructuras ferríticas refinadas la utilización del mismo es muy costosa ya que este tiene algunas limitaciones, en cuanto al proceso de laminación controlada. El carburo de niobio es refractario y necesita que las temperaturas de recalentamiento

sean lo suficientemente altas y además que este recalentamiento sea bastante largo en lo que a tiempo se refiere para que los precipitados sean efectivos en el refinamiento de grano. Estas condiciones tienden a aumentar los costos de operación de la laminación, es por eso que el uso de Nb es algo de mucho cuidado. Sin embargo como estos aceros no solo son al Nb si no que también tienen importantes cantidades de Ti y V como microaleantes, entonces muchas veces esto también aminora la carga refinadora del Nb porque ya es ayudado por la precipitación de los otros elementos.

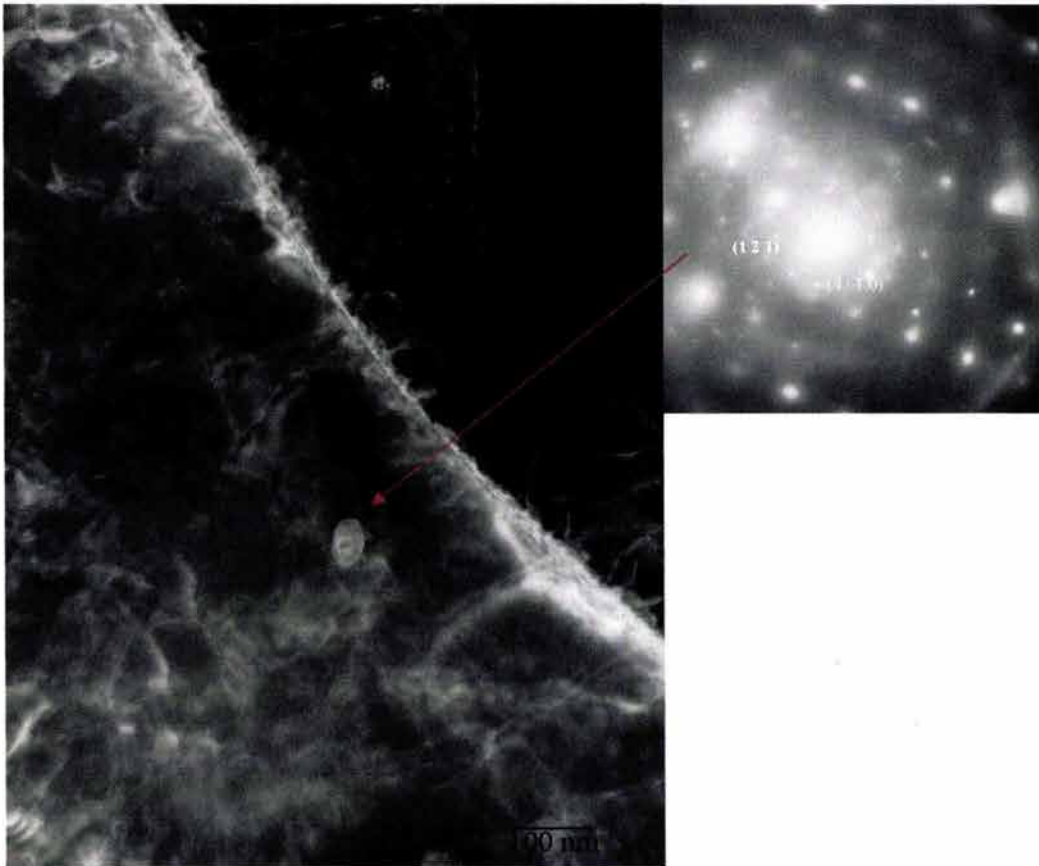


Figura 42. Precipitación de FeS

En la figura 42 se muestra una partícula de FeS precipitada. Es muy poco probable encontrar partículas precipitadas de FeS en estos aceros pero sin embargo se sabe que en los procesos de colada continua las velocidades de solidificación son muy altas entonces puede darse el caso que las condiciones

de equilibrio de manera localizada ya no prevalezcan y entonces alguna cantidad de FeS liquido puede precipitar en la ultima etapa de solidificación[190,191,192]. Sin embargo, Lankford[194] dice que estas partículas de FeS precipitadas tienden a convertirse en MnS al recoser estos aceros a altas temperaturas. Las partículas de TiN encontradas en el acero 4 tiene las mismas características que las encontradas en los aceros anteriores.

La figura 43 muestra características de precipitación típica encontrada en los aceros en estudio.

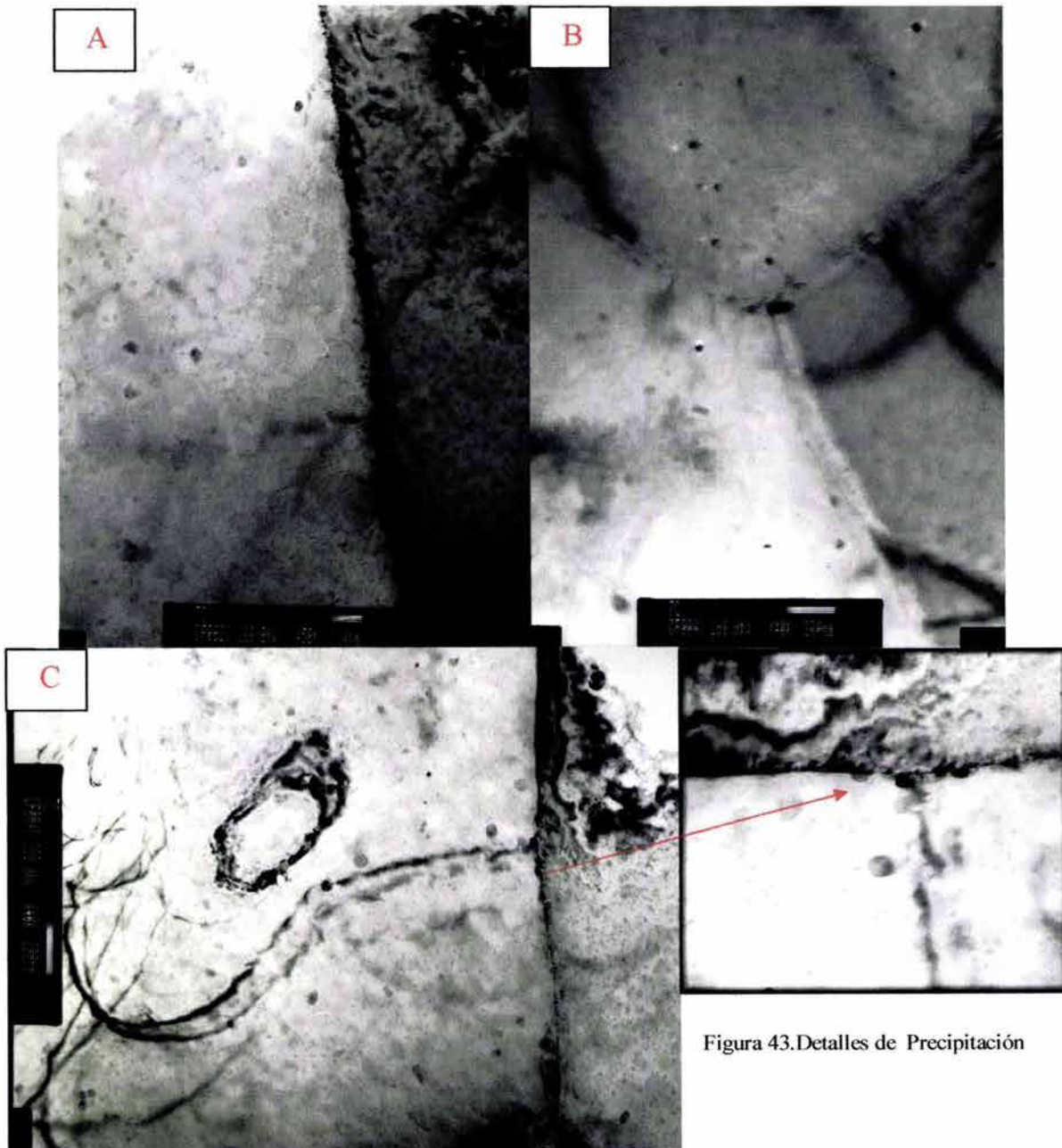


Figura 43. Detalles de Precipitación

En esta figura se muestran detalles de la precipitación, en donde posiblemente la mayoría sean carburos de vanadio, ya que, imágenes de la literatura coinciden con la misma morfología y forma de precipitación[24]. Se puede observar como algunos precipitados hacen juego con los límites de grano(figura 42C) característica que se ha observado en algunas de las figuras anteriores, siendo esto responsable de alguna manera de la característica de grano refinado y propiedades mecánicas de estos aceros. Presumiblemente los precipitados que interaccionen con los límites en la de grano figura 42C sean de NbC por la propiedad que tienen estos de refinar el grano. Cabe mencionar que la característica que se señala (flecha roja) en el detalle de la figura 42C solo es encontrada en los aceros 1,2 y 4, ya que estos contienen Nb. La precipitación de vanadio si es encontrada en todos los aceros y es muy similar a la que se muestra en las figuras 42A y B, siendo el endurecimiento del material la función de estos precipitados de vanadio [25]. Cabe mencionar que la interacción de partículas de segunda fase con la microestructura es muy importante, ya que de esto depende en gran manera el control de crecimiento de grano en estos aceros. La interacción de las partículas de segunda fase con los límites de grano se traduce de alguna manera en la reducción de área donde el límite de grano es extendible y como consecuencia interaccionan ambas partícula y límite grano. Entonces esta disminución de área donde el límite de grano es extendible libremente incrementa así la energía local y provoca la resistencia del límite de grano a migrar, obteniéndose como consecuencia un tamaño refinado del grano como se menciona en párrafos del capítulo 1. La figura 44 muestra de manera fehaciente evidencias de la interacción de los límites de grano con una partícula de segunda fase. Como se puede observar la partícula de segunda fase interacciona con los límites de grano de la microestructura. Obviamente no es responsable asegurar que las propiedades mecánicas de estos aceros y la estructura de grano refinado se deben totalmente a este fenómeno, pero de alguna manera estas interacciones de partículas de segunda fase ayudan a controlar el crecimiento de grano en estos aceros y como consecuencia son responsables en algún porcentaje considerable de las propiedades mecánicas de estos. Entonces de alguna manera podemos intuir que para los aceros 1,2 y 4 la obtención de la

microestructura es debido a la acción combinada de el proceso de laminación controlada y el efecto del Nb, y de alguna manera las propiedades mecánicas en gran medida se deben al vanadio cuando precipita y a algunos otros elementos aleantes como el Si y Mn. El enfriado de los aceros 1,2 y 4 fue medianamente rápido (no a velocidades de temple) por la forma laminar de la fase perlítica. En cuanto a la cantidad de perlita en cada acero puede haberse suscitado por el incremento de carbono yá que el acero que posee menos cantidad de carbono es el que posee menos porcentaje en fases perlíticas. La estructura del acero es muy diferente a las 3 anteriores, una estructura martensítica obtenida obviamente del enfriado rápido con un subsecuentemente un proceso de revenido para el alivio de tensiones, y una estructura de grano fino producto muy probablemente del refinamiento del grano austenítico provocado en un primer momento por la acción de los precipitados de Titanio, los cuales como hemos visto en figuras anteriores tienen el tamaño idoneo para controlar el crecimiento de los granos de austenita. Las propiedades mecánicas del mismo muy probablemente se deben en gran parte a la precipitación de VC y al efecto combinado de los diferentes elementos aleantes como lo son el Si y el Mn. Entonces, de estos resultados se puede observar como aceros de la misma denominación según norma tiene diferentes características desde propiedades mecánicas hasta microestructuras, por tanto no se puede esperar que se comporte de la misma manera al ser puestos en servicio.

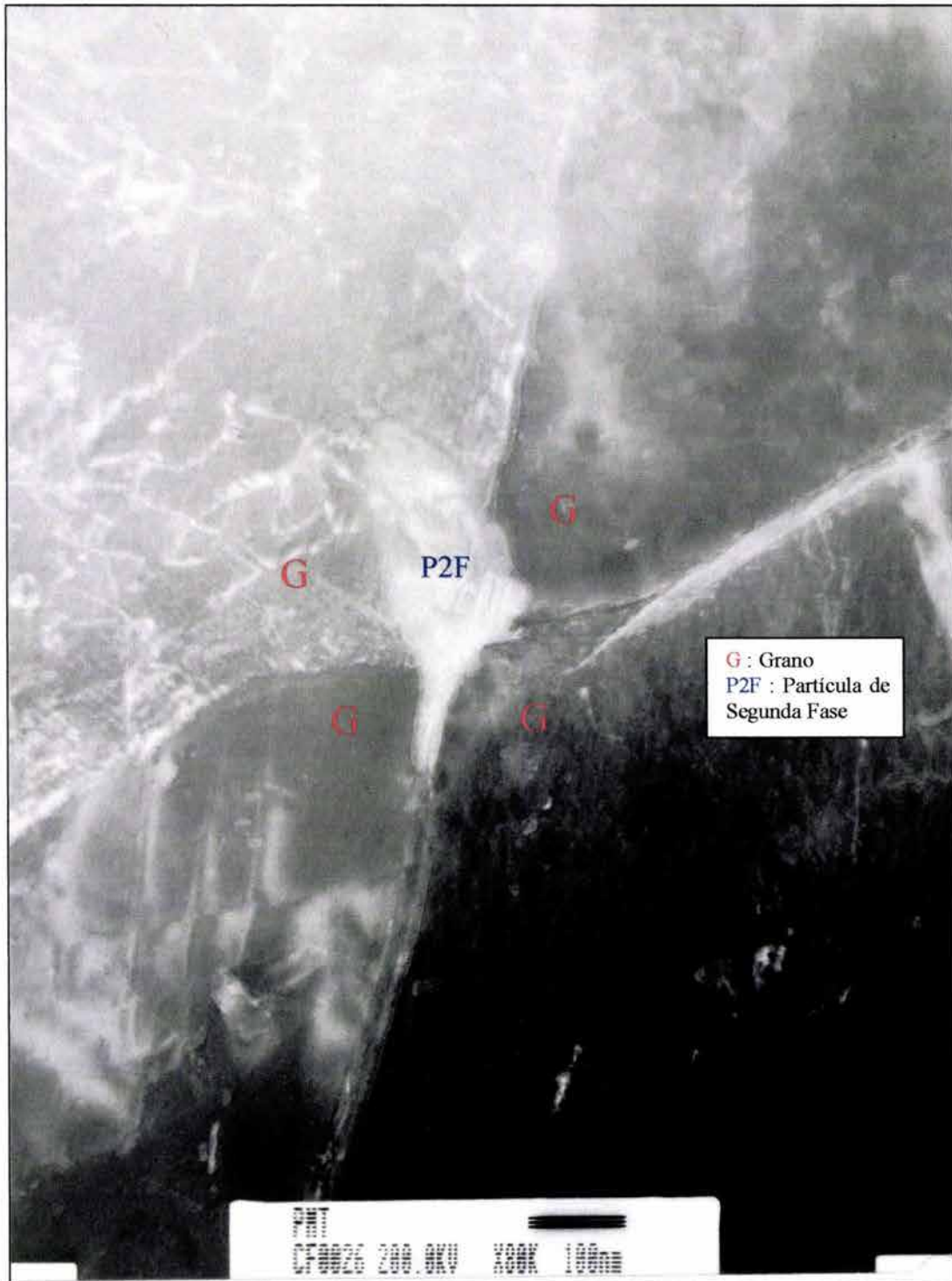


Figura 44 . Interacción de partícula de segunda fase con la estructura granular.

3.2 Sección II : Comportamiento Electroquímico

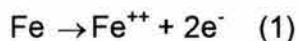
El comportamiento Electroquímico de los aceros en estudio fue evaluado mediante diferentes técnicas electroquímicas, como lo son, resistencia a la polarización, curvas de polarización, curvas de polarización cíclica y ruido electroquímico, cada una de estas técnicas utilizada con el fin de encontrar diversos parámetros que den una explicación al comportamiento electroquímico con de estos aceros en el medio sulfhidrado seleccionado en este trabajo (mencionado en el capítulo 2).

Cabe mencionar que el fenómeno de corrosión en las tuberías de transmisión de hidrocarburos es la natural tendencia que tiene el hierro de volver a su estado más estable o de más baja energía que usualmente son óxidos, carbonatos o sulfatos. Normalmente en los ductos de transmisión de hidrocarburos el fenómeno de corrosión del acero es encontrado a temperaturas por debajo de los 90°C y en México entre los 55 y 65°C aprox. habiendo ductos con temperatura de operación hasta de 64°C [216].

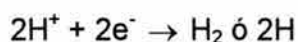
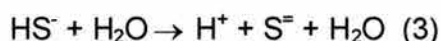
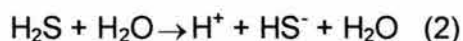
La corrosión interna en los ductos de transmisión de hidrocarburos requiere como es de esperarse agua y presiones parciales críticas de CO₂ o H₂S o la combinación de ellas. Como anteriormente se mencionó el presente trabajo fue deasarrollado en un medio sulfhidrado (capítulo 2).

El fenómeno de corrosión del hierro en presencia de sulfuro de hidrógeno y agua es dependiente de la disociación de la molécula del sulfuro de hidrógeno, entonces el hierro puro se convierte en Fe⁺⁺ y el sulfuro de hidrógeno se disocia en dos pasos[198]:

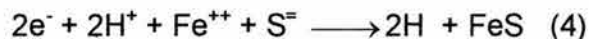
Reacción anódica:



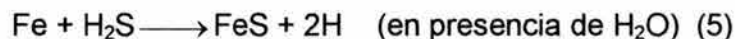
Reacción catódica:



Combinación de Productos:



Reacción Neta:



Entre las técnicas más utilizadas para dilucidar el comportamiento electroquímico de los aceros para ductos de transmisión de hidrocarburos se encuentra la técnica de Resistencia a la polarización.

Esta resistencia se puede asociar con la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) por medio de la relación desarrollada por Stern and Geary[205]:

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)R_p} \quad (6)$$

Donde:

I_{corr} = Densidad de Corrosión en mA/cm²

R_p = Resistencia a la Polarización Ohm.cm²

b_a = Pendiente de Tafel anódica

b_c = Pendiente de Tafel Catódica

Como se explica en el capítulo 2 de este trabajo las pruebas electroquímicas se efectuaron a temperatura ambiente y a 55°C, en el caso de la técnica de R_p se obtuvieron valores de R_p para tres intervalos de tiempo (0 minutos, 45 minutos y a los 90 minutos) con el fin de ver que tan estable era el medio utilizado al hacer pruebas electroquímicas de larga duración como son las curvas de polarización, Polarización cíclica, y ruido electroquímico ya que al hacer las pruebas de corrosión se saturaba por media hora y el flujo era interrumpido para dar comienzo a la prueba.

Ahora bien la ecuación (6) es utilizada para una primera estimación de las velocidades de corrosión, asumiendo b_a y b_c con valores de 120 mV/dec[205], sin embargo esta no es la mejor aproximación ya que en el sistema estudiado

es muy probable la existencia de procesos controlados por difusión en la superficie del metal, en donde b_c tendera a infinito, y b_a seguirá siendo una buena aproximación en 120 mV/dec.

En tabla 7 se muestran los valores de R_p y velocidad de corrosión obtenidos para las diferentes mediciones efectuadas mediante la técnica de resistencia a la Polarización. Para esta primera estimación de la velocidad de corrosión se utilizó la ecuación (6).

Tabla 7. Resultados electroquímicos obtenidos vía R_p

Aceros/min	R_p ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	V_{corr} (mpy)	R_p - 55°C ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	V_{corr} 55°C (mpy)
1/0min	127.03	104.96	53.29	250.17
1/45min	175.92	75.78	59.53	223.95
1/90min	220.57	60.44	85.80	155.39
2/0min	92.81	143.65	88.68	150.34
2/45min	111.10	120.01	92.92	143.48
2/90min	127.91	104.23	98.93	134.76
3/0min	108.05	123.39	73.40	181.64
3/45min	143.69	92.79	77.63	171.73
3/90min	175.12	76.13	88.69	150.33
4/0min	147.86	90.17	50.10	266.11
4/45min	197.06	67.66	53.66	248.45
4/90min	231.18	61.42	53.77	248.17

Las velocidades de corrosión fueron estimadas mediante la relación:

$$V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} P M}{F \cdot n \cdot \delta} \quad (7) \quad \text{donde}$$

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión (mA/cm^2)

F = Constante de Faraday (C/eq): 96500

N = Numero de equivalentes electroquímicos (eq/mol): 2

P.M = Peso molecular (gr/mol): 56

δ = Densidad (gr/cm^3): 7.3

Las figuras siguientes muestran un análisis comparativo de las velocidades de corrosión con respecto a cada acero tiempo y temperatura.

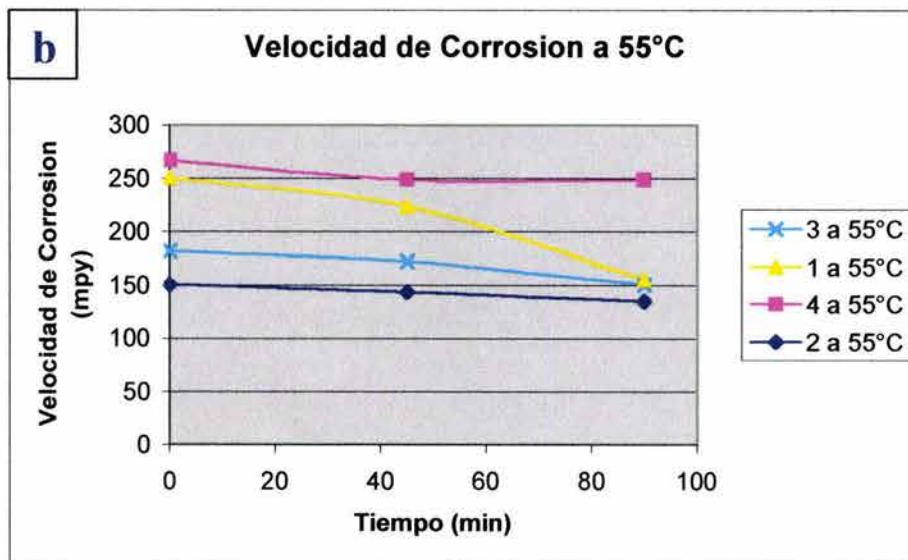
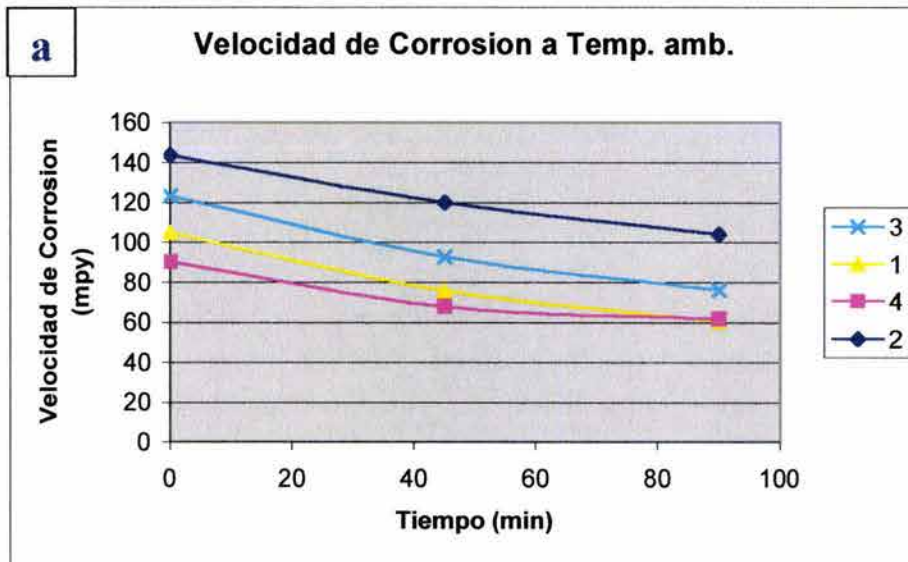


Figura 45 . Ira estimación de las velocidades de corrosión obtenidas vía R_p , en función del tiempo y Temperatura, (a) temperatura ambiente, (b) 55°C. 1 acero1, 2 acero2, 3 acero3, 4 acero4.

De las figuras(45a,b) se pueden discutir varios puntos, de los cuales el primero es el medio utilizado. En cuanto al medio se puede decir que a temperatura ambiente y a 55°C las velocidades de corrosión disminuyen pero en algunas unidades en mpy con respecto al tiempo, por tanto la disminución de la velocidad de corrosión no es de ordenes de magnitud, entonces, de alguna manera se puede asegurar que el medio se mantiene estable en el tiempo en que las mediciones de R_p fueron efectuadas, por tanto el que se suspenda el

flujo de sulfuro de hidrógeno para hacer las pruebas electroquímicas no afecta considerablemente la estabilidad del medio utilizado.

Ahora bien como ha observado anteriormente los aceros en estudio tienen diferentes microestructuras y de alguna manera deberían de responder de manera distinta ante un medio ambiente en específico. Para las velocidades de corrosión a temperatura ambiente, el acero 2 es el que se corroe más rápidamente y esto se puede aseverar ya que 90 minutos después de la primera medición éste sigue siendo el más rápido en degradarse. Por debajo de este se encuentra el acero 3 el cual sigue en la fila de degradación, después de estos se encuentran el acero 1 y 4, respectivamente.

Es bien sabido que fenómenos de corrosión en las superficies de los materiales se dan en su mayoría por microceldas galvánicas generadas en mayor parte por diferentes fases presentes o diferentes elementos aleantes que de por sí tienen diferentes potenciales siendo esto suficiente para crear un micro-par galvánico. Por ejemplo, se podría asumir que el acero 4 se corroe mucho más lentamente quizás por la cantidad de níquel que presenta en su composición. El níquel incrementa la resistencia a la corrosión en los aceros, algunos investigadores han demostrado que agregar hasta un 3% en níquel incrementa de manera substancial la resistencia a la corrosión en los aceros, de hecho el níquel es más efectivo cuando actúa en conjunto con el cromo y el molibdeno[195]. También se puede decir que los carburos de cromo incrementan la resistencia a la corrosión y por su parte el molibdeno incrementa la resistencia a la corrosión general, el picado y el ataque por hidrógeno[195]. Por su parte el cobre también tiene buenas propiedades de resistencia a la corrosión y aparte de ser usado para proteger contra la corrosión atmosférica también ha demostrado buenas propiedades en ambientes amargos[195]. Cabe mencionar que una de las principales causas de la corrosión de las aleaciones ya sean aceros u otras es la heterogeneidad que se da por la existencia de distintas fases, inclusiones, fronteras de grano y otras inuniformidades microestructurales[196]. Dependiendo de los niveles de pH, la fase perlítica variará su comportamiento electroquímico, es decir, dependiendo de la ferrita, carburos, o la interface entre ellos, es muy probable

que tiendan a disolverse preferencialmente[196]. Entonces así se podrá entender en cierta manera el comportamiento electroquímico en cuanto a la velocidad de corrosión de estos aceros en el medio de estudio. Por ejemplo el acero 4 presenta una cantidad de níquel mucho mayor en su composición química y por ende esto puede representar un elemento retardante del fenómeno de corrosión, pero aunado a esta característica, este acero posee muy poco porcentaje en fase perlítica, esto también ayuda a disminuir la posibilidad de que se formen micropares galvánicos que se disuelvan preferencialmente acelerando así el proceso de corrosión. Al comparar los aceros 1 y 2 se aprecia que estos muestran cierta similitud en las características en cuanto a fase perlítica se refiere, sin embargo el acero 2 tiene menor fase perlítica que el acero 1 y en los dos las composiciones de níquel y cromo son muy similares, entonces estas características llevan a pensar que el acero 1 debería de corroerse más rápido que el acero 2, lo cual, no sucede en este caso. Pero es muy probable que la clave de este problema no sean las fases perlíticas ni los aleantes claves que retardan el proceso de corrosión como por ejemplo el par actuante (Ni-Cr) sino al contenido de cobre que en el acero 1 es mayor que en el acero 2, entonces a esto se puede atribuir que el acero 1 se degrade menos rápido que el acero 2.

Por otro lado la variación de la velocidad de corrosión del acero 3, es más baja que la del acero 2 y más alta que en el acero 1, y en cierta forma esto puede ser atribuible a la carencia de zonas perlíticas, pero sin embargo posee más níquel que el acero 1 y menos níquel que el 2 siendo esto probablemente un factor clave para que el acero 3 tenga menos velocidad de corrosión que el acero 2 y mayor velocidad de corrosión que el acero 1. Cabe mencionar que el Cu no sería factor clave ya que la cantidad que tiene el acero 3 es similar a la del acero 1 y presentan además la misma característica de tener velocidades de corrosión más bajas que en el acero 2.

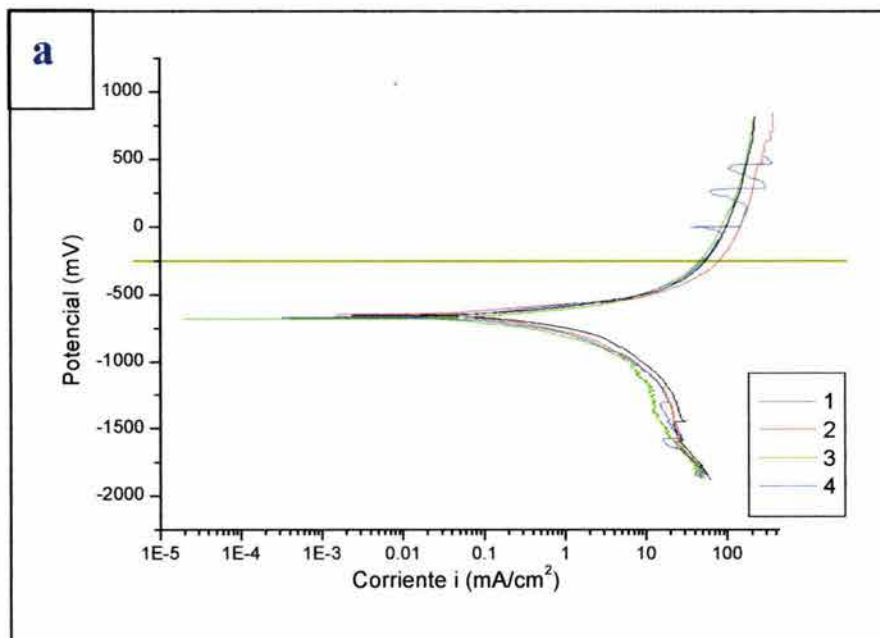
Ahora bien, lo discutido anteriormente referente a las variaciones de las velocidades de corrosión entre los cuatro aceros de alguna manera atribuibles a los elementos aleantes y a la microestructura, se ha hecho para mediciones a temperatura ambiente. Cuando se hacen mediciones a una temperatura más

elevada, en este caso 55°C, la tendencia que se había suscitado a temperatura ambiente no se cumple a temperaturas de 55°C. Cabe mencionar que con el aumento de temperatura el acero como muchos otros metales presentan un considerable incremento en la velocidad de corrosión esto se debe pues a que el fenómeno de corrosión es un proceso térmicamente activado. Quizás lo que este sucediendo es que las características discutidas en líneas anteriores, las cuales, prevalecen a temperatura ambiente se encuentren apantalladas con el incremento de la temperatura y den paso a otros mecanismos que de alguna manera tengan relación con interacción con límites de grano y defectos a nivel micro que generen concentración de esfuerzos y por ende también pares galvánicos que empiecen a disolver el material alterando así la tendencia obtenida a temperatura ambiente. Algunos investigadores señalan que el aumento en la temperatura acelera la velocidad de reacción y acentúan el control difusional[196]. Sin embargo, lo que si se puede atribuir al comportamiento del sistema en estudio a 55°C es que si la temperatura acelera la velocidad de reacción como lo aseguran algunos investigadores entonces el hidrógeno producido en los ambientes sulfidados será mayor dando paso a una posible **absorción de hidrógeno por parte del material**.

Como se puede observar, el cambio más drástico en velocidades de corrosión ocurre en el acero 4, lo que de alguna manera quiere decir que es el acero mas susceptible a un cambio de temperatura incrementado su velocidad de corrosión en un 175% con respecto a su velocidad inicial, y la microestructura menos susceptible al cambio de temperatura es la del acero 2, ya que, la temperatura incrementa la velocidad de corrosión mas o menos en un 4%, pero para la segunda y tercera medición esta brecha es incrementada en un 19% aproximadamente. Cabe mencionar que estas diferencias porcentuales son estimaciones ya que son obtenidas de la primera estimación de las velocidades de corrosión por la técnica de R_p , probablemente el ajuste que se haga al tomar en cuenta el control difusional cambie un poco este análisis porcentual pero de cualquier manera la tendencia será la misma. Entonces es posible asumir que microestructuras como la del acero 4 son muy susceptibles a los cambios de temperatura, pero en cambio microestructuras y composición química como las del acero 2 son poco susceptibles a estos cambios de

temperatura. De manera Intuitiva se podría decir que el efecto que pueden inducir las colonias perlíticas como lo es la diferencia de potencial con otras fases como la ferrita, y con esto producir micropares galvánicos que disuelvan potencialmente el material, podría encontrarse apantallado por el fenómeno de activación térmica en el proceso de corrosión para estos medios a esta temperatura, también se puede decir que la temperatura podría aminorar un poco el efecto anticorrosivo del níquel que aunque en la microestructura del acero 4 se encuentre por el orden de 0.8%, quizás esto no sea lo suficiente como para resistir la activación térmica en los procesos de corrosión especialmente en estos medios y a esta temperatura.

Las curvas siguientes (figura 46) muestran el comportamiento cinético de los materiales en estudio. Como se puede observar para cada uno de los aceros los potenciales a circuito abierto casi no cambian, los desplazamientos en las curvas no son del todo perceptibles, sin embargo, al obtener los resultados de extrapolación de Tafel se logra observar la diferencia en cuanto a velocidades de corrosión se refiere para cada acero como lo muestra la figura 47.



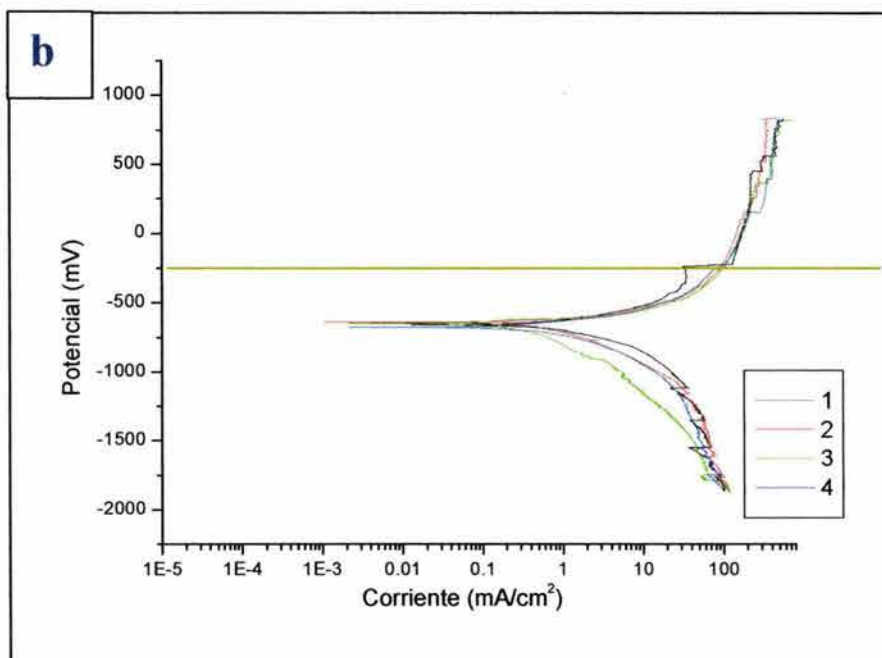


Figura 46 . Resultados en Curvas de Polarización de los aceros en estudio, (a) Temperatura ambiente (b) 55°C. Electrodo de referencia Calomel saturado.

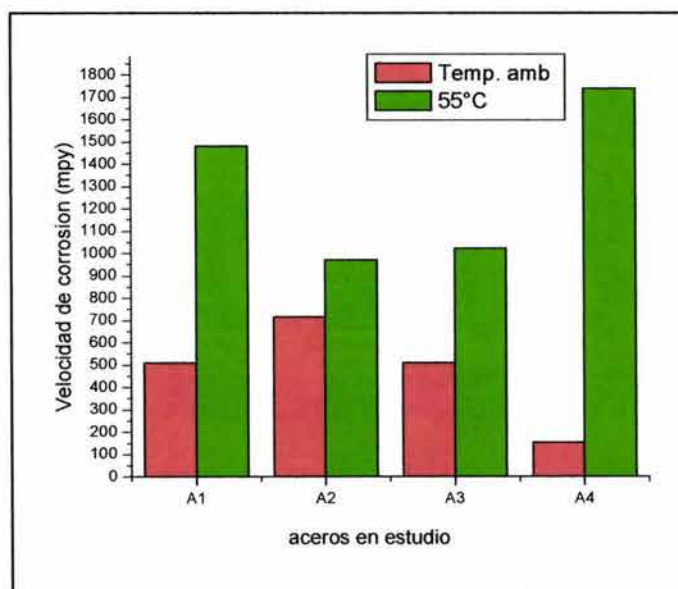
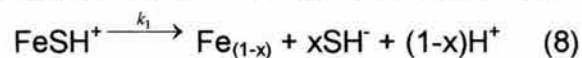


Figura 47 . Velocidades de corrosión obtenidas mediante extrapolación de Tafel.

Como se puede observar las diferencias entre las velocidades de corrosión son considerables. Para las curvas de polarización expuestas en la figura 46a (Temp. ambiente) es posible mencionar que en general los aceros estudiados tienen el mismo comportamiento electroquímico. La zona anódica de las curvas

en general muestra un proceso de corrosión constante en donde no ocurren fenómenos de pasivación. Algunos investigadores han encontrado que para aceros inoxidable la tendencia a encontrar fenómenos de pasivación es aproximadamente a 2°C entonces se puede esperar que en aceros como los que se presentan en este estudio la capacidad de pasivarse sea casi nula ya que estos aceros no presentan las características de protección que presenta un acero inoxidable[197]. Sin embargo en el acero 4 entre -0.071mV y 528mV aproximadamente tiende a presentar inestabilidades lo cual podría estar muy lejos de asociarlo con indicios de pasivación ya que el pH manejado en el sistema en estudio impide el fenómeno de pasivación, de hecho estas inestabilidades también podrían estar asociadas de alguna manera con la saturación del equipo en esta zona de alto campo. Los aceros 1,2,3 exhiben en su parte anódica un proceso de disolución ininterrumpido, es decir, que jamás se apartaron del proceso de disolución del material. Es bien entendido que existe una gama diversa de productos de corrosión consecuencia de los medios sulfurados ya que puede existir muchas formas de expresarse los productos de corrosión referentes al FeS [198]. Por ejemplo formas como la pirita (FeS_2), Fe_7S_8 pyrrhotita, y Fe_9S_8 referida a la Kansita. Sin embargo los productos que se forman en estos medios en las líneas de transmisión de hidrocarburos también depende de las condiciones de operación, por ejemplo para bajas concentraciones de H_2S los productos de corrosión pueden ser compuestos de pirita, troilita, y algo de Kansita, y además bajo estas condiciones la velocidad de corrosión es baja e independiente de la concentración de **sulfuro de hidrógeno**[198]. Cuando los pH se encuentran entre 3 y 4 o más altos que 9 los productos de corrosión estarán compuestos de pirita y troilita, para pH entre 6.3 y 8.8 entonces los productos de corrosión serán una mezcla entre Kansita (en su mayor cantidad). Sin embargo la presencia de otros reactivos tales como cloruros y dióxido de carbono pueden alterar las características de estos productos[198]. Otros investigadores[199] aseguran que para intervalos de pH de 3 a 5 se forman especies como FeSH^+ quizás formando Mackinawita de acuerdo a la reacción siguiente:



Investigaciones previas también proponen el mecanismo del acero en medios sulfidrados el cual desencadena en la reacción antes expuesta[200].

Aunque la formación de los productos mencionados en líneas anteriores tienen tendencia a formar películas protectoras, una de las causas por las cuales no se estabilizaran estos productos y no formaran películas protectoras (como se muestra en las curvas de polarización en de la figura 46) es que los procesos de formación y redisolución de productos de corrosión suceden al mismo tiempo manteniendo así siempre activa la superficie del metal, como aseveran algunos investigadores[200].

En la figura (46b) se muestra el comportamiento cinético del material pero a una temperatura de 55°C. Como es posible observar en este gráfico las curvas a 55°C para cada material tienen un comportamiento similar al de las curvas obtenidas a temperatura ambiente, sin embargo, a 55°C se observa un desplazamiento a la derecha siendo indicativo de aumento de la velocidad de corrosión de los materiales en estudio. La parte anódica de las curvas de polarización de la figura 46b (55°C) señala también un proceso de corrosión ininterrumpido, misma característica que presentan las curvas de la figura 45a (temperatura ambiente), esta situación en cierta forma es de esperarse por la propiedad que tiene la temperatura de acelerar el proceso de corrosión. Es muy importante mencionar que para las curvas de polarización de la figura 46a y b por arriba de los 250 mV aproximadamente (línea verde) puede considerarse que el comportamiento de las curvas está sujeto a la saturación del equipo y muy probablemente los datos que el equipo registre a partir de este voltaje ya no expongan un comportamiento real del material en el medio utilizado.

En la figura 48 siguiente se muestra la comparación típica que se observó en los aceros a temperatura ambiente y a temperatura de 55°C. Como se puede observar en este gráfico para el acero 2 la curva a 55°C está ligeramente desplazada a la derecha esta pequeña diferencia en cuanto a i_{corr} es realmente considerable, sin embargo, para este acero es el que tiene menos diferencia en velocidad de corrosión con respecto a la técnica de resistencia a la polarización como se puede observar en la figura(45). Algunos investigadores [205] señalan

Falta página

N° 89

P8

de polarización en la figura 48, se puede decir que esta corriente límite es afectada con la temperatura, es decir, que un aumento en la temperatura puede aumentar el valor de la corriente límite, sin embargo, este aumento en la i_L o este cambio en la zona catódica no necesariamente afecta las características de la zona anódica como se muestra en la figura 48, en donde se puede observar que la zona anódica a temperatura ambiente no presenta cambios relevantes con respecto a la zona anódica a 55°C. Esta dependencia de la corriente límite con la temperatura es reportada teóricamente en la literatura[218,219].

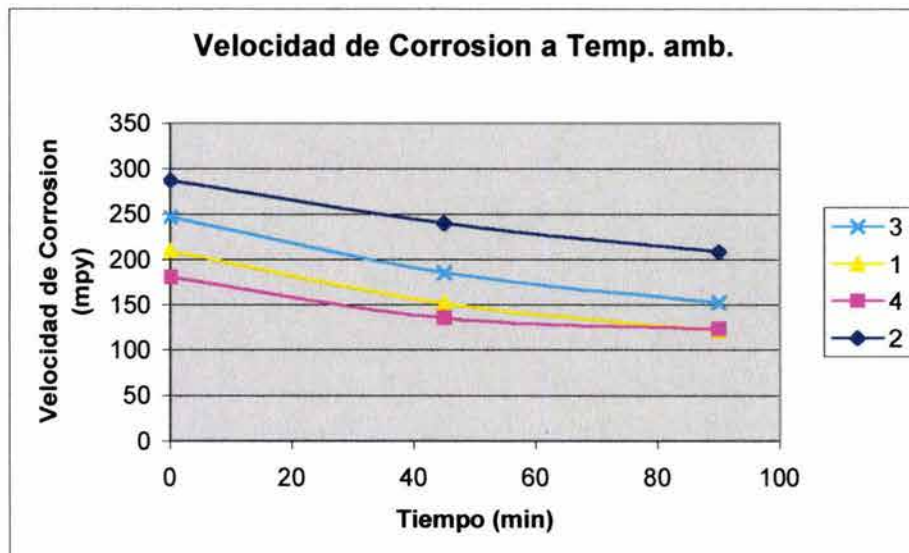
Ahora bien con respecto a los valores de velocidad de corrosión estimados a partir de un i_{corr} estimado también mediante la ecuación siguiente:

$$I_{corr} = \frac{babc}{2.303(ba + bc)Rp} \quad (6)$$

Se puede decir que estos valores de alguna manera no sean una buena aproximación de las velocidades de corrosión, ya que, como se pudo constatar en las curvas de polarización, hay presencia de corriente límite (i_L), y esto sugiere que la b_c tenderá a infinito y por tanto la ecuación (6) quedará simplificada a la expresión:

$$I_{corr} = \frac{ba}{2.303Rp} \quad (7)$$

en donde b_a se seguirá considerando en un valor de 120 mV/dec. La figura siguiente muestra una segunda aproximación de los valores de velocidades de corrosión partiendo de la estimación del valor de i_{corr} por medio de la ecuación (7).



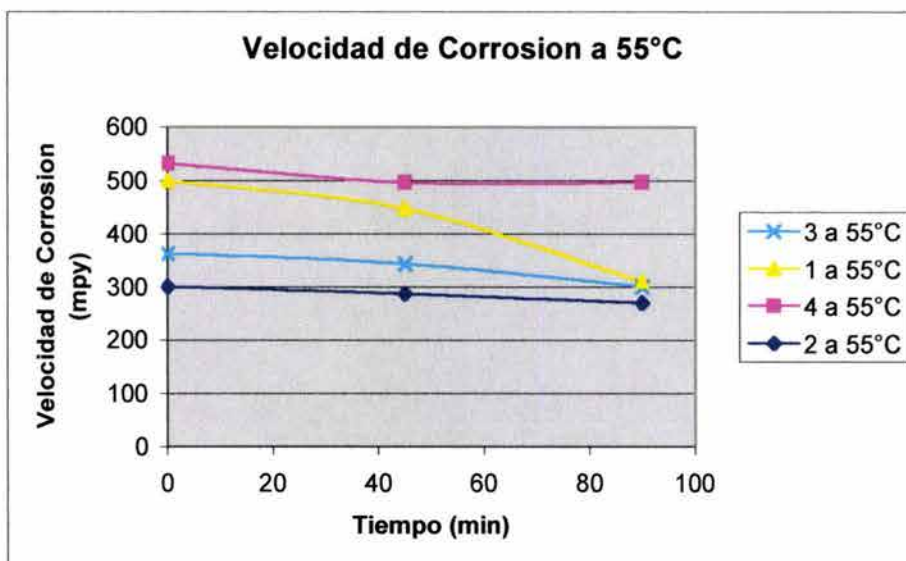


Figura 49. 2da estimación de las velocidades de corrosión obtenidas vía R_p , en función del tiempo y Temperatura, (a) temperatura ambiente, (b) 55°C. 1 acero1, 2 acero2, 3 acero3, 4 acero4. Tomando en cuenta El fenómeno de control por difusión.

Como se puede observar en la figura 49 las velocidades de corrosión aumentan acercándose mas a los valores obtenidos por extrapolación de Tafel, ya que, aquí se esta considerando de alguna manera el control por difusión que existe en el sistema, sin embargo esto no deja de ser una aproximación que tiene como limite real las velocidades calculadas por medio de extrapolación de Tafel.

La figura 50 muestra el comportamiento típico de un estudio cinético cíclico para estos aceros en donde se pueden mostrar tres barridos es decir ciclo y medio. Como se puede observar los aceros no tienden a formar alguna capa protectora, lo que quiere decir que los productos de corrosión no llegan a estabilizarse para formar una película protectora en la superficie del metal. Cabe mencionar que investigaciones previas sugieren que en los sistemas que contienen HAc (ácido acético) los mecanismos de corrosión toman lugar a través de la adsorción de HAc en la superficie metálica[200]. Apartando de alguna manera la microestructura de los aceros, una de las causas por el cual es posible que no se formaran capas pasivas o protectoras podría ser la presencia de HAc y cloruros que controlan los procesos de corrosión y previene la formación de capas protectoras en presencia de H_2S [200]. Es importante mencionar que los cloruros tienen la capacidad de prevenir en cierto rango la formación de sulfuros formadores de capas protectoras a causa de la

competitividad que presentan éstos en el proceso de adsorción con el ion HS^- desacelerando los procesos formadores de capas protectoras[200].

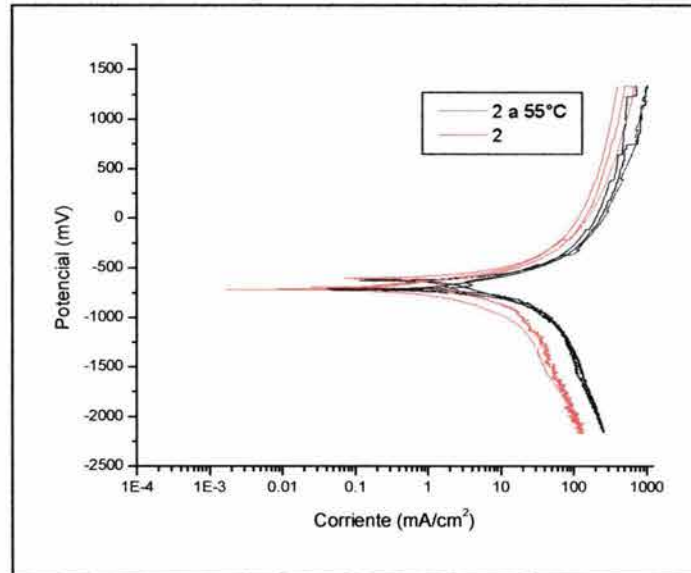
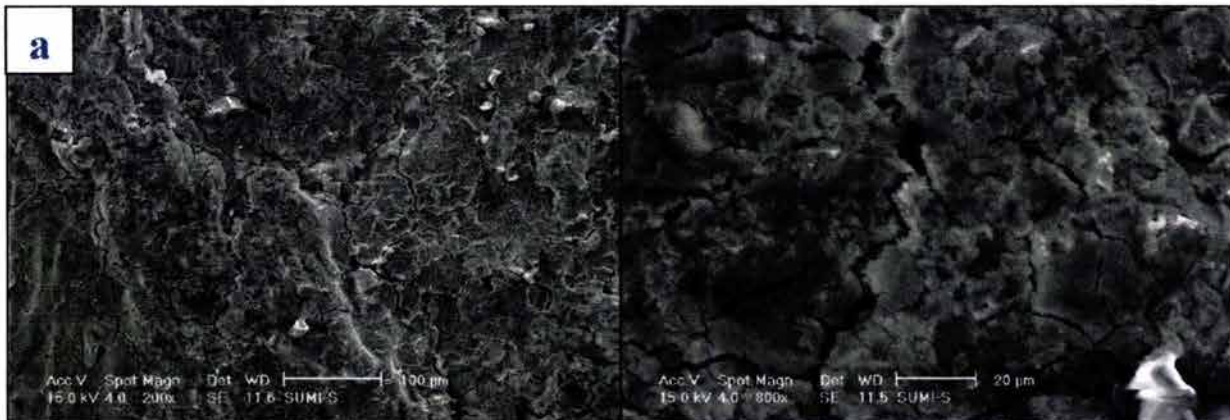
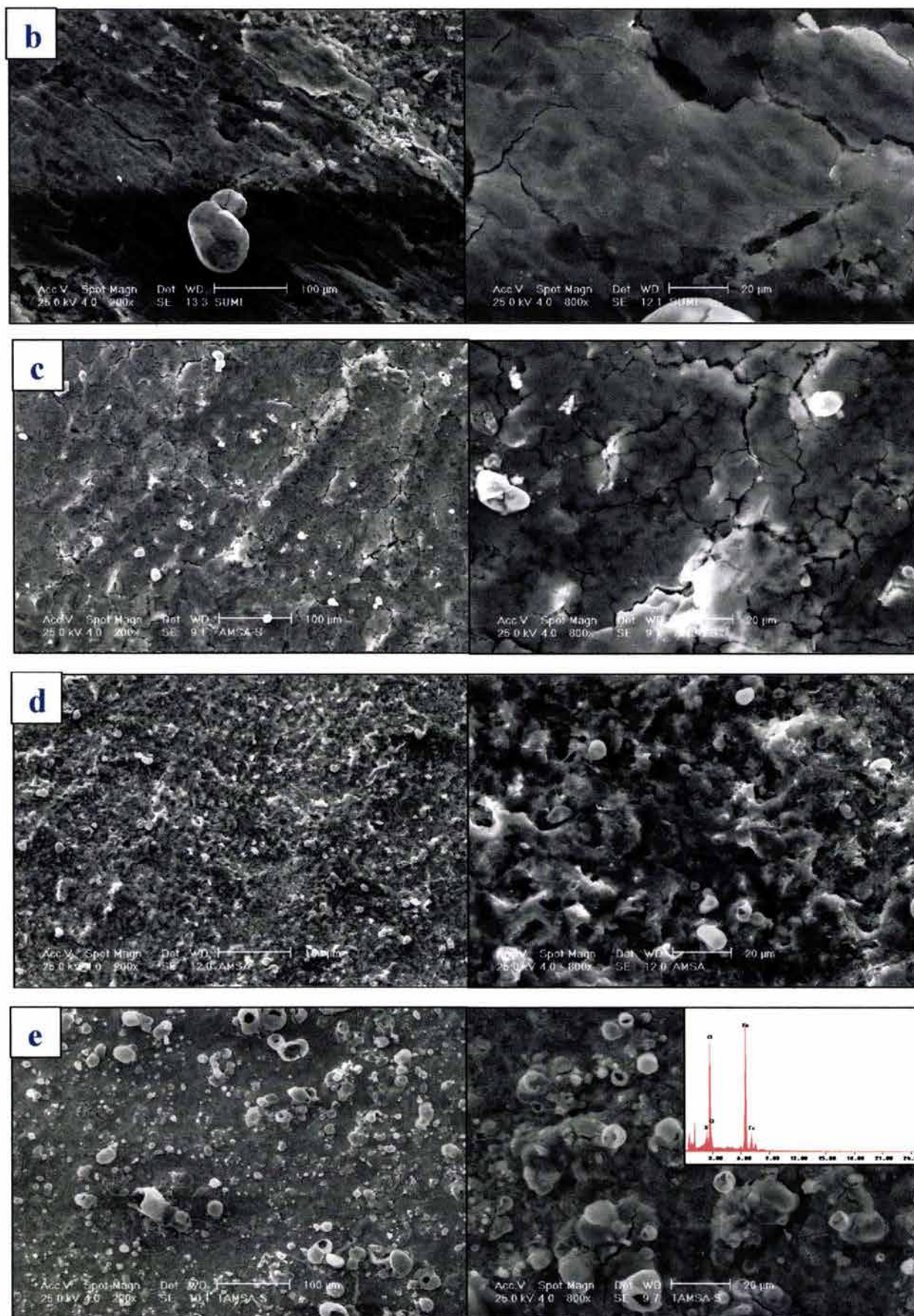


Figura 50. Gráfico comparativo entre curvas de polarización cíclica a temperatura ambiente y a 55 °C

Ahora bien la zona catódica de estas curvas muestra una muy marcada presencia de i_L la cual no varía con respecto a cada barrido efectuado señalando así una fuerte influencia del control por difusión en este sistema, además se puede observar una vez mas la característica mostrada en la figura 48, en donde el aumento de la corriente límite es directamente proporcional al aumento de temperatura.

La figura 51 muestra las superficies corroídas a temperatura ambiente y a 55°C para cada acero.





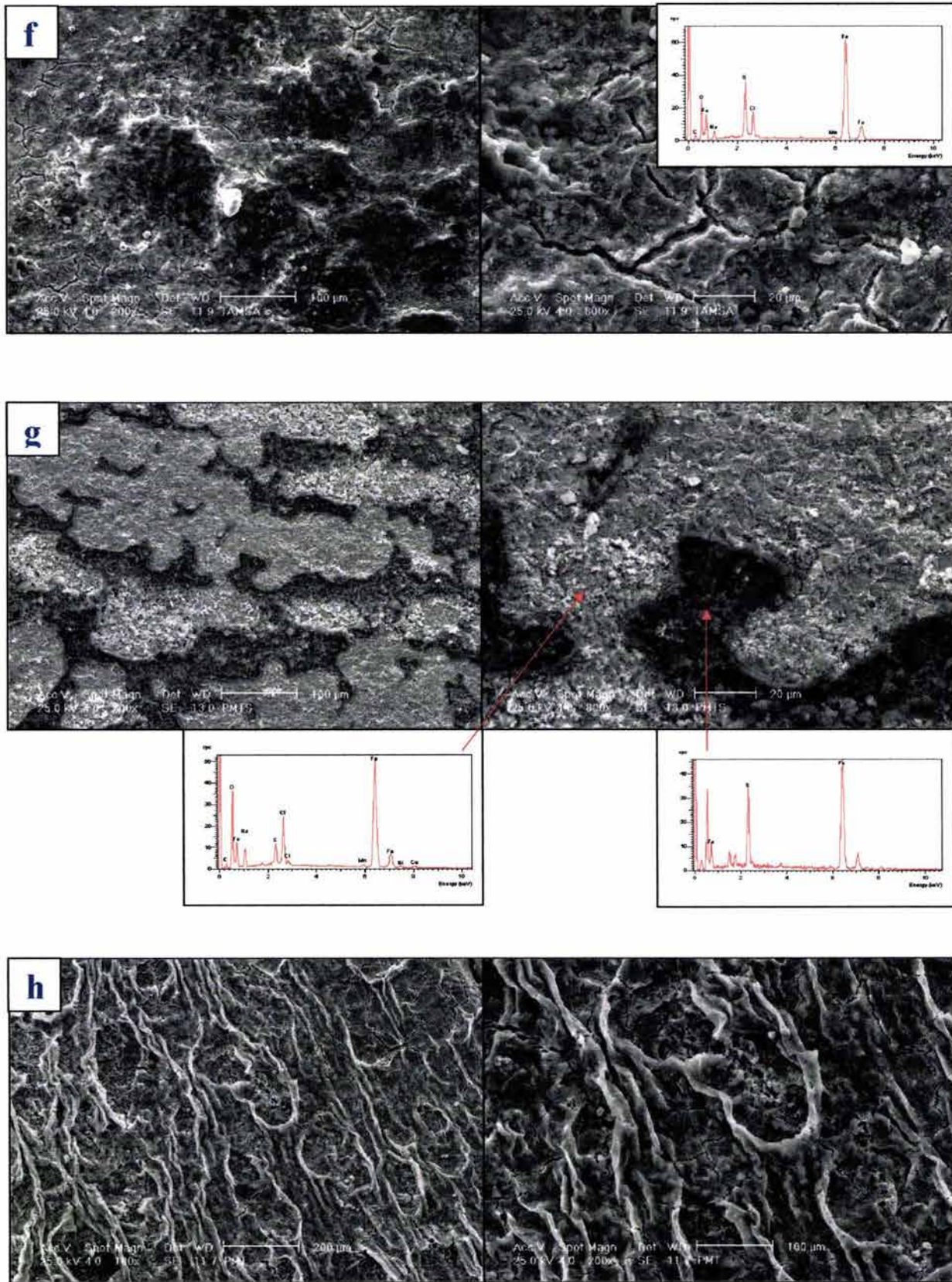
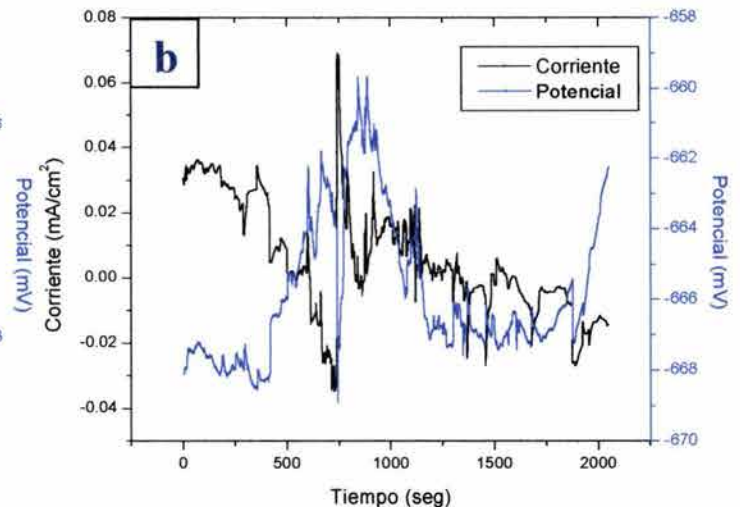
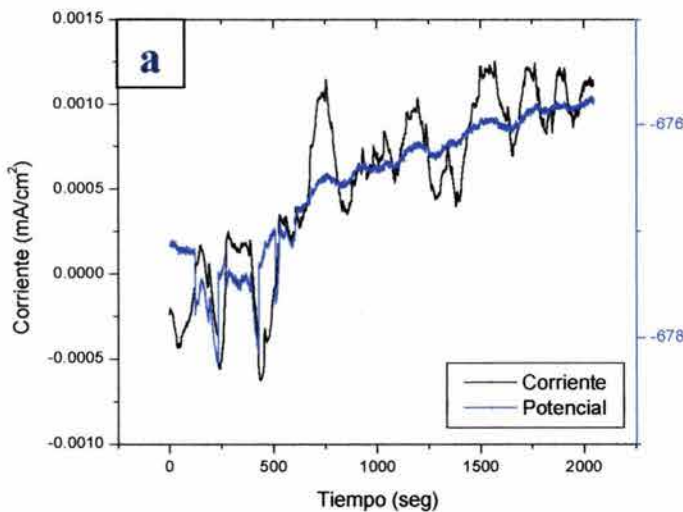


Figura 51. Superficies corroídas de cada acero a temperatura ambiente y a 55°C, (a,b) A1 a temperatura ambiente y 55°C repec. (c,d) A2 a temperatura ambiente y 55°C repec. (e,f) A3 a temperatura ambiente y 55°C repec. (g,h) A4 a temperatura ambiente y 55°C repec.

Como se puede observar de las figuras anteriores, las superficies corroídas muestran diferentes características, en cuanto a productos de corrosión se refiere. Sin embargo, las superficies de los aceros 1 y 2 muestran características similares. Al parecer estas superficies son causa de una mezcla de mecanismos de corrosión, es decir, en este caso es muy probable que la superficie sea obtenida por la mezcla de mecanismos de corrosión en donde la corrosión localizada probablemente lleve la tutela. En el acero 1 se puede observar que la temperatura no influye de mucho en la manera de ataque provocada por el medio ya que las superficies se muestran muy similares, en cambio en el acero 2 se manifiesta un cambio drástico de las superficies, en donde se puede observar que la superficie obtenida a temperatura de 55°C se encuentra gobernada más por corrosión localizada. Sin embargo solo con estas evidencias no es posible asumir que mecanismo es el que prevalece, pero lo que si se puede observar es una morfología, la cual, nos indica la presencia de corrosión localizada (como lo es en el caso del acero 2 a 55°C) en toda la extensión de la muestra, sin embargo, quizás la coexistencia con otro mecanismo enmascara un poco la morfología referente al mecanismo de corrosión localizada.

Las figuras (51e,f) muestran la superficie corroída del acero 3 a temperatura ambiente y a 55°C respectivamente. De aquí se puede inferir que la temperatura provoca un cambio drástico en la morfología de la superficie corroída. Por ejemplo el análisis químico hecho a la superficie corroída a temperatura ambiente muestra poco S pudiendo esto ser causado por competitividad de los iones de cloro con los iones de HS^- evitando así la formación de capas protectoras o en su defecto productos de corrosión relacionados con el H_2S en el medio. A una temperatura de 55°C se aprecia que para este acero se inhibe el efecto de cloro ya que el análisis químico presentado muestra ya mayor presencia de S. Sin embargo no se puede decir que estos productos de corrosión generados en estos aceros forman una capa protectora, ya que los resultados cinéticos muestran la clara evidencia de la imposibilidad de formación de capas protectoras.

En el acero 4 se observan particularidades en cuanto a su forma de corroerse, ya que muestra a temperatura ambiente una predisposición a la corrosión localizada. Como se muestra en la figura(51g), existen zonas en donde predominan los sulfuros y zonas en donde la presencia del S no es tan marcada. Sin embargo a una temperatura de 55°C se observa un cambio drástico en la manera de corroerse este material, atribuible quizás a una mezcla de mecanismos de corrosión ya que aquí es difícil discernir si esta superficie es producto de algún mecanismo en especial por lo destruida que se encuentra. También existe la posibilidad de especular que algo de cavitación estuvo también presente entre los mecanismos actuantes esto producto probablemente del desprendimiento de H_2 . Es muy probable que estos cambios tan drásticos en la manera de corroerse este material sean también proporcionales al cambio de temperatura ya que con el cambio de temperatura la velocidad de corrosión del mismo se incrementa considerablemente como se muestra en las figuras (45 y 47). De este comportamiento es posible intuir que microestructuras y composición química como las del acero 4 son muy susceptibles al cambio de temperatura en medios en donde se presenta el H_2S . Sin embargo no podemos definir mecanismos de corrosión solo con evidencias de superficies corroídas ya que muchas veces los productos de corrosión enmascaran las evidencias de mecanismos de corrosión. La técnica de ruido electroquímico da una idea de cuales son los mecanismos de corrosión envueltos en los sistemas. Las figuras siguientes muestran las series de tiempo en potencial y corriente para cada acero a temperatura ambiente y a 55°C



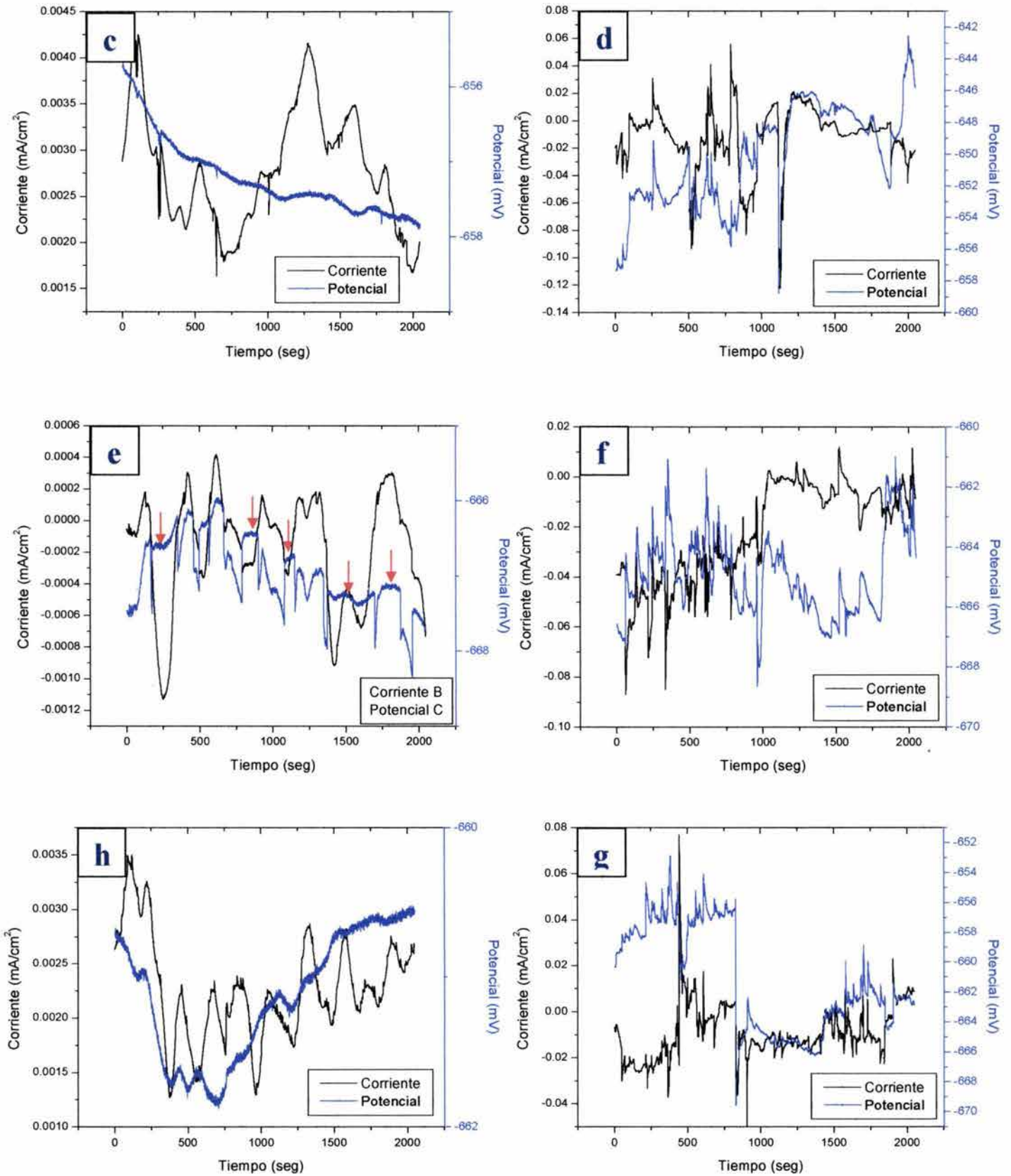


Figura 52. Series de tiempo en potencial y corriente (Ruido Electroquímico) para cada acero a temperatura ambiente y a 55°C, (a,b) Acero 1 a temperatura ambiente y 55°C repec. (c,d) Acero 2 a temperatura ambiente y 55°C repec. (e,f) Acero 3 a temperatura ambiente y 55°C repec. (g,h) Acero 4 a temperatura ambiente y 55°C repec.

Las series de tiempo en potencial y corriente expuestas en las figuras anteriores muestran los comportamientos electroquímicos de cada uno de los aceros. Cabe mencionar que en dichas series de tiempo se tomaron 4096 datos en intervalos de 2 datos por segundo. La figura (52a) muestra el comportamiento del acero 1. A temperatura ambiente se puede observar que las fluctuaciones en corriente para este acero tienen cierta tendencia al aumento, es decir, la tendencia general del acero es a corroerse, sin embargo, esta tendencia a la corrosión está compuesta por eventos de disolución y recuperación del acero, en el desenvolvimiento de la serie de tiempo se observa que el material tiende a corroerse durante toda la serie de tiempo, no obstante estas caídas y aumentos de corrientes son frecuentes y quizás se podría decir que en algunos momentos son periódicas. Además se puede inferir de estas señales de corriente que la superficie del material en todo momento permanece activa, probablemente a causa de que los procesos de formación y redisolución de los productos de corrosión se dan al mismo tiempo. Por otra parte el potencial posee tendencia a volverse más positivo, acompañando de cierta manera la señal de corriente y quizás esta tendencia de paso a los procesos de disolución y recuperación tan periódicamente.

A una temperatura de 55°C la señal de corriente es más complicada. En los primeros 750 segundos de la serie de tiempo la corriente muestra tendencia a disminuir, dando indicios de recuperación del material pero esta tendencia se compone de picos que muy probablemente manifiesten picado y valles que señalan recuperación del material, aunque las señales de estos eventos son pequeñas no son despreciables en la señal neta, después de los 750 segundos se altera la señal describiendo una señal de posible fenómeno de corrosión localizada para después desencadenar una serie de eventos de referentes también a corrosión localizada y algo de tendencia hacia un mecanismo de corrosión uniforme. En los últimos segundos los datos de corriente señalan un proceso de corrosión quizás mixto en donde se tienen de forma aleatoria algunos eventos de corrosión localizada pero el material tiende mas a corroerse de alguna manera uniformemente mostrando indicios de recuperación. Los valores de potencial no muestran una tendencia como en la serie de temperatura ambiente, pero sí tienden a mostrar zonas amplias de

señal donde el material de alguna manera tiende a la recuperación pero con mucha inestabilidad para después corroerse subsecuentemente. Entonces se podría asociar de cierta manera con el mecanismo que probablemente contribuye más a la destrucción de la superficie, el cual es la corrosión localizada.

Por otra parte en el acero 2 la señal de corriente a temperatura ambiente muestra quizás de manera muy general los mismos fenómenos que en el acero 1, sin embargo al estudiar con más detenimiento esta señal se observa que la misma se divide en dos grandes comportamientos. El primero se encuentra para los primeros 1000 segundos, en donde el material al comienzo muestra una etapa que muestra una tendencia hacia la corrosión localizada aunque la señal se vea un poco suavizada y no se muestre el aumento brusco de la corriente, después de este primer momento de probables eventos de corrosión localizada el mismo extiende su señal hacia la recuperación mostrando una tendencia a la disminución. Cabe mencionar que los procesos de picado dependen de una posterior pasivación del material la cual subsecuentemente se destruye dando paso de nuevo a la degradación del material[201], por esto es que se habla de eventos de corrosión localizada ya que estos aceros no se pasivan en el medio utilizado para el desarrollo de este trabajo. Después de los 1000 segundos se presenta la segunda y última etapa de esta señal en donde la señal presenta un aumento considerable en la corriente seguido evidentemente de una disminución de la misma mostrando así un estado activo y uno de recuperación, en esta etapa también se muestra una disminución de la corriente como en la primera parte pero no de la misma manera ya que la etapa de disminución aquí no es tan vertiginosa, probablemente la superficie del material se activa promoviendo momentos de corrosión que aminoran el descenso repentino de la corriente. Se observó que la corriente para este acero presenta grandes estados de recuperación sin embargo estos estados de recuperación no se pueden asociar con formación de capas protectoras muy estables, ya que los resultados cinéticos (Figura (46)) muestran que estos materiales en estos medios no son propensos a formar capas protectoras, sin embargo existe la posibilidad de que la recuperación en estos aceros se puede dar de manera muy inestable dando paso rápidamente a la degradación del

material. Para esta serie de tiempo se observa que el potencial mantiene una tendencia al descenso durante toda la serie de tiempo, este comportamiento también puede deberse a eventos de corrosión descritos anteriormente los cuales se dan en la superficie del material.

El comportamiento a 55°C para este material es netamente diferente, en donde se tienen zonas en donde la señal del potencial y la corriente siguen una misma tendencia, y tenemos zonas en donde la tendencia diverge. Zonas en donde se exhiben eventos de corrosión localizada, es decir esta señal no presenta un patrón de corrosión localizada neto o corrosión general neta, muestra de alguna manera un patrón de corrosión de tipo mixto, sin embargo la contribución que presenta cada mecanismo por separado es difícil saberlo solo con la interpretación de la señal cruda. Cabe mencionar que la coincidencia de las señales de potencial con las de corriente se atribuyen muchas veces a la iniciación crecimiento y separación de burbujas de hidrógeno[204].

La señal emitida por el acero 3 a temperatura ambiente muestra diferentes eventos de actividad y recuperación del material sin embargo para este caso la particularidad se muestra en la serie de tiempo en potencial (como lo muestran las flechas en la figura 52e). Como se puede apreciar en esta serie, existen intervalos de tiempo en donde la señal forma algo parecido a mesetas, zonas en donde el potencial permanece constante, antes de cada meseta de estas se refleja una señal que refleja algún evento de corrosión localizada, quizás esto responde a que en los procesos de corrosión localizada finalizan de alguna manera en un evento de recuperación por supuesto muy inestable ya que no se puede hablar de un evento de pasivación. Dicha recuperación podría asociarse a la formación de productos de corrosión muy inestables pero que de alguna manera se acumulan en la superficie del material disminuyendo así la actividad en la superficie del material, entonces, la causa de estas mesetas probablemente se deba a la acumulación de productos de corrosión que se están formando y redisolviendo en la superficie del material. Esto mantiene activa la superficie del metal pero enmascarada por la acumulación de estos productos. Como la acumulación de los productos de corrosión no es tan estable como las capas protectoras, y tampoco tan densa entonces de alguna

manera esta inestabilidad va a permitir que el medio ambiente toque de nuevo al material pero en un sitio localizado desencadenando así un evento de corrosión localizada que de alguna manera tiende a recuperarse volviéndose a desencadenar el proceso antes descrito. En la serie de corriente esto no es tan evidente ya que quizás esta acumulación de productos es muy inestable a generando cambios de corriente que afectan un poco la señal promoviendo la inestabilidad de la misma.

Para 55°C las fluctuaciones de corriente se intensifican un poco así como también en el potencial mostrando una señal diferente en donde comportamiento está más bien dirigido a subsecuentes eventos de corrosión localizada e inminente recuperación. Es muy probable que esta señal obedezca a un patrón mixto de mecanismo de corrosión pero como anteriormente se ha dicho la contribución de uno u otro mecanismo es muy difícil saberla a menos que se le de un trato estadístico a los datos.

La figura (52h) muestra la señal típica del acero 4 a temperatura ambiente, la señal de corriente en tiempo señala eventos de corrosión y eventos asociados de alguna manera con la recuperación del material tendiendo esto a un mecanismo de corrosión localizada. Cabe mencionar que estos eventos de actividad y recuperación son casi periódicos, quizás debido a la inestabilidad de los productos de corrosión que de alguna manera se acumulan en la superficie para formar un pseudo-protección de la superficie del metal, ya que, la actividad presente en toda la superficie expuesta al medio no da tiempo a que los sulfuros se estabilicen y formen capas más estables.

A 55 °C la fluctuación de la corriente y el potencial se hace un poco más agresiva, esto señala que la temperatura tiene la propiedad de activar la superficie del metal o en su defecto de activar los fenómenos en la superficie del material. Prácticamente la señal en su totalidad sufre fluctuaciones en cada momento, fenómenos de corrosión y eventos asociados a la recuperación se dan con mayor frecuencia y más rápidamente. Esta señal de potencial y corriente puede ser asociada a un patrón de corrosión localizada, sin embargo

puede tener alguna contribución de algún otro mecanismo que aproximadamente se podría dilucidar mas adelante.

Estudios cinéticos de superficies corroídas, señales de potencial y corriente en tiempo han sido estudiadas y detalladas a través de esta sección, sin embargo, para indagar con mas precisión acerca de los mecanismos envueltos en el proceso de corrosión de estos aceros en este medio se debe recurrir a otras herramientas. Una de éstas es el tratamiento estadístico de los datos de ruido electroquímico, entre estos el más importante es la corriente.

Una de las maneras de saber en cierta forma los mecanismos de corrosión presentes es la utilización del Índice de Localización. Esta herramienta es quizás una de las mas usadas, se obtiene mediante el cociente de la desviación estándar entre la raíz cuadrada media.

$$L.I = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N x_i - \bar{x}}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i)}} \quad (9) [202]$$

Los valores del índice de localización (L.I) rondan entre 0 y 1 siendo el primer valor indicativo de una distribución de datos Gaussiana señalando así corrosión general, y el segundo valor típico de una distribución de Poisson señalando eventos de corrosión localizada. Para valores de L.I por debajo de 10^{-3} se considera que el mecanismo es corrosión generalizada, para valores que estén entre 10^{-3} y 0,1 se consideran sistemas mixtos (corrosión general - corrosión localizada) y para valores de L.I por encima de 0.1 hasta 1 se considera existente un mecanismo de corrosión localizada[203]. Si es cierto que L.I. es muy usado para discernir que mecanismo es el actuante, también se debe ser muy cuidadoso con su uso ya que valores de corriente muy cercanos a cero tienden a dar valores artificialmente altos de índice de L.I (inclusive valores > 1), entonces podríamos aseverar que el mecanismo es corrosión localizada aunque los datos que definan el proceso de corrosión tengan una distribución

gausiana siendo esta característica típica de corrosión generalizada[203], así que para valores muy altos de índice de localización se debe recurrir a otras herramientas para definir el mecanismo.

La tabla 8 muestra los valores de Índice de Localización obtenidos para los diferentes aceros.

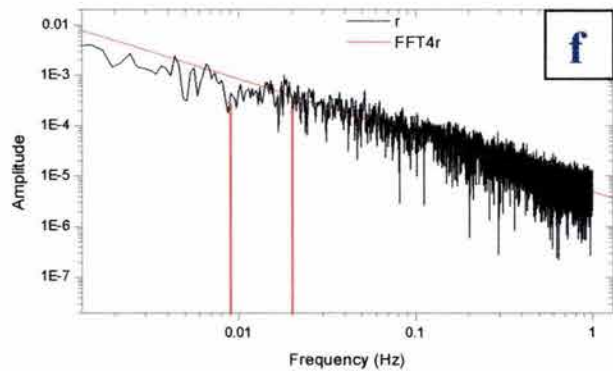
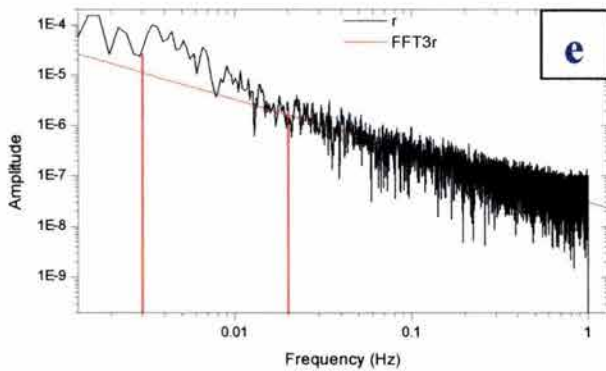
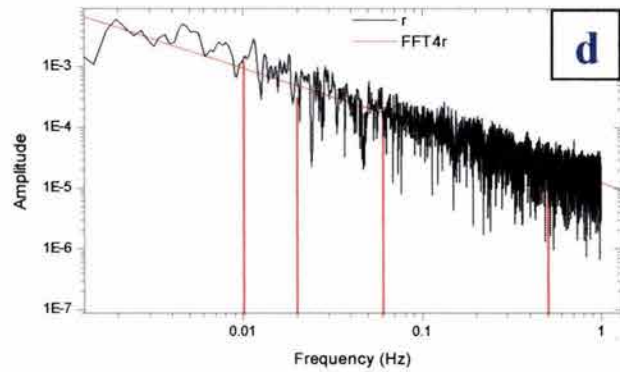
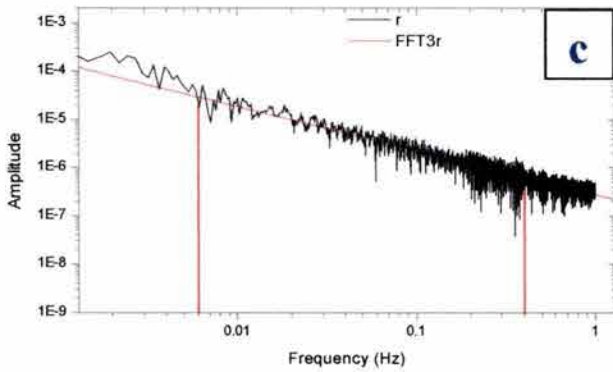
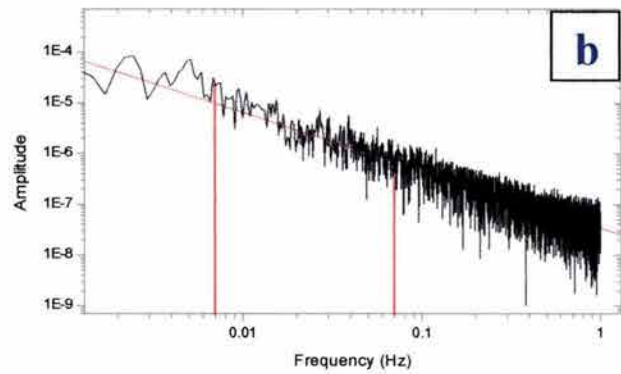
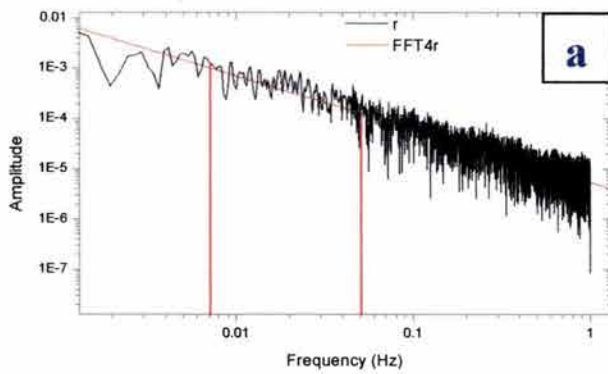
Tabla 8 . Índice de Localización para cada acero a temperatura ambiente y 55°C

Aceros	Temp. Ambiente	55°C
1	0.009134	0.957879
2	0.11496	0.903656
3	1.073227	0.662077
4	0.261911	1.042042

Como se observa los índices de localización en todos los casos señalan un mecanismo corrosión localizada o sino un comportamiento mixto el cual se podría definir como la contribución de corrosión generalizada y corrosión localizada. Para los aceros 1, 2 y 4 se puede observar que la temperatura incrementa el L.I mas no altera el mecanismo de corrosión. En el acero 3 tenemos una divergencia con los datos señalados anteriormente, tenemos un índice de localización muy alto para temperatura ambiente y a 55°C el mismo disminuye, de alguna manera se podría considerar que la microestructura en este caso es muy diferente a los demás aceros, y en tal caso, esta diferencia en cuanto a fases presentes en la microestructura derive en este comportamiento.

Valores de L.I iguales a uno o mas altos que la unidad señalan inestabilidad en el sistema, y se puede de alguna manera asegurar que la señal tiene una distribución de Poison y por tanto este es un índice de localización que señala un mecanismo de corrosión localizada neto. Sin embargo como se mencionó en líneas anteriores muchas veces las distribuciones de datos en corriente pueden dar L.I artificialmente altos, debido a esto es importante optar por otro método que nos sirva de apoyo para asegurar la veracidad de los valores de

Indice de Localización (L.I). Un método de apoyo óptimo es el análisis de datos por medio de la transformada rápida de Fourier. Sin embargo dejando a un lado por un momento los altos valores de Índice de Localización, se puede apreciar que en general el mecanismo de corrosión por excelencia para los aceros en estudio en el medio seleccionado para este trabajo es la corrosión localizada, ya que hasta el valor menos alto señala que existe una contribución entre corrosión localizada y corrosión generalizada, pero con una tendencia mayor a la corrosión generalizada.



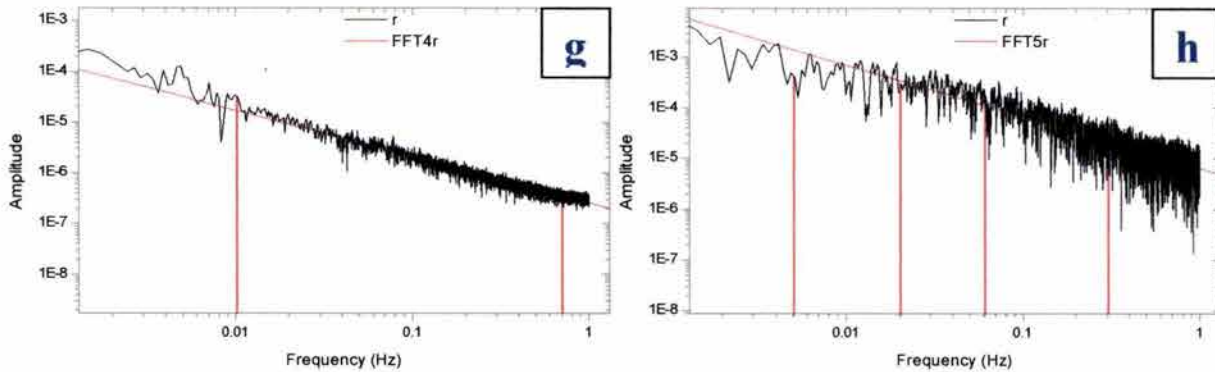


Figura 53 .Espectros en amplitud y Frecuencia obtenidos mediante la transformada rápida de Fourier para cada acero a temperatura ambiente y a 55°C, (a,b) Acero 1 a temperatura ambiente y 55°C repec. (c,d) Acero 2 a temperatura ambiente y 55°C repec. (e,f) Acero 3 a temperatura ambiente y 55°C repec. (g,h) Acero 4 a temperatura ambiente y 55°C repec.

La figura 53 muestra los espectros de energía (en amplitud vs frecuencia) obtenidos para las series de corriente en tiempo de cada uno de los aceros. Como se mencionó anteriormente el índice de localización es una de las maneras de saber el mecanismo implicado en el proceso de corrosión de una superficie. Cabe mencionar que en dominios de frecuencia ya sea en amplitudes o en potencia las pendientes asociadas al espectro nos dan una aproximación del mecanismo mediante el cual se corroe una superficie. Para las amplitudes en el dominio de la frecuencia (Hz) tenemos que si las pendientes están en el orden de 0, -0.5, -1, entonces los mecanismos involucrados en el daño de una superficie serán, corrosión localizada (distribución de Poisson), procesos controlados por difusión, corrosión generalizada (distribución gaussiana) receptivamente[203].

La tabla 9 representa los valores de pendiente que presenta cada espectro basado en la linealización general de cada uno de ellos.

Tabla 9 . Pendientes obtenidas de la linealización general de los espectros para cada acero a temperatura ambiente(Temp. amb) y 55°C

Aceros	Pendiente a Temp. amb	Pendiente a 55°C
1	-0.00047	-0.03819
2	-0.00053	-0.03186
3	-0.00015	-0.05324
4	-0.0005	-0.0316

Los datos señalados en la tabla anterior son el resultado de la linealización de cada espectro en general definiendo así el mecanismo aproximado que gobierna la degradación superficial de los aceros en estudio. De estos datos se intuye que todos los aceros tienden a la corrosión localizada sin embargo el mecanismo no es puro sino que se encuentra influenciado por otro ya que las pendientes no son totalmente cero. Esta contribución es probablemente debido al control difusional el cual ya fue comprobada su existencia en el estudio cinético discutido en párrafos anteriores en esta sección, además, también se puede observar de estos datos que la temperatura de alguna manera activa un poco estos fenómenos de difusión ya que la pendiente decrece aproximadamente dos ordenes de magnitud siendo esto también constatado en párrafos anteriores, sin embargo el mecanismo de mayor contribución es la corrosión localizada.

Quizás pudiera parecer que los datos de índice de localización divergen un poco de los datos obtenidos vía espectros frecuencia-amplitud, ya que los L.I más altos son obtenidos para una temperatura de 55°C y las pendientes obtenidas de los datos espectrales muestran que el incremento de temperatura tiende a declinar la contribución del mecanismo de corrosión localizada. Pero la explicación de este fenómeno quizás radica en que para índices de localización muy altos se presume inestabilidades del sistema, y estas inestabilidades de alguna manera están asociadas con la activación de otro tipo de fenómenos en la superficie del metal como lo pueden ser el control por difusión, en donde la relación para hallar el L.I se hace inefectiva para captar este tipo de fenómenos, en cambio que el manejo de datos vía transformada rápida de Fourier puede ser mas sensible a estos fenómenos producidos en la superficie del material.

De manera general se ha definido en líneas anteriores el mecanismo de corrosión que generan los aceros en estudio, sin embargo, inmersos en los datos espectrales puede haber cambios de pendiente que pueden tener cierta relevancia en cuanto a cambios de mecanismo se refiere. Con el fin de develar algunos cambios en estas pendientes se dividieron los espectros en algunas

regiones donde se intuía que podría encontrarse algún cambio de pendiente relevante.

Tabla 10 . Pendientes obtenidas de la linealización de las regiones seleccionadas en cada espectro para cada acero a temperatura ambiente y 55°C

Aceros /regiones	Pendientes
A1	
Región 1	-0.02384
Región 2	-0.0002
Región 3	-6.2×10^{-7}
A1 a 55°C	
Región 1	-1.32382
Región 2	-0.02854
Región 3	-0.00013
A2	
Región 1	-0.02384
Región 2	-8.1×10^{-5}
Región 3	-3.9×10^{-7}
A2 a 55°C	
Región 1	-0.53518
Región 2	-0.10732
Región 3	-0.00751
Región 4	-0.00047
Región 5	-1.7×10^{-5}
A3	
Región 1	-0.03814
Región 2	-0.00495
Región 3	-3.7×10^{-5}
Región 4	-3.7×10^{-7}
A3 a 55°C	
Región 1	-1.200
Región 2	-4×10^{-8}
Región 3	-0.00049
A4	

Región 1	-0.14239
Región 2	-2.1×10^{-5}
Región 3	-8.9×10^{-8}
A4 a 55°C	
Región 1	-1.100
Región 2	-0.01495
Región 3	-0.00373
Región 4	-0.00057
Región 5	-2×10^{-5}

De los datos mostrados en la tabla 10 se puede inferir que la mayoría de los cambios de pendiente inherentes a los espectros se encuentran entre las condiciones de un mecanismo cuya mayor contribución es la **Corrosión Localizada**, sin embargo, se puede observar en los datos para el acero 1 en una de las regiones se presenta un mecanismo de corrosión uniforme, pero la característica principal es que estos cambios se dan a 55°C ya que para el acero 4 también se da un cambio como este a 55°C, y para todos los datos a temperatura ambiente el mecanismo se mantiene con la contribución en menor parte de otro mecanismo aparte de corrosión localizada el cual es sin duda alguna el control por difusión cuya existencia se ha demostrado en párrafos anteriores a lo largo de esta sección. También se puede apreciar que para el acero 2 a 55°C hay un cambio drástico de corrosión localizada a control por difusión, demostrándose así una vez más la importancia de la temperatura en estos en estos sistemas ya que esta tiende a ser promotora de cambios de mecanismos de corrosión o aumentar la intensidad de los mismos, sin embargo, de estos cambios de mecanismos el que predomina es la corrosión localizada, así que se podría en cierta forma sugerir que el mecanismo que lleva la tutela en la degradación superficial de los aceros en estudio es la corrosión localizada, por supuesto con la contribución de otros mecanismos, como lo puede ser el control difusional el cual esta de alguna manera siempre claro que en menor intensidad que la corrosión localizada pero a pesar de esto el control difusional no es despreciable ya que el mismo acentúa con el

incremento de la temperatura, pudiéndose demostrar esto tanto en el análisis por curvas de polarización como en el análisis de los datos obtenidos de ruido electroquímico. .

3.3 Sección III : Agrietamiento Asistido por el Medio Ambiente

3.3.1 Análisis mecánico:

Diferentes son las vías para estudiar el agrietamiento asistido por el medio ambiente en materiales, así como también diferentes son la configuraciones geométricas de las probetas que simulan el comportamiento de los materiales en ambientes de servicio. Las probetas tipo Wol-Modificadas fueron concebidas a partir de análisis de mecánica, estas son utilizadas comunmente para simular condiciones de COD (Desplazamiento de abertura de la grieta) constante en un material, y son comúnmente utilizadas para estudiar el agrietamiento asistido por el medio ambiente bajo el fenómeno de corrosión bajo esfuerzo. Las relaciones que nos permiten ejercer carga en estas probetas son mostradas en el capítulo 2 de este trabajo.

El factor de intensidad de esfuerzos $K_{inicial}$ que fija la concentración de esfuerzos inicial en la punta de la grieta y un factor K_{ISCC} (intensidad de esfuerzo umbral) por debajo del cual la grieta no se desarrolla bajo la tutela o contribución del esfuerzo constante aplicado, son los factores manejados para describir algunos de los fenómenos del agrietamiento asistido por el medio ambiente de los aceros en estudio.

La tabla 9 muestra los valores de $K_{inicial}$ y K_{ISCC} obtenidos para algunas de las muestras estudiadas. Cabe mencionar que la intensidad de esfuerzos umbral es obtenida a partir de las siguientes relaciones:

$$K_{ISCC} = \left(VE \left(\sqrt{\frac{B}{B_n a_{arr}}} \right) \left(\frac{C_3}{C_6} \right) \right) \quad (1) \text{ donde; [120]}$$

$$COD = V = \frac{K_{inicial}}{E} \left(\sqrt{\frac{B_n a_0}{B}} \right) \left(\frac{C_6}{C_3} \right) \quad (2) \text{ donde;}$$

donde C_6 y C_3 son funciones polinómicas dependientes de la relación entre el la longitud inicial de grieta (a_0) y la medida W de la probeta mostrada en la figura(19). B es el espesor de la probeta y B_n es el espesor de la probeta menos la distancia de la ranura, que en el caso de las probetas utilizadas en este estudio, estos dos valores son los mismos ya que las probetas no fueron

ranuradas, a_{arr} longitud final de grieta y por ultimo E es el modulo de Young del acero. Al sustituir la ecuación 2 en la ecuación 1 encontramos que el K_{ISCC} es dependiente únicamente de la intensidad de esfuerzos inicial y la relación entre las distancias a_0 y a_{rr} quedando la ecuación siguiente:

$$K_{ISCC} = K_{inicial} \sqrt{\frac{a_0}{a_{rr}}}$$

Entonces de aquí se puede inferir que el factor de intensidad de esfuerzos umbral es tan solo un porcentaje de la intensidad de esfuerzos inicial.

Tabla 11 . Datos de intensidad de esfuerzos inicial y umbral ($K_{inicial}$, K_{ISCC}) , para algunas de las probetas utilizadas de los aceros en estudio.

Aceros	$K_{inicial}$ (Pa \sqrt{m})	K_{ISCC} (Pa \sqrt{m})
1-95%-L	20490409.92	19131755.95
1-75%-L	16176639.41	15361832.74
1-50%-L	10784426.27	10911901.76
1-95%-T	20490409.92	19129831.53
1-75%-T	16176639.41	15535036.22
1-50%-T	10784426.27	10911901.76
1-95%-L 55°C	20490409.92	19570173.75
1-75%-L 55°C	16176639.41	15735231.73
1-50%-L 55°C	10784426.27	10911901.76
1-95%-T 55°C	20490409.92	19637699.63
1-75%-T 55°C	16176639.41	15926127.62
1-50%-T 55°C	10784426.27	10911901.76
2 -95%-L	20732613.34	18868733.28
2 -75%-L	16367852.64	15190139.94
2 -50%-L	10911901.76	10784426.27
2 -95%-T	20732613.34	19074384.42
2 -75%-T	16367852.64	15060105.31
2 -50%-T	10911901.76	10784426.27
2 -95%-L 55°C	20732613.34	18967365.75
2 -75%-L 55°C	16367852.64	15417674.32

2 -50%-L 55°C	10911901.76	10784426.27
2 -95%-T 55°C	20732613.34	19327459.92
2 -75%-T 55°C	16367852.64	15587585.9
2 -50%-T 55°C	10911901.76	10784426.27
3 -95%-L	20877935.4	20058871.5
3 -75%-L	16482580.58	16149564.82
3 -50%-L	10988387.05	10988387.05
3 -95%-T	20877935.4	20374778.68
3 -75%-T	16482580.58	16198726.47
3 -50%-T	10988387.05	10988387.05
3 -95%-L 55°C	20877935.4	19582185.32
3 -75%-L 55°C	16482580.58	15692136.92
3 -50%-L 55°C	10988387.05	10988387.05
3 -95%-T 55°C	20877935.4	19831341.06
3 -75%-T 55°C	16482580.58	15881503.64
3 -50%-T 55°C	10988387.05	10988387.05
4 -95%-L	25237597.08	24272895.47
4 -75%-L	19924418.75	19531240.99
4 -50%-L	13282945.83	13282945.83
4 -95%-T	25237597.08	24848717.19
4 -75%-T	19924418.75	19156162.95
4 -50%-T	13282945.83	13282945.83
4 -95%-L 55°C	25237597.08	23847545.69
4 -75%-L 55°C	19924418.75	18756264.73
4 -50%-L 55°C	13282945.83	13282945.83
4 -95%-T 55°C	25237597.08	24181450.76
4 -75%-T 55°C	19924418.75	19196534.25
4 -50%-T 55°C	13282945.83	13282945.83

La figura 54 muestra la relación entre el factor de intensidad de esfuerzos inicial y la intensidad de esfuerzos umbral para cada uno de los aceros

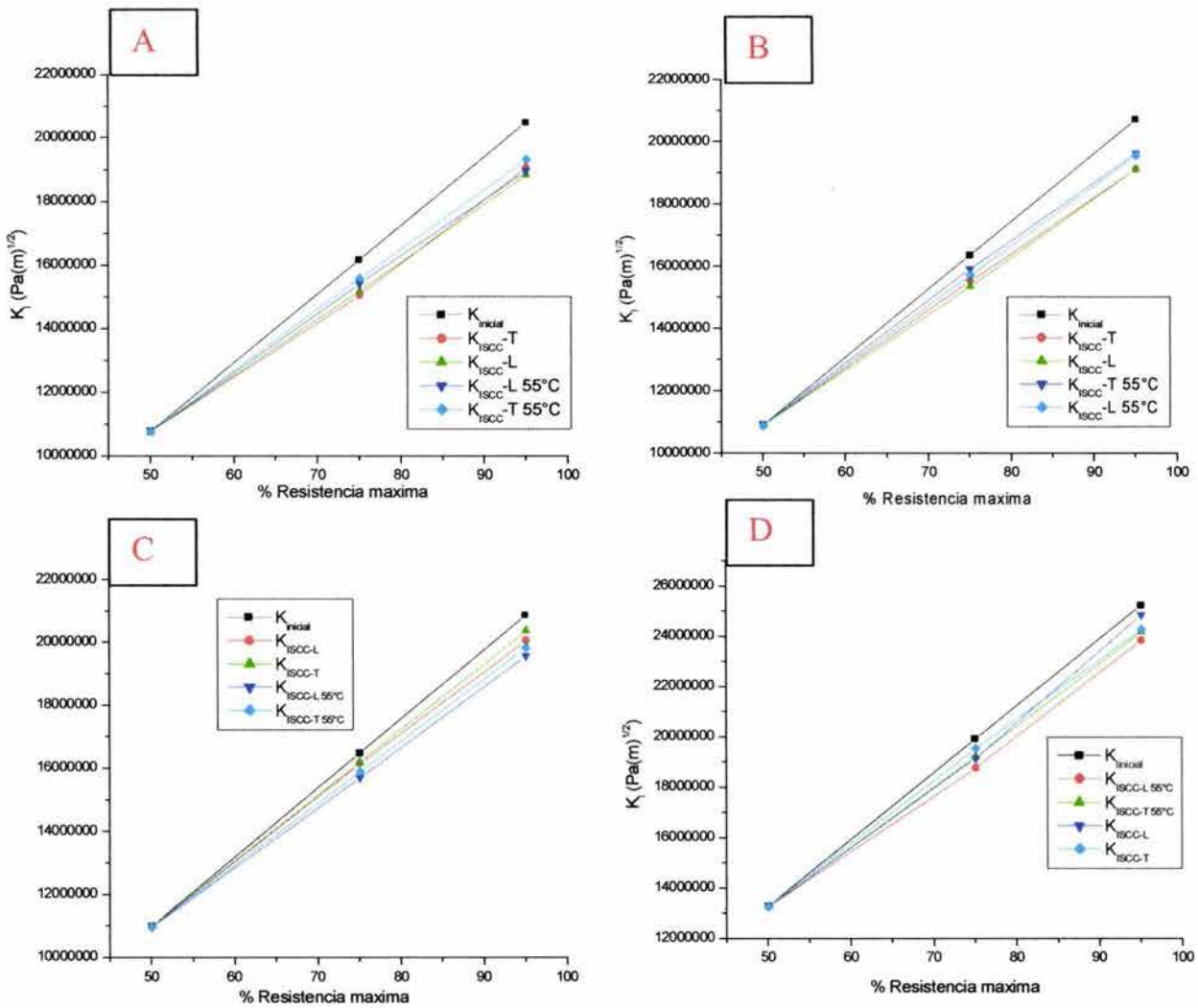


Figura 54 . Relación entre el porcentaje de carga con respecto al K_{IC} (95%, 75%, 50% aparente) y los valores de intensidad de esfuerzos umbral K_{ISCC} , para las diferentes temperaturas y direcciones de laminación del material.

De manera general de las figuras (54-A,B,C,D), se puede observar que los aceros 1 y 2 son los mas susceptibles a agrietarse, ya que los valores de K_{ISCC} bajan en mayor porcentaje con respecto al $K_{inicial}$, en cambio, que los aceros 3 y 4 los valores de K_{ISCC} disminuyen poco con respecto a la intensidad de esfuerzos inicial ($K_{inicial}$). Estas variaciones del K_{ISCC} con respecto al $K_{inicial}$ revelan de manera general cual de los aceros en estudio es el mas susceptible. Sin embargo haciendo un análisis un poco mas profundo podemos mostrar esta característica con un poco mas de propiedad.

Como anteriormente se ha mencionado las probetas utilizadas en este trabajo son las Wol modificadas, las cuales, expresan ciertas condiciones de borde en cuanto a crecimiento de grietas se refiere.

En primer lugar tenemos que el factor de intensidad de esfuerzo es solo válido cuando $0.3 \leq (a/w) \leq 0.8$ [120] siendo "a" la longitud de la grieta y W una de las distancias reportadas en el plano de la probeta (capitulo 2). Cabe mencionar que estas probetas en estado de COD constante no producen falla si no un crecimiento de grieta, es decir, la grieta puede crecer solo hasta un máximo en donde la relación (a/w) se hace igual a 0.8 figura 55.

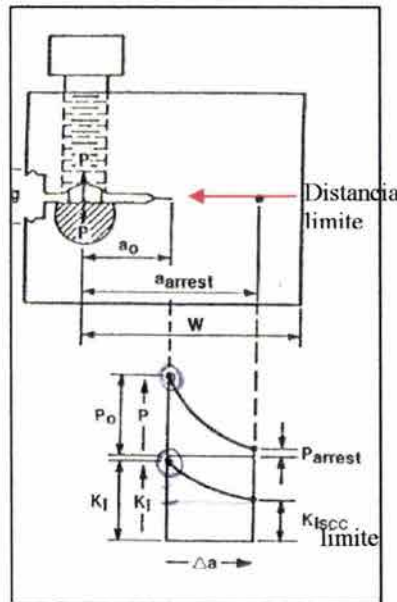


Figura 55. Esquema ilustrativo de la relación entre el inicio y arresto de grietas en las probetas Wol modificadas.

Como lo muestra la figura el arresto máximo de una grieta en este tipo de probetas es en el punto que se describe en la figura, obteniéndose como consecuencia un $K_{Isc. limite}$ para esta situación. Entonces podríamos decir que si los aceros en estudio con determinada carga se arrestaran en esta situación definiríamos el mismo como un acero con una susceptibilidad alta al agrietamiento ya que la grieta se desarrolló hasta la situación máxima que le permite este tipo de configuración geométrica crecer. De este análisis entonces

es posible obtener el tamaño de grieta máximo hasta el cual puede crecer la grieta y su respectivo K_{ISCC} límite para cada uno de los aceros.

Si $(\frac{a}{w})$ es 0.8 (condición máxima de crecimiento de grieta) entonces el a_{rr} máximo será:

a_{rr} sera igual a $0.8 \cdot W$ donde W para las probetas utilizadas tienen un valor de 16.575 mm entonces el $a_{rr} = 13.26$ mm (tamaño de grieta límite). La tabla 12 muestra los valores de K_{ISCC} para longitudes de grietas límites para cada uno de los aceros y para cada una de las intensidades de esfuerzo iniciales utilizadas.

Tabla 12. Valores limites de K_{ISCC}

Aceros	$K_{inicial}$	K_{ISCC}
1 -95%	20490409.92	13209746.28
1 -75%	16176639.41	10453254.78
1 -50%	10784426.27	6995631.69
2 -95%	20732613.34	13482569.2
2 -75%	16367852.64	10606057.34
2 -50%	10911901.76	7034015.703
3 -95%	20877935.4	14044019.14
3 -75%	16482580.58	11087383.53
3 -50%	10988387.05	7335942.64
4 -95%	25237597.08	17187543.03
4 -75%	19924418.75	13458342.8
4 -50%	13282945.83	8927627.284

Cabe mencionar que los valores de K_{ISCC} dados en la tabla anterior, son valores aproximados ya que para cada probeta el tamaño de la pregrieta varía un poco pero para fines comparativos es una muy buena aproximación. Tomando en cuenta que para las probetas cargadas al 50% del K_{IC} (definido en el capítulo 2 de este trabajo) aparente las grietas no crecieron y en el caso de

75% las mismas crecieron poco, entonces debido a esto el análisis se hará solo para las probetas cargadas al 95% de la intensidad de esfuerzos crítica K_{IC} .

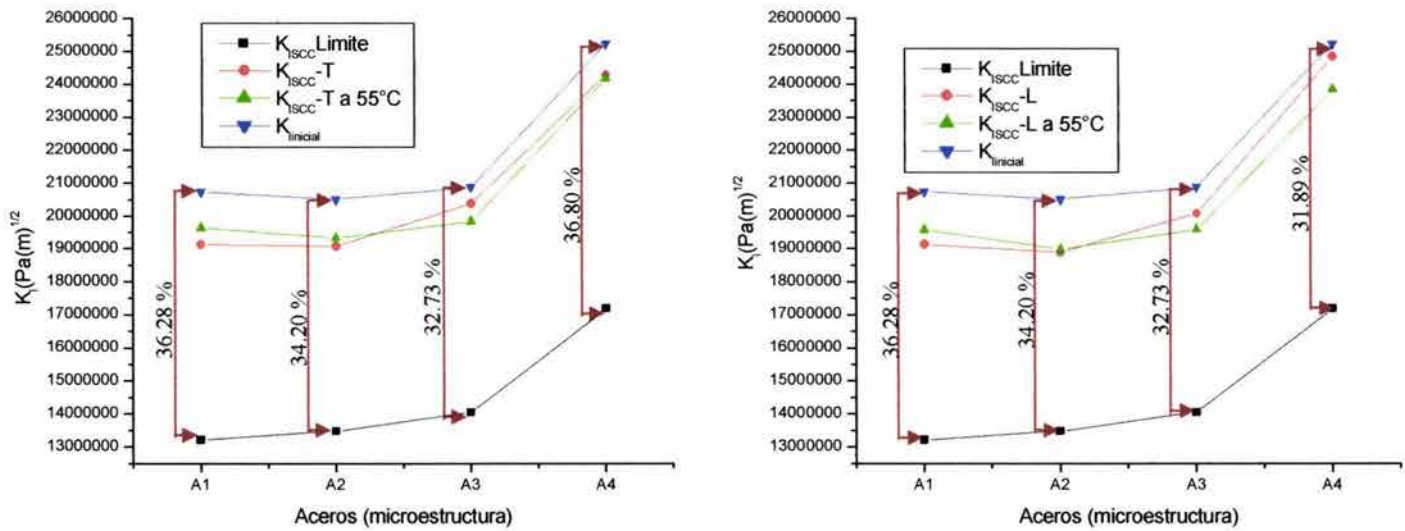


Figura 56. Relación entre los valores de intensidad de esfuerzo umbral e intensidad de esfuerzo inicial.

La figura 56 muestra el análisis cuantitativo en relación a los valores de K_{ISCC} obtenidos para cada acero cuando estos son cargados al 95% de la intensidad de esfuerzos crítico (K_{IC} aparente). Una de las posibles maneras de discutir la figura 56 es tomando en cuenta el criterio en donde se definía a un acero altamente susceptible al agrietamiento cuando el arresto de grieta se da en la situación limite. Esta situación limite es demarcada en la figura 56 como el valor K_{ISCC} límite para cada uno de los aceros. Entonces como se mencionó en líneas anteriores el K_{ISCC} no es mas que un valor por debajo de la intensidad de esfuerzos inicial, el cual, indica el arresto de una grieta, por tanto para fines prácticos se define como un porcentaje de la intensidad de esfuerzos inicial. Sin embargo esta no es la única posibilidad que existe para discutir los valores presentes en la figura 56, ya que diferentes son los criterios tomados para interpretar los valores de intensidad de esfuerzos umbral y así definir cuan susceptible al agrietamiento es un material. Por ejemplo B.F. Brown[211] en su libro "Stress Corrosion Cracking Control Measures" en el capítulo 3 muestra una de las tantas formas de definir la susceptibilidad al agrietamiento (en este caso para aleaciones de cobre) de acuerdo a un análisis que relaciona K_{ISCC} / K_{IC} . Si se le aplica un poco de sentido común a este análisis, el mismo no es mas que una relación que nos proporciona el porcentaje del K_{ISCC} con respecto

al valor de K_{IC} , mientras el valor de esta relación sea cercano a 1 la aleación evaluada será poco susceptible al agrietamiento mientras que si el valor se aleja de 1 a valores muy por debajo del mismo entonces la aleación será mas susceptible al agrietamiento. Este análisis es muy valido desde el punto de vista de que ninguna aleación posee el mismo valor de K_{IC} ya que para cada una de ellas las propiedades mecánicas serán diferentes, entonces lo que se debe de tomar en cuenta es el porcentaje de alejamiento del K_{ISCC} con respecto a un valor máximo de intensidad de esfuerzos que en el caso de B. F. Brown es el valor de K_{IC} .

Entonces basado en esto, el valor tope de intensidad de esfuerzo será la intensidad de esfuerzo inicial $K_{inicial}$. La tabla 13 muestra el porcentaje del K_{ISCC} límite y el K_{ISCC} obtenido con respecto a los valores de intensidad de esfuerzo inicial.

Tabla 13 . Valores porcentuales de intensidad de esfuerzo umbral con respecto a la intensidad de esfuerzo inicial $K_{inicial}$. L,T son denominaciones para las direcciones paralelas y transversales a la dirección de laminación respectivamente.

Aceros	K_{ISCC} Limite %con respecto al $K_{inicial}$	L. %con respecto al $K_{inicial}$	T. %con respecto al $K_{inicial}$	L. 55 °C %con respecto al $K_{inicial}$	T. 55 °C %con respecto al $K_{inicial}$
A1	63.71	92.27	92.26	94.39	94.71
A2	65.79	92.08	93.08	92.56	94.32
A3	67.26	96.07	97.59	93.79	94.98
A4	68.10	98.45	96.17	94.49	95.81

Si se analiza la susceptibilidad al agrietamiento a través de los porcentajes mostrados en la tabla anterior podemos sencillamente dilucidar si los aceros en estudio son propensos a agrietarse o no. Analizando los K_{ISCC} limites, se puede observar que se alejan del $K_{inicial}$ en un 30% aproximadamente como lo muestra la figura 56, entonces, los resultados obtenidos para cada uno de los aceros en estudio muestran que la lejanía de los K_{ISCC} de los aceros en estudio

es muy poca con respecto a los valores de intensidad de esfuerzo inicial, por tanto estos aceros están lejos de ser altamente susceptibles al agrietamiento en el medio utilizado, sin embargo, ante la baja susceptibilidad que presentan los mismos se puede apreciar que entre los cuatro se presentan algunos que son un poco mas susceptibles que los otros. Por ejemplo se puede observar de manera general que el acero 4 presenta menos susceptibilidad al agrietamiento que los aceros 1,2,3, ya que el mismo presenta en general la menor lejanía con relación al factor de intensidad de esfuerzos inicial para ese acero, en cambio que los aceros 1,2,3 presentan de manera general cierta similitud en su susceptibilidad, ya que presentan de alguna manera similar lejanía con respecto al $K_{inicial}$. En cierto sentido esto se puede atribuir a que el acero 4 presenta la mayor resistencia a la cedencia con respecto a los demás aceros, por un lado esto lo hace un poco mas resistente a los demás aceros(aunque esto se salga de las tendencias emitidas por norma[212]), otra cualidad del mismo es la poca presencia de zonas perlíticas, es decir, la poca presencia de zonas mas duras que en algún momento lo pueden hacer mas susceptible al agrietamiento, en cambio, que para los aceros 1 y 2 la presencia de zonas perlíticas es mayor por tanto se puede estimar que la susceptibilidad al agrietamiento de alguna manera es mayor. En base a algunos experimentos recientes[206] demuestran que las estructuras ferrítico-perlíticas (alto porcentaje en zonas perlíticas) son muy susceptibles al agrietamiento. Como tercer punto tenemos el acero 3, estructura martensítica con un tratamiento posterior de revenido la cual según los resultados obtenidos es un poco menos susceptible al agrietamiento que los aceros 1 y 2, esto también con cuerda con la literatura en que las estructuras martensíticas revenidas no son muy susceptibles al agrietamiento[206, 207]. Entonces de aquí se puede inferir que para los aceros en estudio la estructura menos susceptible es la del acero 4 la cual es una estructura casi ferrítica en su totalidad, y las más susceptibles son las de los aceros 1 y 2, las cuales, posee una estructura ferrítico-perlítica con aproximadamente un 45 % y 25% de perlita respectivamente.

La relación entre la susceptibilidad al agrietamiento y la temperatura arroja como resultado que en los aceros 1 y 2 disminuyen la susceptibilidad al agrietamiento y los aceros 3 y 4 aumenta la susceptibilidad. Diferentes pueden

ser las posibilidades por las cuales estos fenómenos se estén dando, sin embargo, de antemano se sabe que los procesos de corrosión son activados térmicamente y estos tienden a cambiar su manera de actuar durante el lapso en que la temperatura es incrementada, fenómenos de corrosión general, localizada, o procesos controlados por difusión pueden darse, en la superficie del metal como se ha corroborado en resultados anteriores (sección 2), entonces dilucidar lo que sucede en la punta de la grieta solo con el estudio del factor de intensidad de esfuerzos umbral es muy difícil. Sin embargo lo que si se puede sugerir por ejemplo con el acero 4 es el aumento de la velocidad de corrosión tan drástico, lo cual, puede generar una mayor disolución de material y por ende de alguna manera acelerar el proceso de agrietamiento en el material. Quizás en los aceros 1 y 2 la relación velocidad de corrosión, temperatura y crecimiento de grieta no es tan proporcional como en el acero 4 atribuyéndose esto quizás a una posible acumulación de productos de corrosión que actúan quizás como una superficie nueva en donde se puede estar retrasando el proceso de agrietamiento, cabe mencionar que esto es solo la sugerencia de lo que puede estar pasando, mas adelante en esta sección se sugerirá algo mas fehaciente de lo que puede estar sucediendo con el crecimiento de las grietas, sin embargo, lo que si se sabe de antemano es que las grietas no se están desarrollando por la acción de formación y rompimiento de películas protectoras (pasivas), ya que los resultados cinéticos de todos los aceros muestran la tendencia a no pasivarse. La comparación entre las direcciones longitudinal y transversal a la laminación en general muestran un desenvolvimiento igual a temperatura ambiente y a 55°C, sin embargo en general en todos los aceros se observa que la tendencia es que la dirección transversal a la dirección de laminación en casi todos los casos disminuye la susceptibilidad al agrietamiento, y es por eso que las grietas en los ductos es mas probable que se vean en sentido longitudinal a la laminación que en sentido transversal a la laminación. Cabe mencionar que también la condición radial del esfuerzo en los ductos hace que las grietas tiendan a desenvolverse de manera longitudinal y muy pocas veces de manera transversal[209,210]. Sin embargo para estos aceros donde la microestructura es de grano refinado muchas veces esa diferencia entre direcciones no es tan importante, como se corrobora en los aceros 3 y 4 en donde para una carga de 95% las direcciones

transversales de los mismos se hacen mas susceptibles. Ahora bien esto probablemente se debe a que los aceros 3 y 4 a diferencia de los aceros 1 y 2 no poseen una estructura en donde la grieta de alguna manera se topa con fases mas duras como lo son las zonas perlíticas que pueden estar en sentido longitudinal o transversal a la grieta teniendo problemas para traspasar las mismas más en sentido transversal que longitudinalmente. Entonces en aceros en donde no existen este tipo de problemas en alta magnitud se le es indiferente a la grieta una u otra dirección. La alta magnitud se refiere a que no se puede olvidar que el acero 4 también tiene zonas perlíticas pero no en la misma cantidad que los aceros 1 y 2.

La influencia del carbono también es indicativo de susceptibilidades, el nivel de carbono necesario para inducir susceptibilidad al agrietamiento en los aceros es aproximadamente de 0.025%C[53], Los aceros en estudio poseen una cantidad de carbono superior a esta cantidad mínima requerida, La figura 57 muestra la relación entre el carbono para cada acero y la susceptibilidad al agrietamiento.

Como se puede observar en la figura 57, la susceptibilidad al agrietamiento varía según la cantidad de carbono en cada acero.

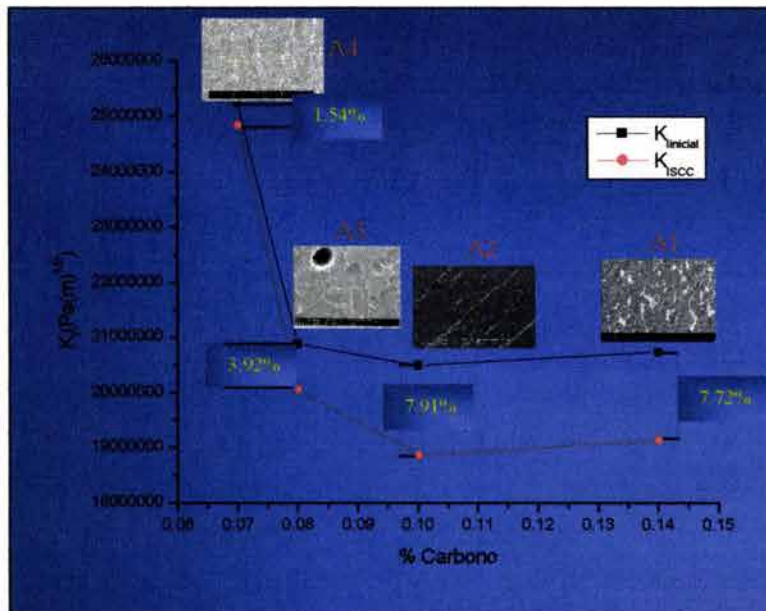


Figura 57. Relación entre el porcentaje Carbono y los porcentajes de alejamiento de los valores de intensidad de esfuerzo umbral con respecto a los valores de intensidad de esfuerzo inicial.

Entre la poca susceptibilidad al agrietamiento que tienen los aceros en estudio existe una diferencia en cuanto al incremento en el porcentaje de carbono. Por ejemplo los aceros 1 y 2 contienen una cantidad de carbono que supera en un orden de magnitud a los aceros 3 y 4 entonces en base a esto se puede observar la diferencia en cuanto a susceptibilidades al agrietamiento entre los aceros 3 y 4 y los aceros 1 y 2, sin embargo, los aceros 1 y 2 divergen un poco entre si en cuanto a este comportamiento, quizás para estas microestructuras las diferencias entre ordenes de magnitud % de carbono son las que fijan tendencias como las que tienen los aceros 3 y 4 entre si, en cambio que las diferencias para un mismo orden de magnitud en cuanto % carbono no necesariamente fijan una tendencia determinada en cuanto a la relación % de C y susceptibilidad agrietamiento. Sin embargo a pesar de la divergencia que presentan los aceros 1 y 2 entre si de manera general podemos observar que el comportamiento de los valores señala que a mayor contenido de C la susceptibilidad al agrietamiento incrementa.

Patrones de agrietamiento

El estudio de la susceptibilidad al agrietamiento en base a resultados de intensidades de esfuerzo umbral proporciona una idea de cuan susceptible es el material. Y define a los aceros en estudio como aceros con baja susceptibilidad al agrietamiento en el medio utilizado, siendo esta definición consecuencia de su poca variación de la intensidad de esfuerzos umbral con respecto a la intensidad de esfuerzos inicial, y entonces en cierta manera se podrían tratar todos como un mismo acero en donde se veredicto sería que este acero es muy poco susceptible a agrietarse en el medio de estudio. Lógicamente esto sería un error porque entre la baja susceptibilidad de los aceros en estudio se observa que en algunos tiende a incrementarse el crecimiento de grieta mas la grieta y esto puede ser algo determinante ante la inminente falla en un ducto ocasionada por algún problema grave de operación como lo son en algunos casos las sobre presiones por dar un ejemplo.

Entonces, así como en el estudio electroquímico se han encontrado variaciones entre los cuatro aceros, quizás no tan drásticas, pero variaciones que en

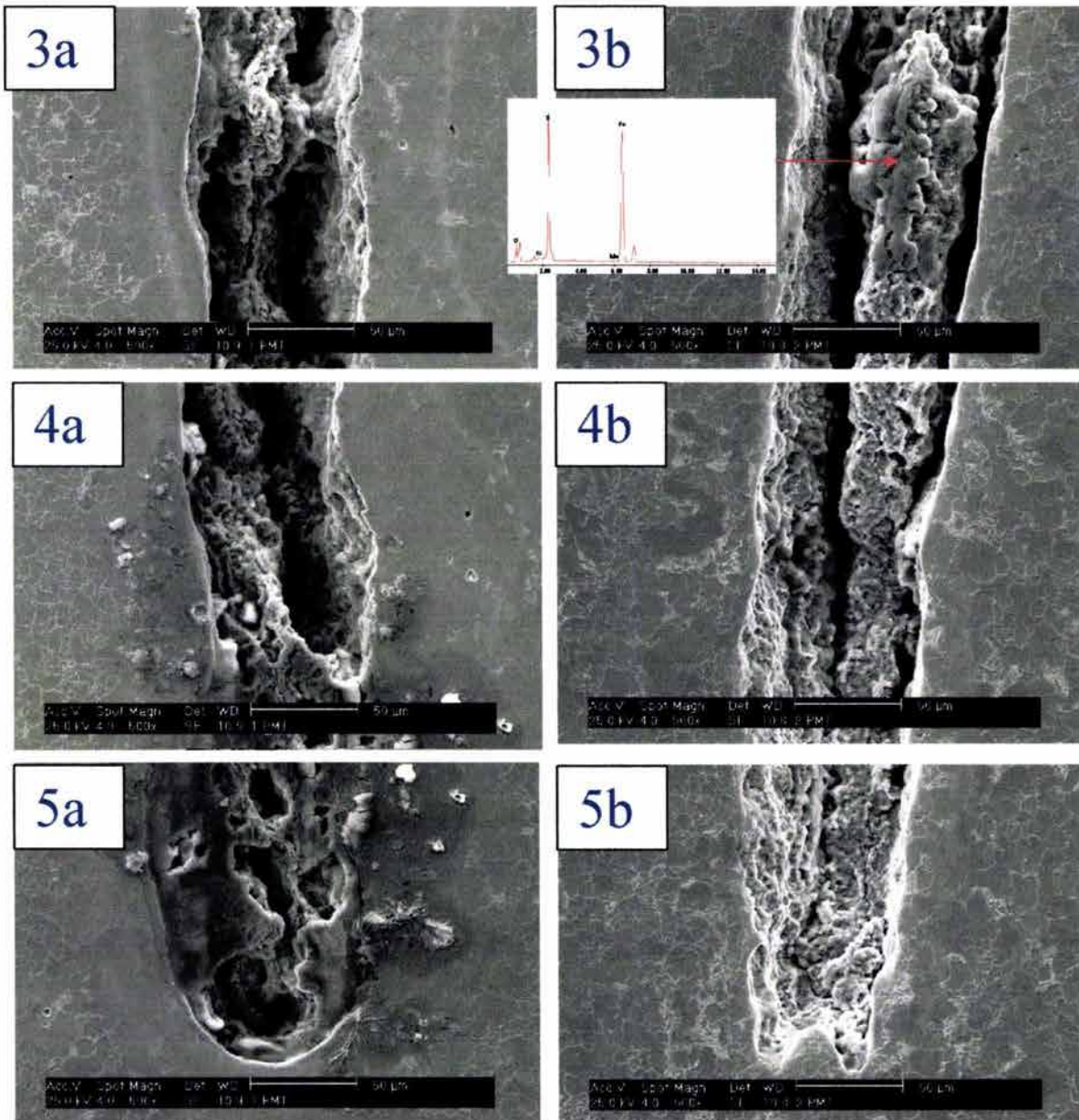


Figura 58 . Evidencias de algunas zonas del patrón de agrietamiento del acero 4 al 95% del K_{IC} de carga inicial y temperatura ambiente. (a) paralelo a la dirección de laminación, (b) transversal a la longitud de

Las figuras anteriores muestran detalles del desarrollo de grietas obtenidas para el acero 4 a temperatura ambiente en dirección paralela y transversal a la laminación. Como se puede observar el desarrollo o crecimiento de estas grietas está bajo la acción de un mecanismo de disolución anódica, mecanismo que se describe en el capítulo 1. Este mecanismo asocia la propagación de la grieta con la disolución selectiva de regiones que poseen un comportamiento

anódico. Como se observa la dirección de laminación en el desenvolvimiento de esta grieta es irrelevante ya que la grieta no se ve afectada por la disposición de los granos si no que al contrario esta disuelve los mismos a su paso. Sin embargo si se detalla el inicio de cada una de las grietas se constata que el ancho de la grieta se conserva desde el inicio del mismo, obviamente la grieta de inicio (obtenida mediante fatiga, ver capítulo 2) fue socavada por el fenómeno de corrosión, entonces, esto puede indicar que quizás la grieta corrió de manera trasgranular o intergranular, dejando superficialmente activos muchos sitios por lo cual el fenómeno de corrosión se encargo de disolver hasta normalizar el ancho de la grieta hasta la punta. La figura 55 muestra un detalle de la zona en donde contrastan la zona disuelta y la zona no disuelta de algún sitio a lo largo de la grieta.

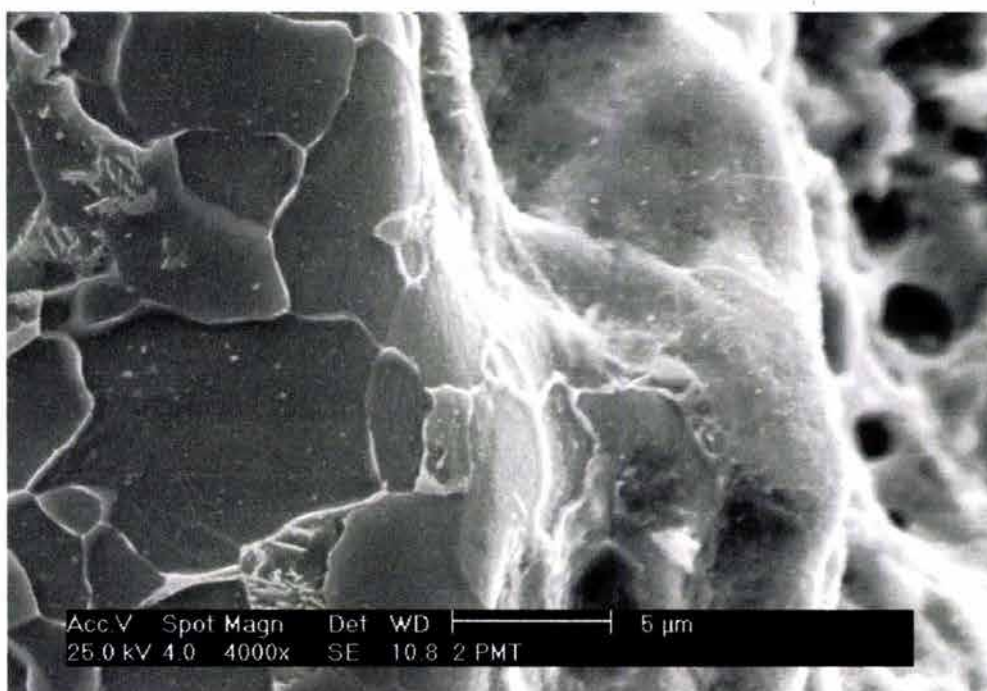
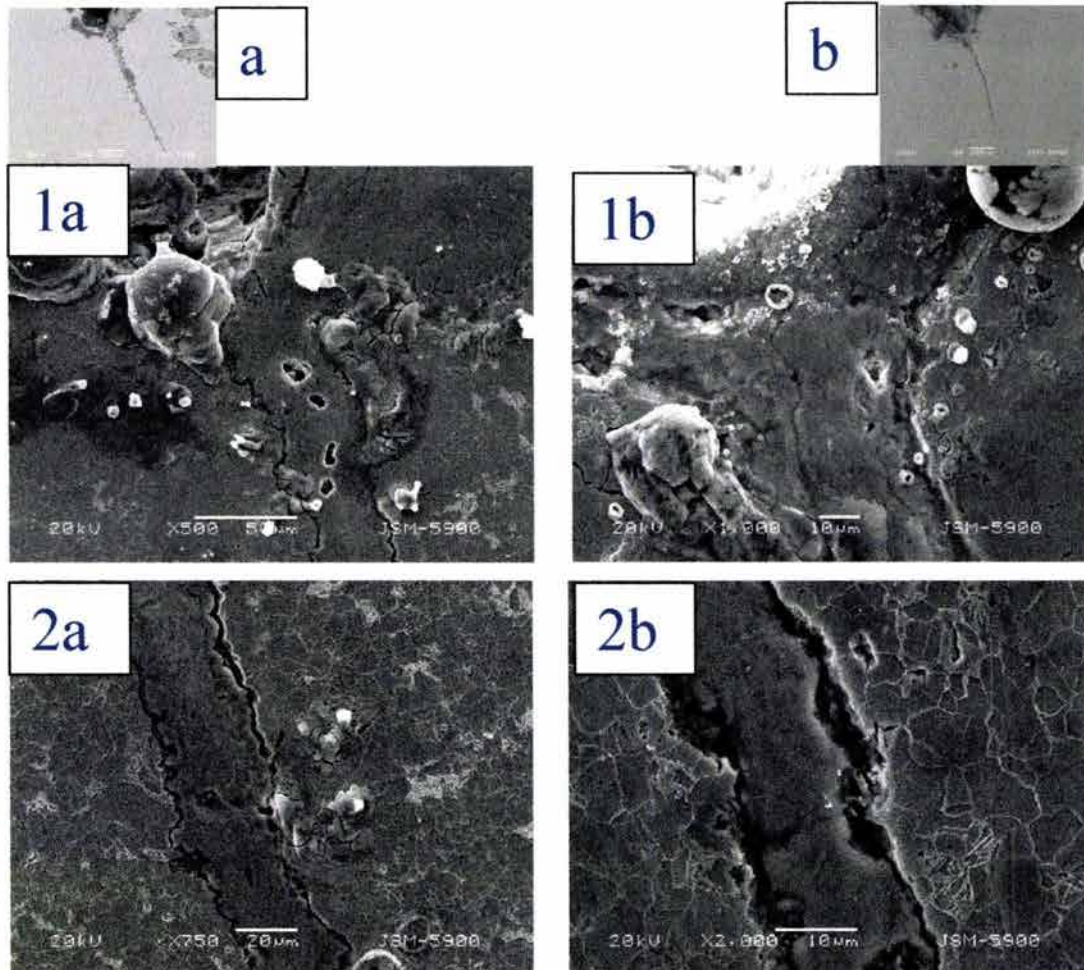


Figura 59. Contraste entre las zona afectada y la no afectada por el crecimiento de grieta y el mecanismo de disolución anódica

Entonces de cierta manera se puede asumir que el acero 4 en estas condiciones se agrieta de manera mixta en donde es probable que al principio no siga un patrón de disolución anódica en donde la grieta puede crecer intergranular o trasgranularmente generando superficies nuevas que crean zonas activas que se encargan de la disolución, sin embargo, lo que si se

puede asegurar es que el mecanismo de disolución opaca a cualquier otro mecanismo, ya que el mismo es tan acelerado que logra llegar a la punta hasta achatarla arrestando así la propagación de la misma. Cabe mencionar que las probetas cargadas al 75% tuvieron un desenvolvimiento de grieta igual en cuanto a mecanismos se refiere. Las probetas cargadas al 50% no generaron crecimiento de grieta en ninguno de los cuatro aceros, es decir, que para esta carga en estos medios los aceros en estudio no son susceptibles al agrietamiento.



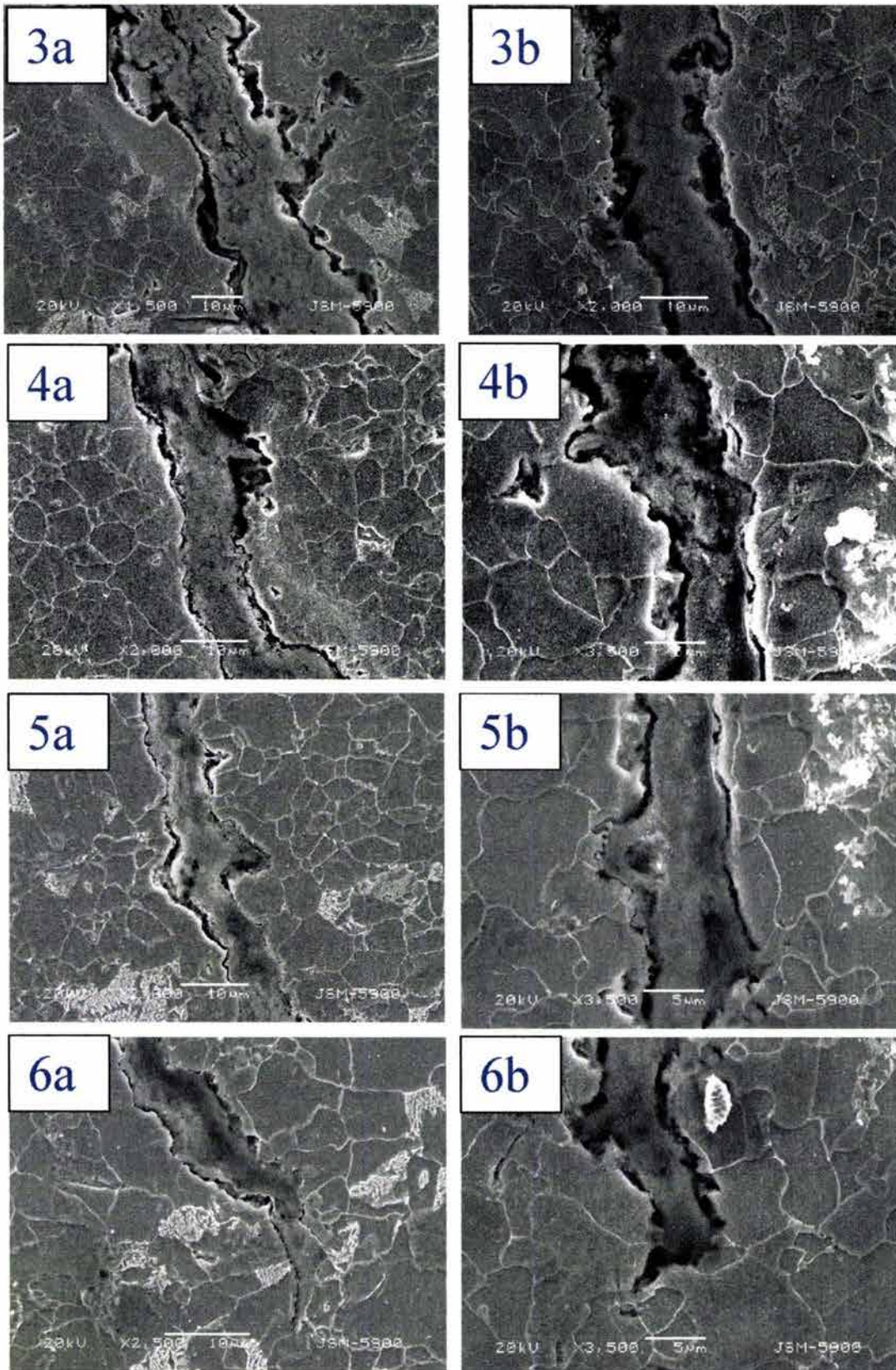
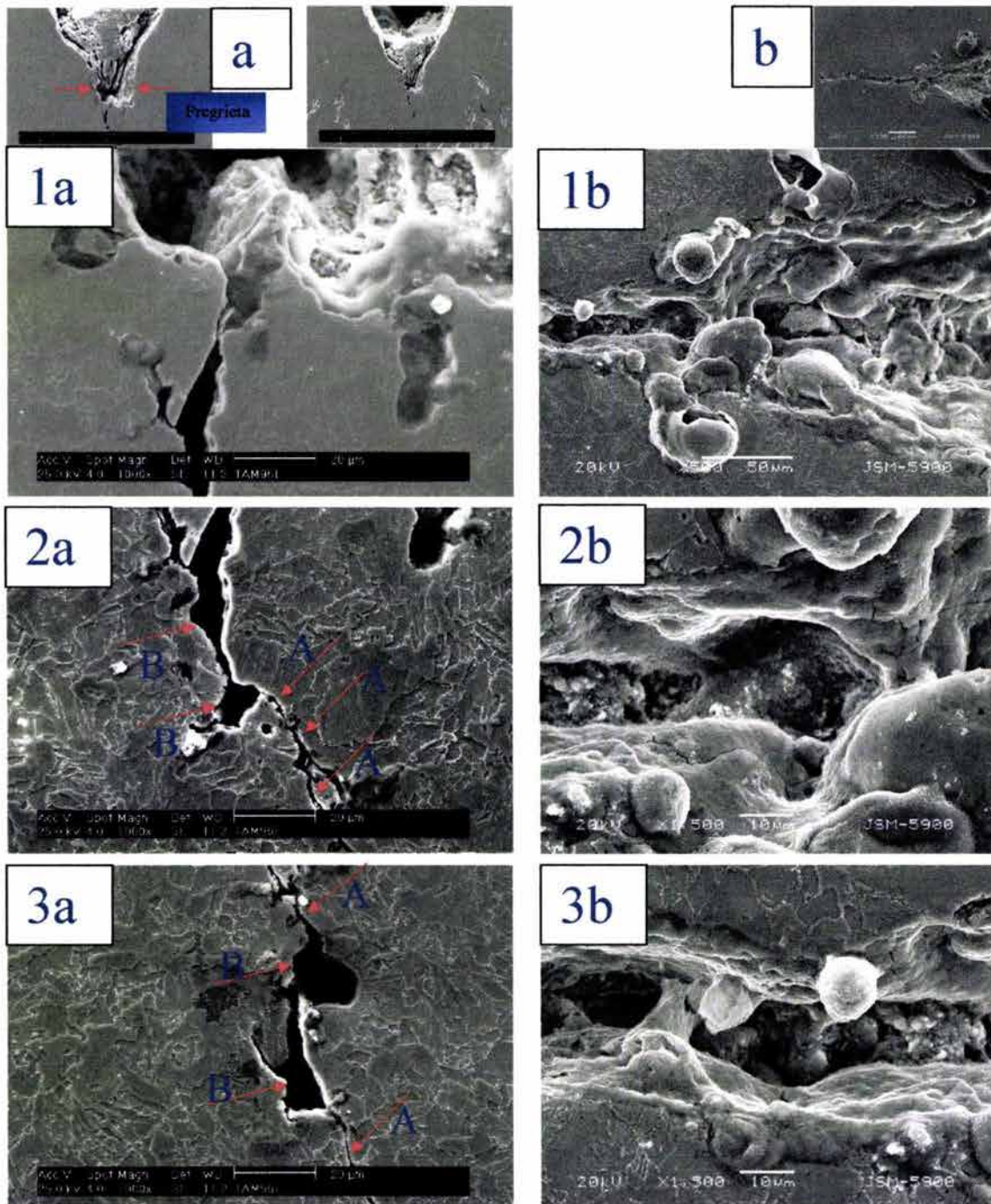


Figura 60. Evidencias de algunas zonas del patrón de agrietamiento del acero 4 al 95% del K_{IC} de carga inicial y 55°C. (a) paralelo a la dirección de laminación, (b) transversal a la longitud de laminación.

Como se aprecia en la figura 60 la temperatura cambia el patrón de agrietamiento, la grieta crece de una manera mas fina, sin embargo, se puede observar en zonas detalladas en la figura que la misma interacciona con la microestructura disolviéndola. Ahora bien, es bien sabido que la permeabilidad de hidrógeno aumenta con la temperatura, es decir se reduce la posibilidad de que el hidrógeno sea atrapado y cause fragilización, pero el que se reduzca la posibilidad de atrapamiento no quiere decir que este no sea atrapado causando algo de fragilización en los aceros. De cierta manera el crecimiento de estas grietas es atribuible a la contribución de diferentes factores, en primer lugar al esfuerzo mecánico y probablemente con la pequeña contribución de un efecto de fragilización por hidrógeno, en competencia con el fenomeno de corrosión que disuelve la microestructura. El rompimiento sucesivo del metal al avanzar la grieta causa la exposición de zonas muy activas en el metal las cuales interaccionan con el medio ocasionando la disolución de cualquier fase a su paso. Como se puede apreciar las puntas de grieta tienen una apariencia algo achatada, característico de disolución anódica, en comparación con las grietas a temperatura ambiente se puede observar que la diferencia es muy marcada. Entonces se puede intuir finalmente que el crecimiento de grietas a temperatura ambiente es debido a diversos mecanismos en primer lugar la generación de una grieta de manera rápida en donde pueden estar inmersos en combinación fenómenos de fragilización por hidrógeno, esfuerzo aplicado y un fenómenos de corrosión, generándose así zonas muy activas expuestas al medio y concentradores de esfuerzos causados seguro por pequeños cambios de dirección de la misma, esto genera que en cierta manera se acelere el mecanismo de disolución anódica a lo largo de la grieta, generando así un canal uniforme hasta la punta de la grieta. Con el incremento de temperatura los mecanismos reaccionan de diferente manera entrando en un ambiente de competitividad donde todavía el mecanismo de disolución sigue destruyendo la microestructura pero a la par del crecimiento de la grieta, en donde es muy probable que el efecto del esfuerzo mecánico y el efecto de la disolución sean los causantes primarios del agrietamiento. El efecto del hidrógeno probablemente es muy pequeño porque como anteriormente se mencionó al incrementar la temperatura la permeabilidad de hidrogeno aumenta en el acero disminuyendo la capacidad de atrapamiento del mismo, sin embargo también

puede ser un mecanismo que entre en competitividad. D. J. Gaertner [213] ha encontrado que para una variedad de aceros usados en estos ambientes, se presentan fallas a 65°C las cuales atribuye mas al mecanismo de disolución anódica en conjunto con el factor mecánico, sin embargo no deslinda la posibilidad de la contribución del hidrogeno.

La figura 61 muestra las evidencias del patrón de agrietamiento del acero 3. de manera transversal y longitudinal a la laminación.



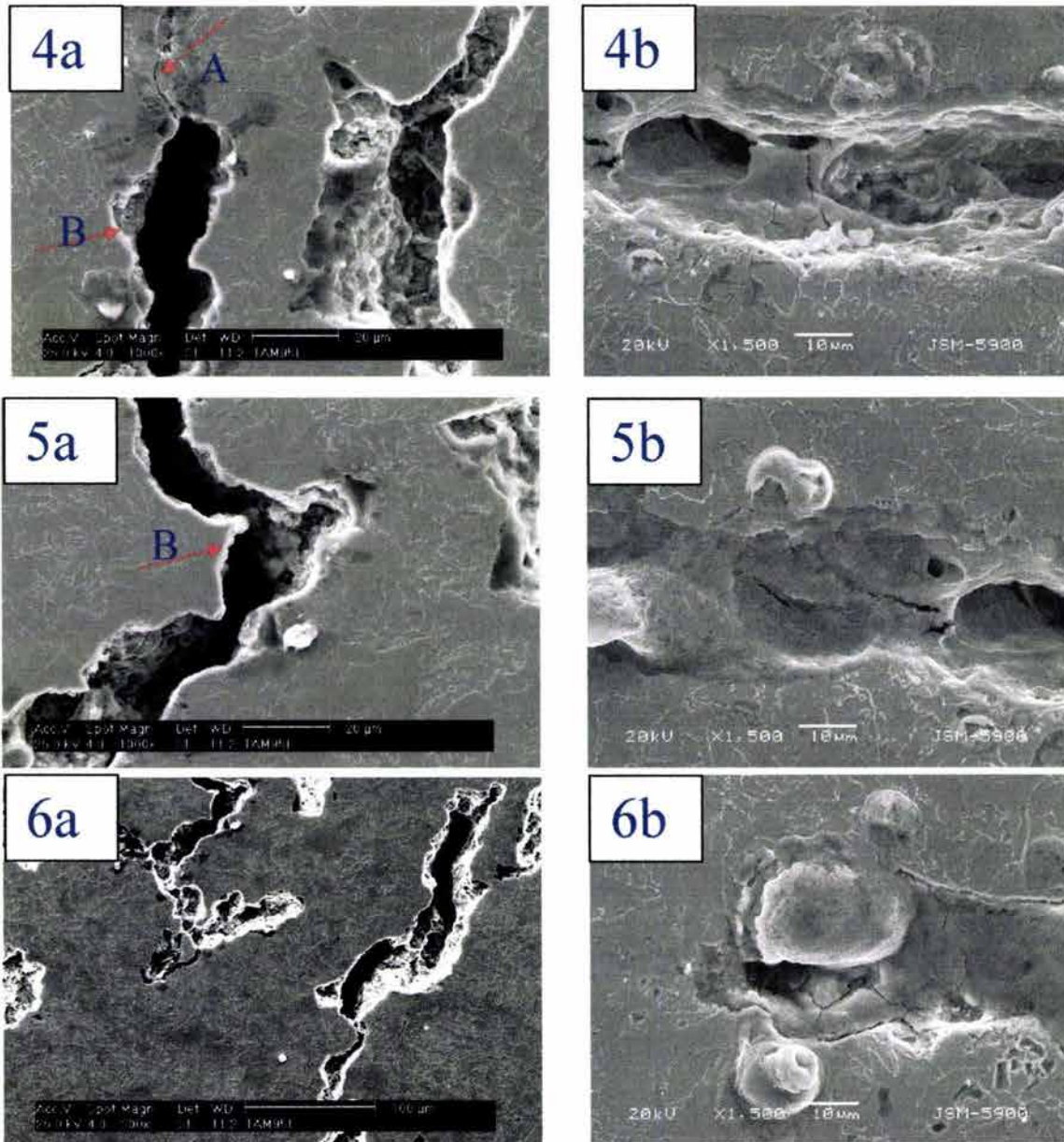


Figura 61 . Evidencias de algunas zonas del patrón de agrietamiento del acero 3 al 95% del K_{IC} de carga inicial y Temperatura ambiente. (a) paralelo a la dirección de laminación, (b) transversal a la longitud de laminación.

La figura anterior muestra zonas de las grietas obtenidas en el acero 3 al 95% de la carga. Este acero se caracteriza por no tener mucha diferencia en cuanto a las direcciones de laminación. Las evidencias muestran que el patrón de agrietamiento puede variar drásticamente en este tipo de acero. La figura 59a muestran un patrón de agrietamiento muy particular, en este se puede observar que el área de la pregrieta (ver figura 61) fue totalmente socavada por el

fenómeno de disolución anódica, sin embargo la grieta logra propagarse gracias a una ramificación pequeña la cual indudablemente recibe toda la concertación de esfuerzos, esta logra propagarse de manera totalmente accidentada mostrando zonas destruidas por el fenómeno de disolución anódica y zonas en donde la propagación se puede atribuir en cierta manera a la contribución de otro mecanismo diferente al de disolución anódica. Claramente se puede observar que las zonas A señaladas en la figura (61-2a,3a,4a) tienden a ser zonas mas bien promovidas por fenómenos de fragilización en donde el fenómeno de disolución anódica no es altamente contribuyente, pero las zonas B de las figuras (61-2a,3a,4a,5a), probablemente promovidas en un primer momento por el mismo mecanismo que la zonas A tienen una alta influencia en el proceso de disolución anódica. Quizás no sería lo mas acertado decir que toda la grieta en un primer momento se generó como las zonas A (sin embargo esto es una probabilidad), dando origen a zonas en la superficie de la grieta muy activas, propicias para la disolución, La alta actividad de estas zonas es consecuencia en su mayoría por un alto grado de diferencias de rugosidades concentración de elementos y fases formadores de micropares galvánicos, aunado a pequeños cambios de dirección de la grieta que generan concentradores de esfuerzos propicios para activar el mecanismo de disolución. Las figuras siguientes muestran detalles de las zonas A.

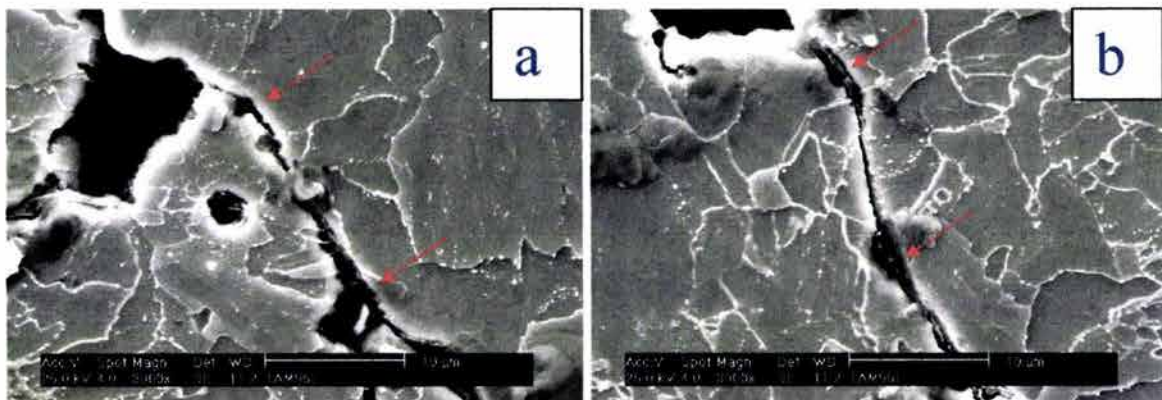
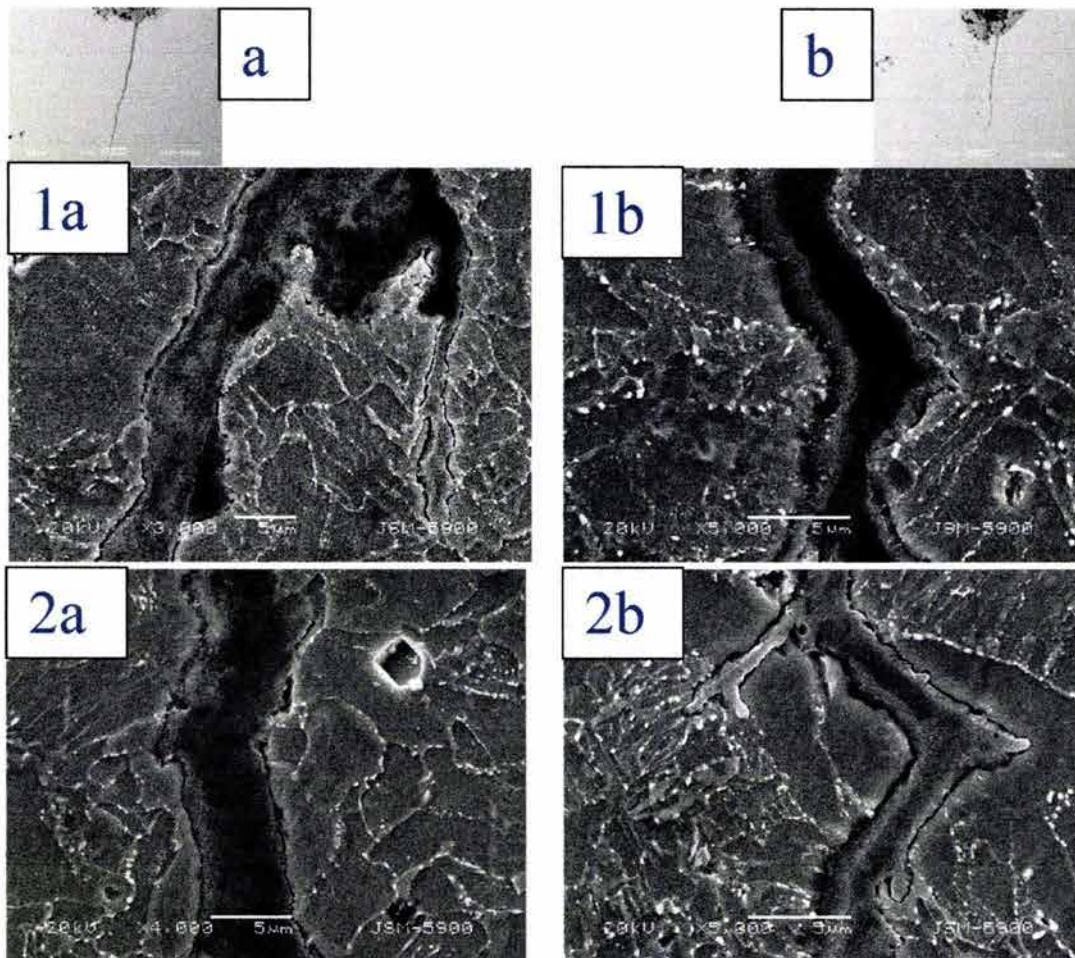


Figura 62 . Detalles de las zonas A señaladas en la figura 59a

La figura 62 muestra la tendencia del material a agrietarse trasgranularmente, también se muestra como algunas zonas preferencialmente comienzan a ser atacadas por el mecanismo de disolución(señalados por flechas rojas). Esta

capacidad que tiene el material de disolverse preferencialmente se muestra también en la figura (61-6a) en donde en las zonas aledañas a la punta de grieta existen zonas que se disuelven preferencialmente. La figura (61b), muestra un patrón de agrietamiento diferente al anterior, parecido al obtenido en el acero 4, es decir, la generación primaria de una grieta y la posterior disolución de la misma, destruyendo cualquier evidencia de interacción del patrón de agrietamiento con la estructura granular del material, también se puede observar que a lo largo de toda la grieta esta fue socavada por el fenómeno de disolución obteniéndose así un canal homogéneo en cuanto a sus dimensiones. En la figura 63 se observan evidencias del acero 3 a 55°C.



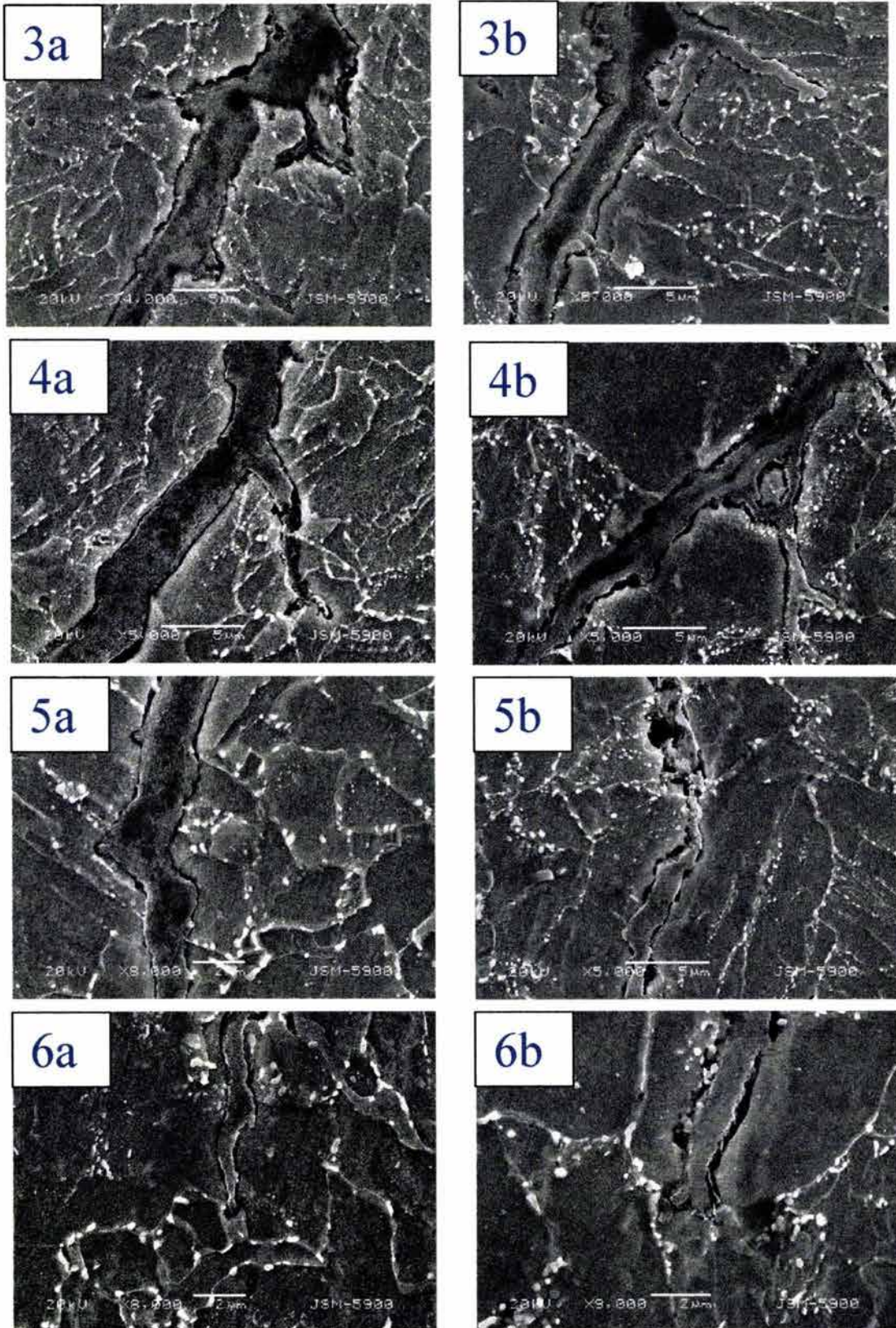


Figura 63. Evidencias de algunas zonas del patrón de agrietamiento del acero 3 al 95% del K_{IC} de carga inicial y 55°C. (a) paralelo a la dirección de laminación, (b) transversal a la longitud de laminación.

Estas figuras muestran algunas zonas de los patrones de agrietamiento del acero 3. Como se puede observar tanto para una dirección como para la otra el desarrollo del patrón de agrietamiento es similar, presentando un desarrollo armónico de la grieta en cuanto a patrón de agrietamiento se refiere, características que no muestra el patrón de agrietamiento de este mismo acero a temperatura ambiente. Se puede inferir de las evidencias que se muestran en la figura 63, que el mecanismo tutelar es la disolución anódica, sin embargo, se puede observar que el ancho de grieta no es tan pronunciado, pudiendo darse el caso de que el agrietamiento se diera a través de diferentes mecanismos de agrietamiento. Las figuras (63-3b y 4b) señalan la presencia de un ataque intergranular, se puede observar como la grieta rodea a un pequeño grano sin embargo esta situación no se logra captar con claridad por el fenómeno de disolución anódica alterno que hace aparecer en escena a los productos de corrosión, sin embargo, esta manera de ataque es característica de agrietamiento intergranular. Aunque, se hable de pequeños eventos de ataque intergranular la tendencia es hacia el agrietamiento trasgranular. Entonces a temperaturas de 55°C se puede decir en que el mecanismo de agrietamiento es un mecanismo cooperativo entre el esfuerzo mecánico y la disolución anódica, y quizás se podría hablar un poco de algún efecto de fragilización por hidrogeno pero siendo este el menos contribuyente. Entonces el patrón de crecimiento de la grieta induce a pensar que la fragilización pudo haber sido la causante de algunos pequeños cambios de dirección en el agrietamiento. Este modo de agrietamiento trasgranular señala de alguna manera la probabilidad de un crecimiento generado por clivaje[61,62].

En la figura 64 se aprecian evidencias de la combinación de agrietamiento intergranular y trasgranular, como se puede observar en las zonas a, b, c señaladas en esta figura. Cabe mencionar que el agrietamiento intergranular se da muchas veces bajo circunstancias especiales como lo son, precipitación de una fase frágil sobre los límites de grano, fragilización por hidrógeno, cavitación en los límites de grano o corrosión intergranular(Capitulo 1). Cabe mencionar que la figura 64 muestra evidencias obtenidas a temperatura ambiente. La figura 65 muestra también el fenómeno de agrietamiento intergranular para este acero pero a una temperatura de 55°C.

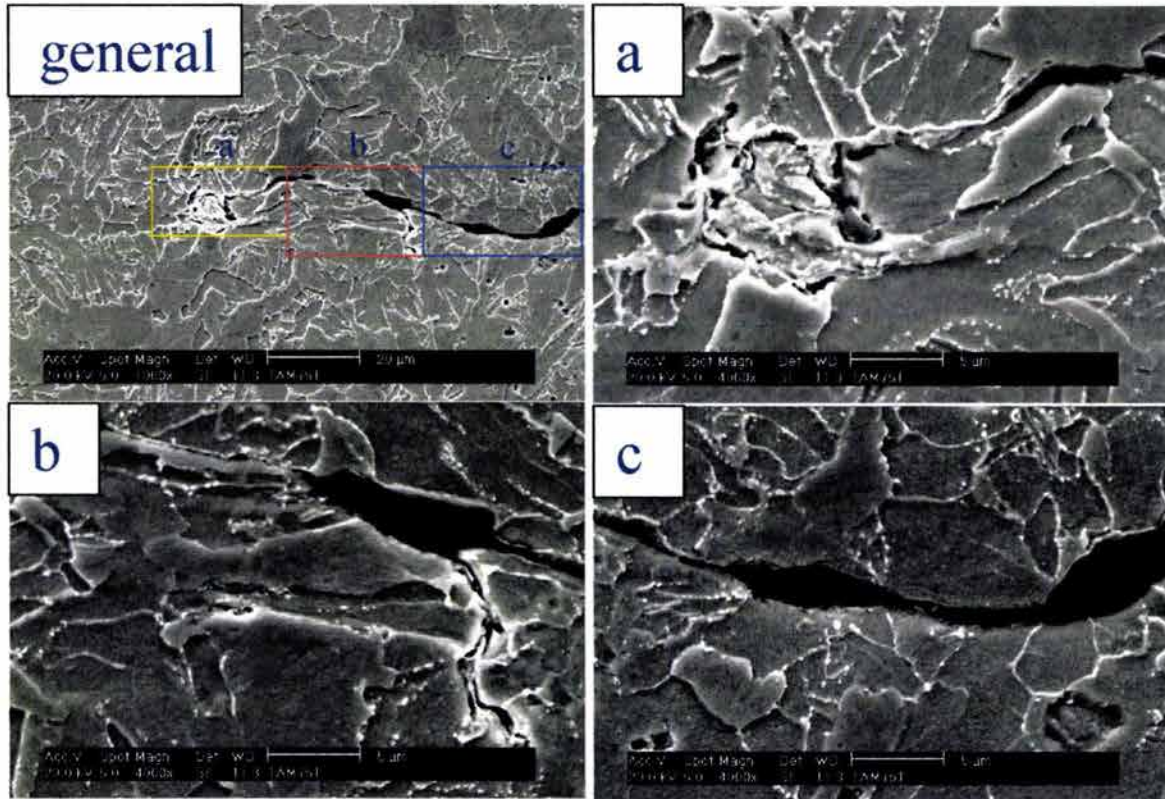


Figura 64 . Evidencias de agrietamiento inter y trasgranular en la microestructura del acero 3 a temperatura ambiente

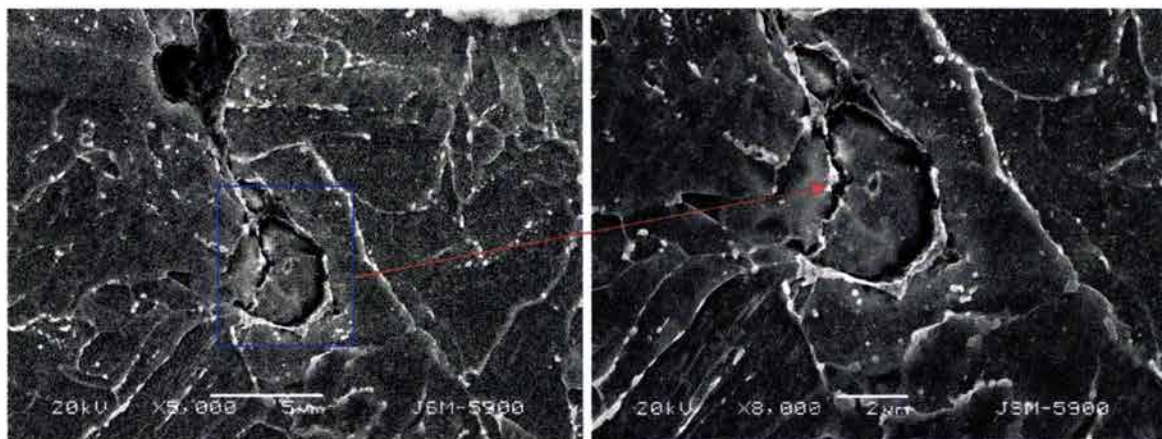
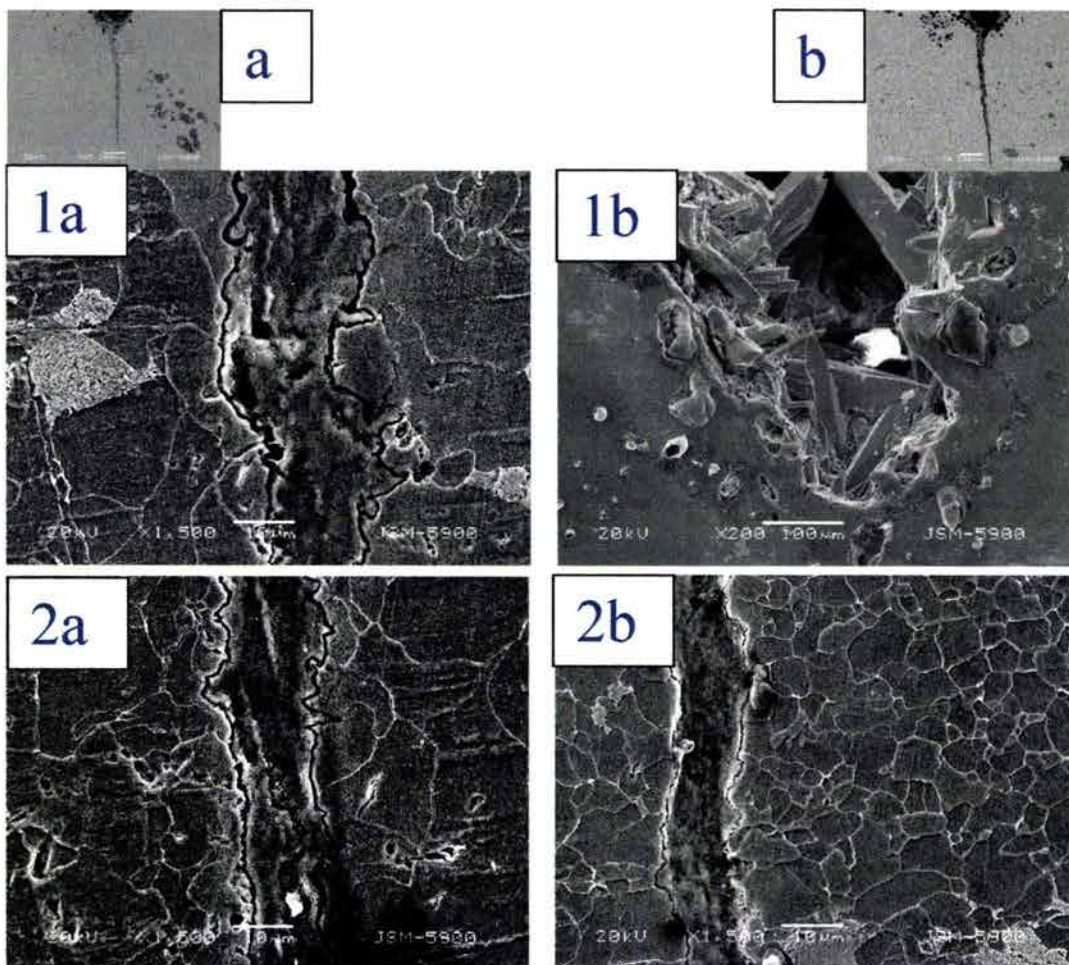


Figura 63 .Evidencias de agrietamiento intergranular en el acero 3 a 55°C

La zona señalada en la figura 65 muestra en detalle la punta de una grieta en donde el agrietamiento intergranular se encuentra bordeando un grano entero. Como anteriormente se ha mencionado la permeabilidad de los aceros aumenta con el incremento de la temperatura, sin embargo esto no indica que

en un 100% el acero pierda su capacidad de atrapar hidrógeno, es decir, dos pueden ser las causas de este tipo de agrietamiento, las cuales son atribuibles a corrosión intergranular, o de alguna manera el hidrógeno que pueda quedar atrapado causa cierta fragilidad en algunas zonas que induzcan el agrietamiento intergranular.

La figura 66 muestra evidencias de agrietamiento del acero 2 a temperatura ambiente. En la misma se observa que el desenvolvimiento de la grieta a temperatura ambiente en este acero es diferente a los estudiados anteriormente, sin embargo, se observa que el mecanismo de disolución anódica está también presente en el mismo, pero las evidencias de la punta de la grieta en las dos figuras, expresan quizás que el mecanismo de disolución anódica llega en un segundo plano. Las puntas de estas grietas muestran una forma aguda en su punta, obviamente el poco achatamiento de la punta de la figura (66-6a)presumiblemente debió haber sido provocado por el mecanismo de disolución anódica, llegando en un segundo plano.



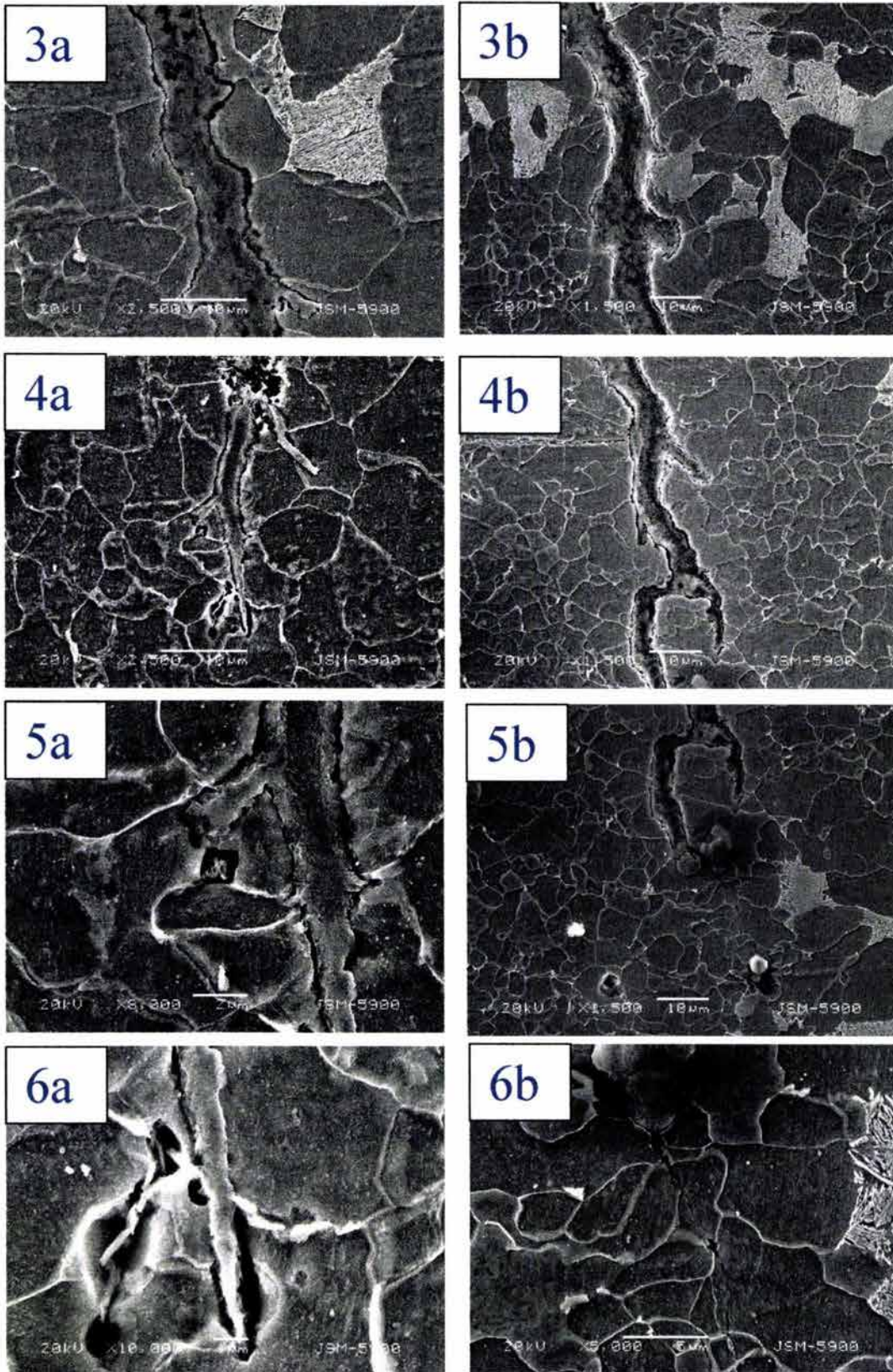


Figura 66. Evidencias de algunas zonas del patrón de agrietamiento del acero 2 al 95% del K_{IC} de carga inicial y Temperatura ambiente. (a) paralelo a la dirección de laminación, (b) transversal a la longitud de laminación.

Puntas de grieta agudas muy probablemente son generadas por efecto de esfuerzo mecánico o fenómenos de fragilización por hidrogeno. La figura (66-6b) muestra una punta de grieta totalmente aguda desplazándose de manera trasgranular. La punta de grieta que se muestra en la figura(66-6a) también obedece a un orden agudo en su terminación afectado obviamente por un proceso de disolución. Cabe mencionar que los aceros que involucre estructuras perlíticas son un poco mas frágiles y tienden a fallar por clivaje[61], además también hay que tomar en cuenta que tal tipo de fractura comienzan muy posiblemente por discontinuidades (microgrietas) delante de la punta de la grieta, estas microgrietas muchas veces son formadas comúnmente con la aparición de inclusiones y partículas de segunda fase. Fairchild[133,132] relaciona la aparición de estas microgrietas con la precipitación de Ti como TiN, asociando la punta de la grieta con un volumen de partículas cuboidales generadoras de pequeñas grietas y arreglos de dislocaciones promotores de clivaje en donde aunado al desplazamiento de la grieta se genere el desarrollo de la misma. Sin embargo no se puede obviar el efecto del medio corrosivo que en muchos casos actúa disolviendo estos precipitados, pero sin duda alguna la acción de los mencionados precipitados de Ti prevalece antes de que el medio actúe sobre ellos. Lo anteriormente mencionado no escapa de ser una posibilidad, que en alguna medida pudiera suceder, pero existen otros medios por el cual este agrietamiento trasgranular puede aparecer, como fragilización por hidrógeno el cual no es nada descartable, porque aunque se sabe por resultados anteriores que estos aceros son muy poco susceptibles al agrietamiento, podría darse el caso de que en algún momento la interacción metal-hidrógeno en la punta de la grieta se intensificara llevando a cabo algo de fragilización que aunado al esfuerzo mecánico terminen en un agrietamiento trasgranular. Es bien sabido que la existencia de precipitados de Titanio dan una alta probabilidad de atrapamiento de hidrógeno ya que los mismos son considerados principales sitios de atrapamiento de hidrogeno[214], por esta razón no se debe de descartar el fenómeno de fragilización por Hidrogeno en estos aceros ya que estos presentan la precipitación de Ti como característica microestructural. Muchas veces el agrietamiento trasgranular es sinónimo de clivaje, y la forma mas probable de que este fenómeno exista se debe a que en la punta de la grieta exista una película protectora provocando así el arresto

de la grieta, luego esta película se parte y continua el crecimiento de la [61,62], sin embargo, los resultados cinéticos para estos aceros dan a entender que estos no forman películas protectoras en la superficie, pero existe la posibilidad de que la acumulación de productos de corrosión actúe de alguna manera como un medio protector, obviamente muy inestable, pero en cierta forma dé las pautas para que el crecimiento de alguna manera se de por Clivaje. La figura 67 muestra en detalle (por medio de electrones retrodispersados) la punta de grieta de la figura 66.

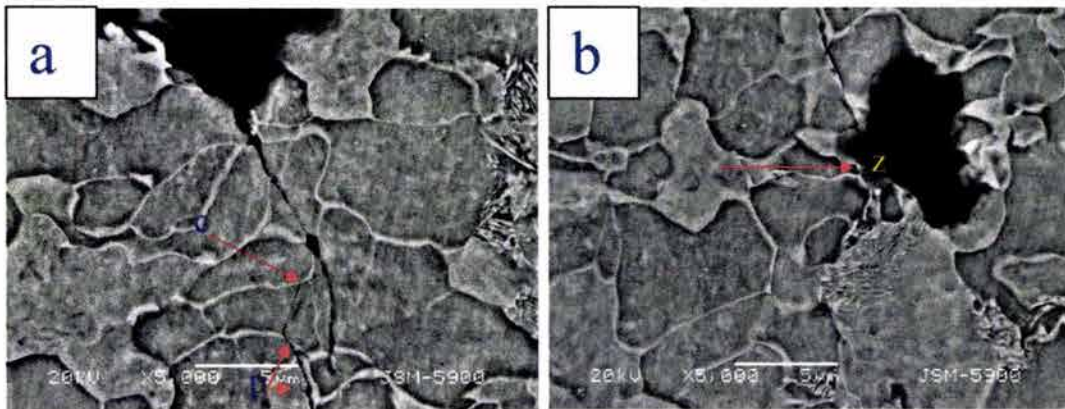


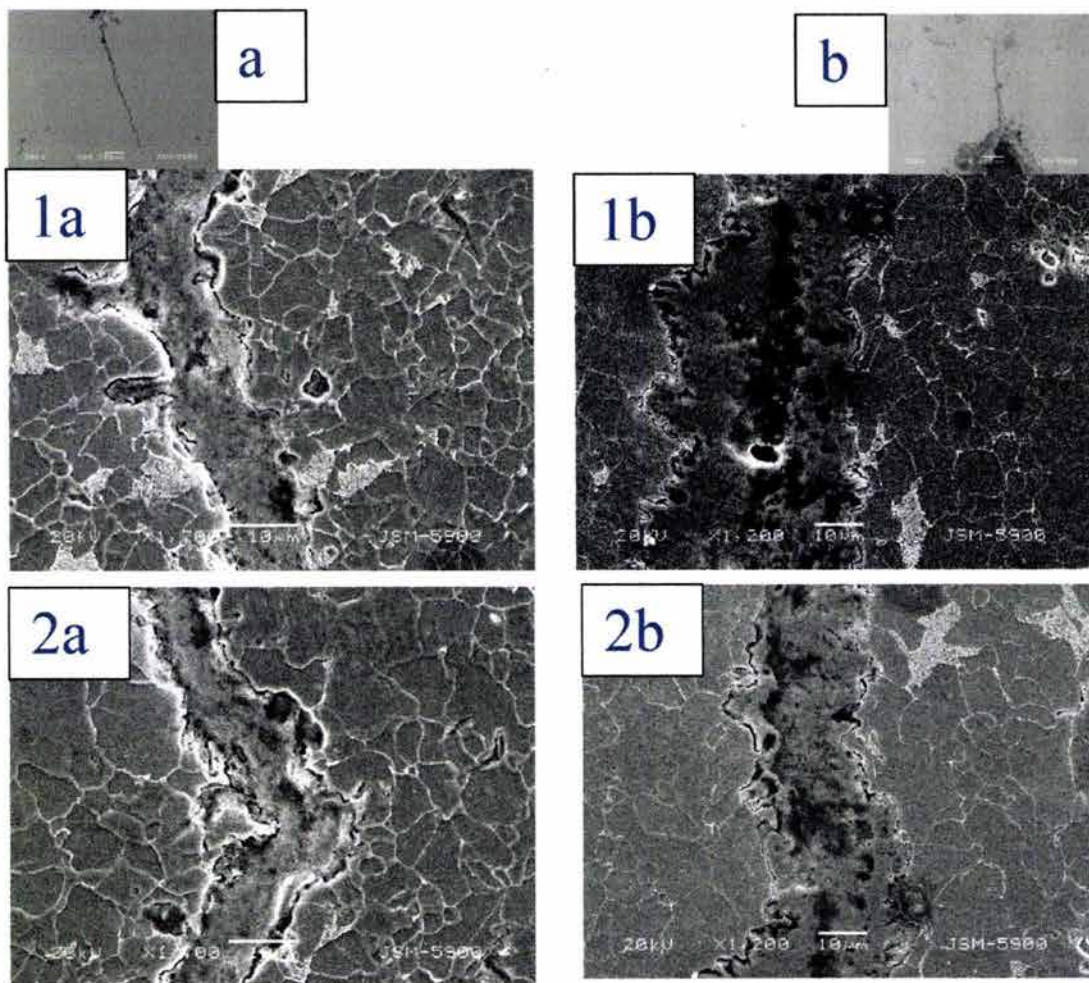
Figura 67 . Detalle de la punta de grieta (electrones retrodispersados) de la figura 6b

En la figura podemos observar en detalle, el modo trasgranular de desplazamiento de la grieta la cual en un momento dado tiende a ramificarse (figura 67a detalle c) y seguir de modo combinado entre trasgranular e intergranular (figura 67a detalle p), siendo arrestada esta en un defecto del material en el material (figura 67b detalle z).

La figura 68 muestra la morfología del patrón de agrietamiento del acero 2 a 55°C.

De las evidencias presentadas en la figura(68) se pueden discutir varios fenómenos. En primer lugar en la figura 68a se aprecia que el fenómeno de disolución anódica disuelve preferentemente la ferrita en diversos sitios de la grieta deteniéndose el mismo en la fases perlítica (flechas rojas en la figura

68a-3a,4a), entonces esto sugiere que la ferrita en estas condiciones de temperatura, pH y especies en solución tiene un comportamiento muy anódico y la perlita quizás uno muy catódico. Estas formas de disolución selectiva muy cerca de la perlita podría ser atribuido a diferencias de potencial entre la perlita y la ferrita en este medio provocando así la simple formación de un par galvánico entre la zona ferrítica y la zona perlítica promotor de la disolución en algunas zonas, dando esto un margen amplio en el crecimiento de la grieta. También se puede observar en la figura 68b, que la temperatura promueve el mecanismo de disolución anódica, ya que también se observa mas disolución anódica hacia la punta de la grieta. La figura 69 muestra la punta de una grieta obtenida en las mismas condiciones que las grietas de la figura 68 mostrando el pronunciado achatamiento de la punta provocado por el mecanismo de disolución anódica.



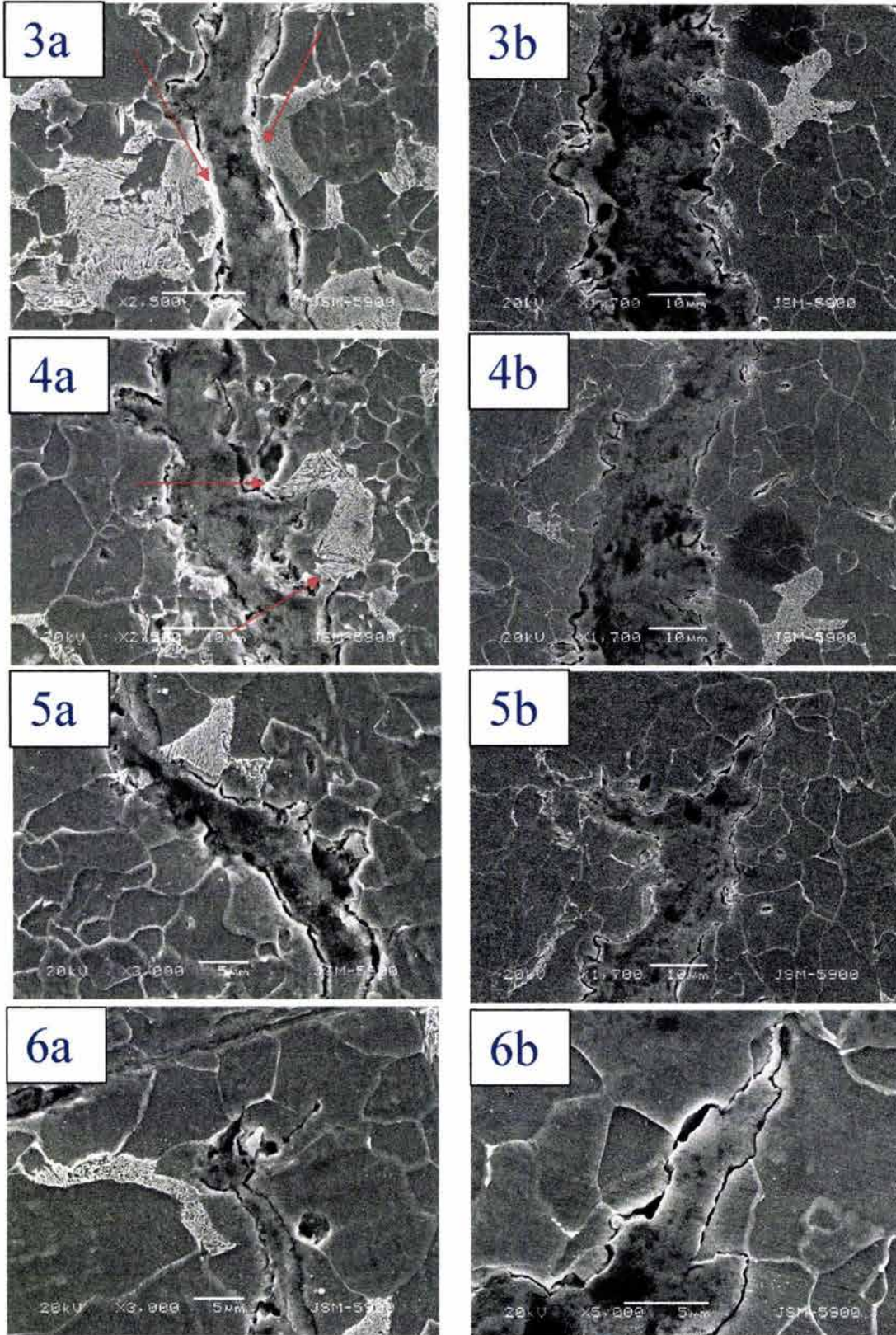


Figura 68 . Evidencias de algunas zonas del patrón de agrietamiento del acero 2 al 95% del K_{IC} de carga inicial y 55°C. (a) paralelo a la dirección de laminación, (b) transversal a la longitud de laminación.

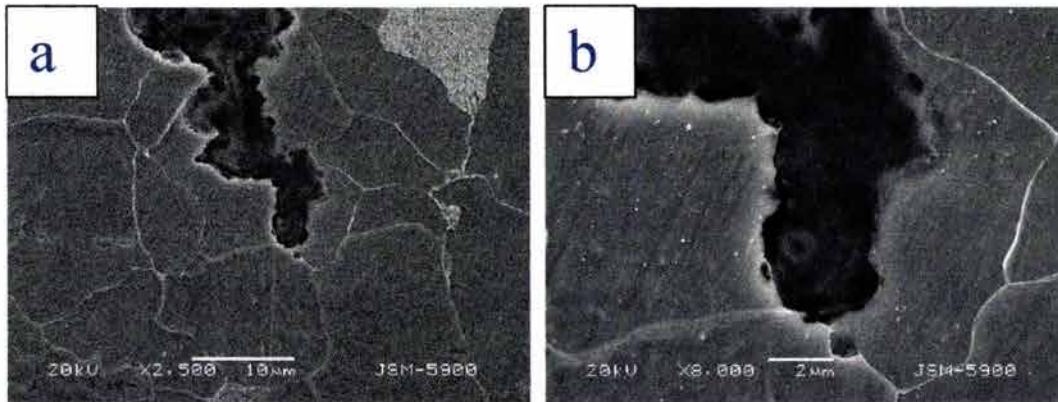


Figura 69 . Achatamiento en punta de grieta.

Inicialmente el agrietamiento pudo haberse dado de manera trasgranular pero la acción del mecanismo de disolución anódica achata la punta y muy probablemente de esta manera provoca su arresto. Cabe mencionar que la forma de agrietamiento en estos aceros es casi siempre de manera trasgranular. Sin embargo existen tendencias de los mismos a cambiar al modo intergranular, esto se puede deber muchas veces a la precipitación de algunos carburos en los límites de grano[]. Muchos de los patrones de agrietamiento de los aceros en estudio están en su mayoría influenciados por el mecanismo de disolución anódica, y quizás de alguna manera no podemos asegurar cual fue la ruta tomada por la grieta pero, también en algunas oportunidades aunque exista el fenómeno de disolución se puede intuir de manera casi acertada cual fue la ruta de agrietamiento. De alguna manera esto podemos asumirlo en relación al ancho de la grieta con el tamaño promedio de los granos de la microestructura. Por ejemplo la figura 70 muestra indicios de agrietamiento trasgranular.

Se puede apreciar en esta figura que el desarrollo de la grieta es de manera meramente trasgranular, es decir la relación entre el ancho de grieta y la disposición y tamaño de grano nos da a entender que aunque la grieta ha sufrido algo de disolución el modo de agrietamiento es netamente trasgranular.

Otras evidencias en cambio señalan posibilidades de agrietamiento intergranular, como la presentada en la siguiente figura (figura 71a detalle c).

Posibles cambios de trasgranular a intergranular o cambios de dirección que nos inducen a pensar mas en la opción de caminos intergranulares debido a cambios bruscos de dirección parecidos mas a rutas señaladas por los límites de grano (figura 71b detalle d).

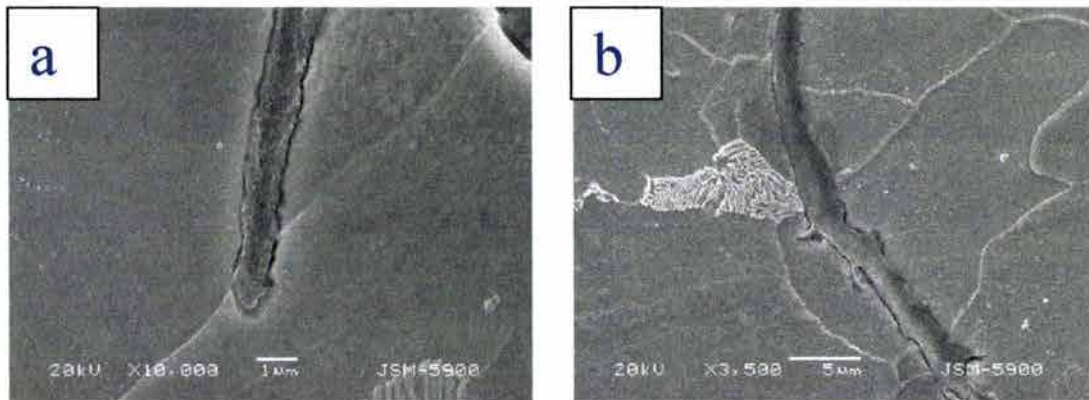


Figura 70. Detalles de agrietamiento trasgranular en el acero 2

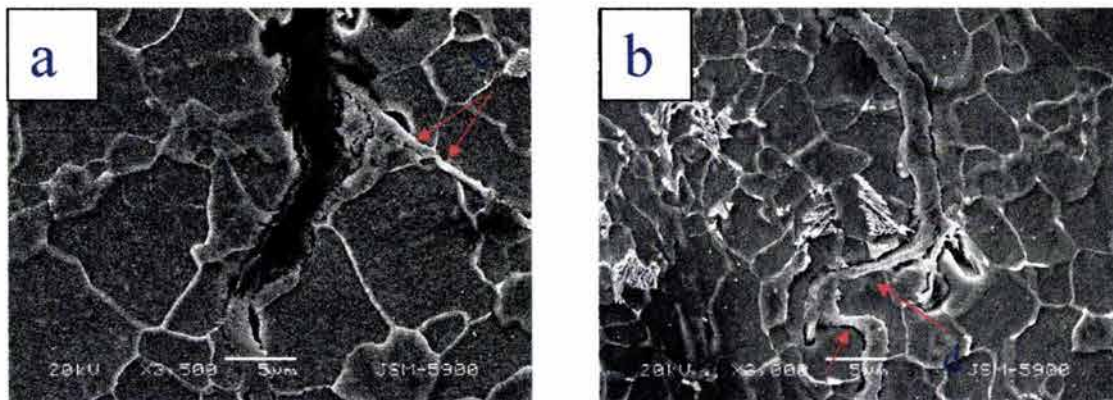
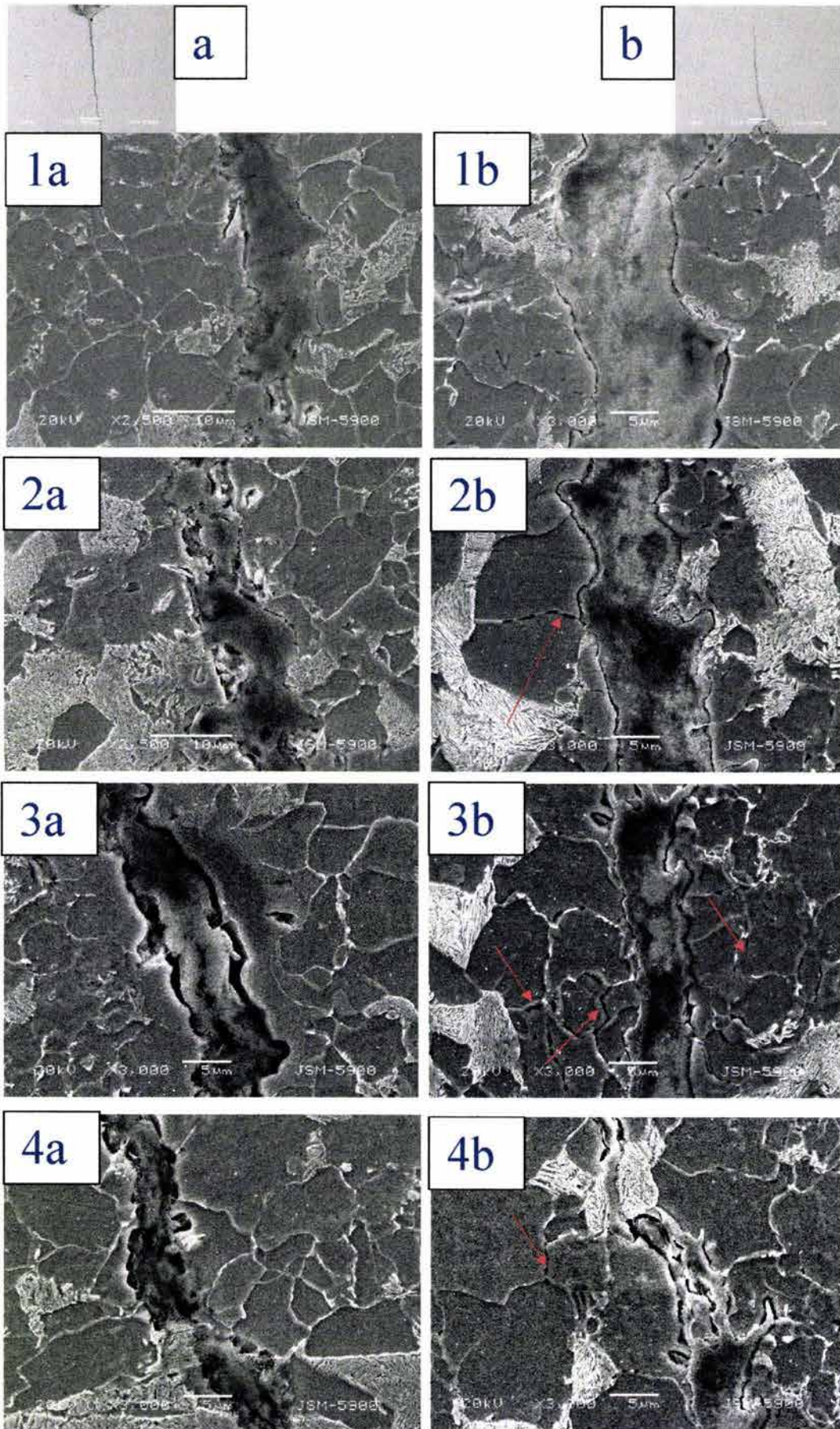


Figura 71. Detalles de agrietamiento trasgranular e intergranular en el acero 2

La figura 72 muestra el desarrollo de grieta del acero 1 a temperatura ambiente.



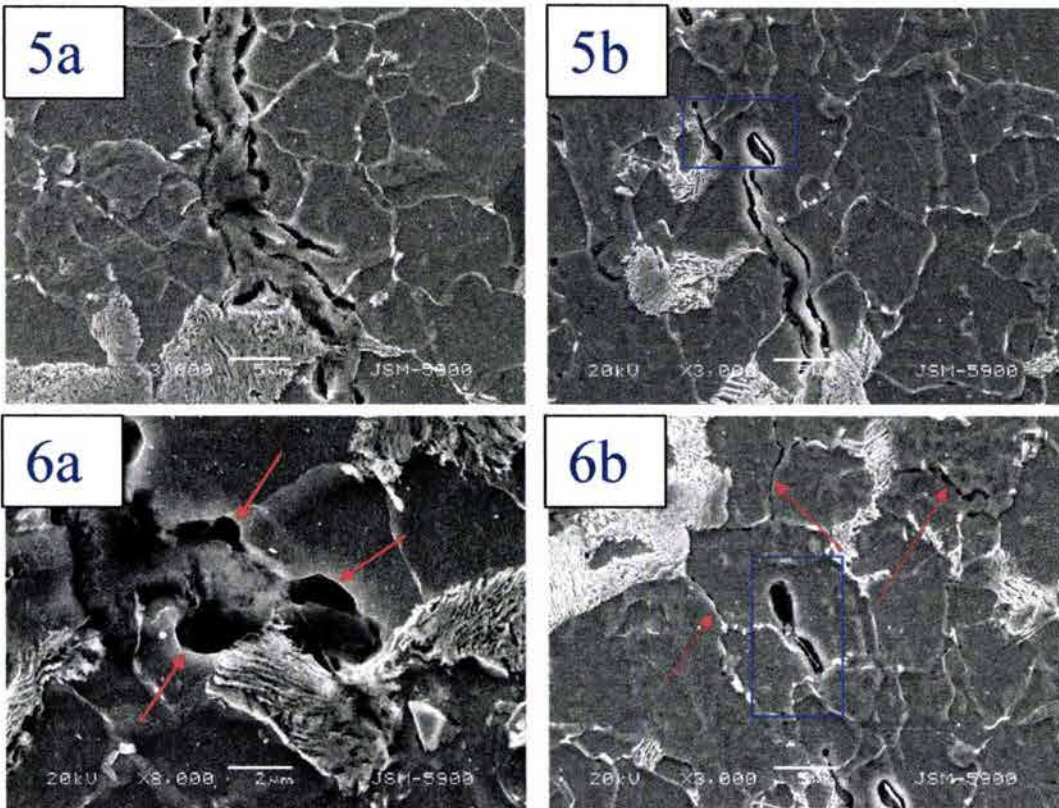


Figura 72. Evidencias de algunas zonas del patrón de agrietamiento del acero 1 al 95% del K_{IC} de carga inicial y Temperatura ambiente. (a) paralelo a la dirección de laminación, (b) transversal a la longitud de laminación.

El acero 1 tiende a tener el mismo patrón de crecimiento que el acero 2, en donde el mecanismo de disolución anódica predomina en distintas zonas de las grietas. Ahora bien, por la relación entre el tamaño de grano observado el ancho de la grieta se puede asumir que la ruta de crecimiento del mismo es de manera trasgranular. La punta de la grieta de la figura(72-6a) tiende a tener un achatamiento sin duda alguna provocado por el mecanismo de disolución anódica, también se puede observar la disolución preferencial dentro de los mismos granos, dando a entender que en un mismo grano se encuentran zonas activas que se disuelven preferencialmente. Esta figura muestra también el arresto de la grieta exactamente en una fase perlítica, es decir que quizás no solo el achatamiento es parte fundamental en el arresto si no que el cambio a fases mas duras puede provocar un cambio brusco de dirección o el arresto de las mismas.

La figura 73 muestra el arresto de una grieta exactamente en el límite de grano entre una zona perlítica y una ferrítica.

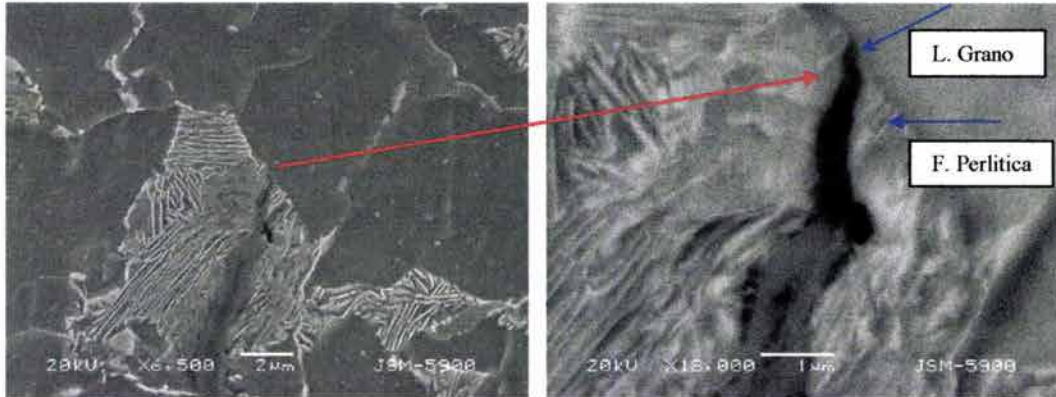


Figura 73 . Detalle de arresto de grieta en zona perlítica.

Como se puede observar en la figura 73 esta grieta muy posiblemente viene desarrollándose de manera trasgranular, al finalizar intercepta una zona perlítica, la cual traspasa, pero no logra pasar. Posiblemente este arresto de grieta puede ser atribuido a la aparición de la zona perlítica como tal, sin duda alguna la grieta logra destruir en su mayor parte la fase perlítica para abrirse paso, sin embargo, el encontrar zonas mas duras en el camino es signo de un gasto alto de energía para poder destruir esta fase. Se sabe de antemano que los sistemas basan su desarrollo en el gasto mínimo de energía, destruir una fase perlítica debe de provocar un alto grado de gasto de energía y aunado a esto el paso de un límite de grano para ingresar a otra fase diferente es una barrera más, muy posiblemente el arresto de la grieta se debió a la interacción con el límite de grano, sin embargo, es muy posible que la interacción con la perlita es lo que propiciara su inminente arresto, ya que quizás para ese nivel de crecimiento el valor de intensidad de esfuerzos no era el suficiente como para que la grieta lograra librar ciertos obstáculos. También se puede observar que la punta de la grieta es completamente aguda, signo de que la grieta no se arresto debido al achatamiento ocasionado por disolución anódica. También la perlita puede ser capaz de inferir en determinado momento ramificaciones en las grietas como lo podemos observar en la figura 74.

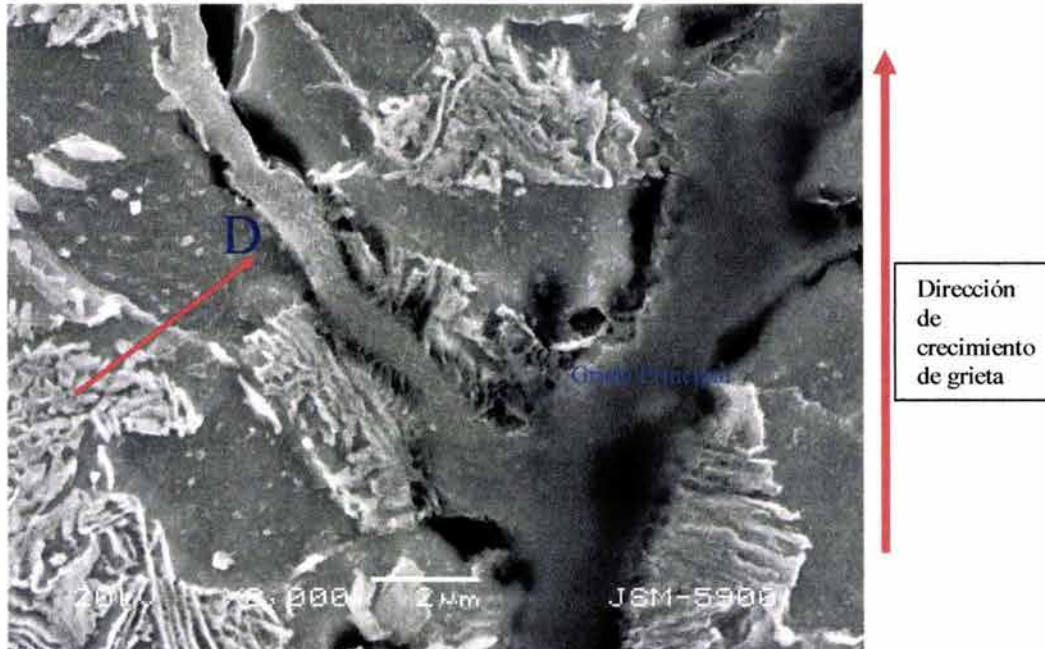


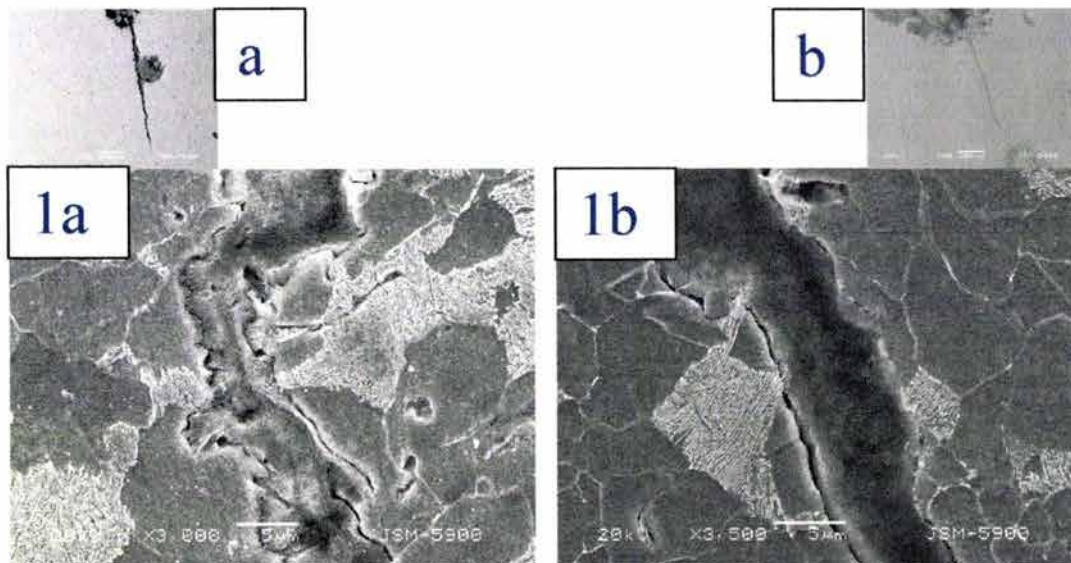
Figura 74. Detalle de ramificación de grieta en el acero 1.

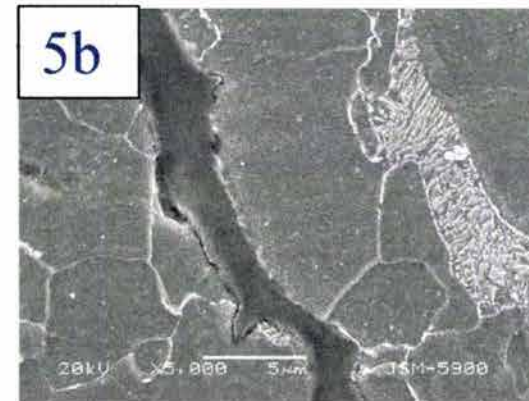
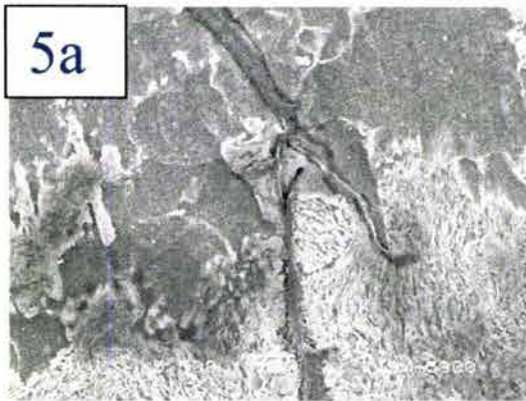
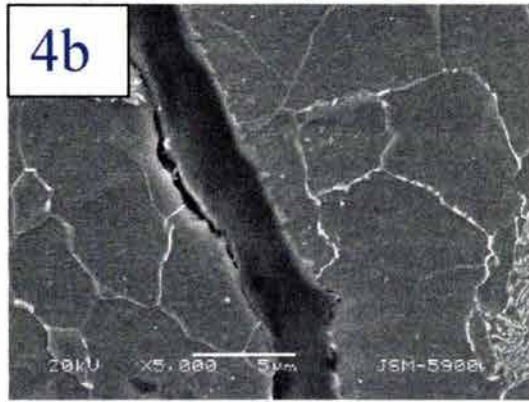
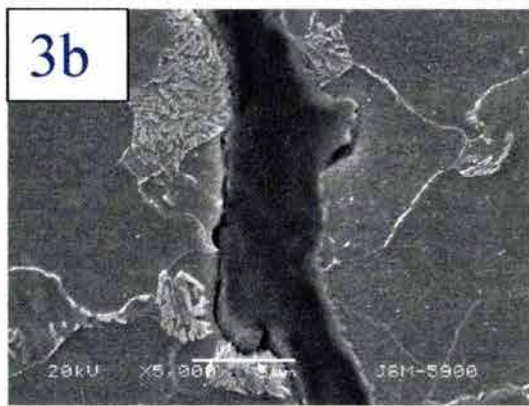
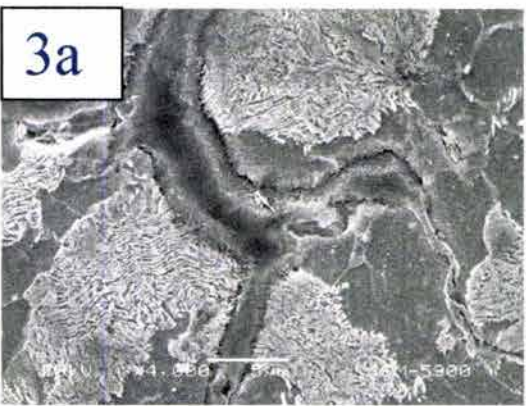
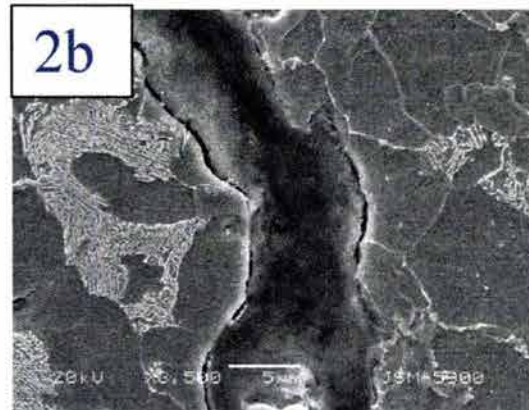
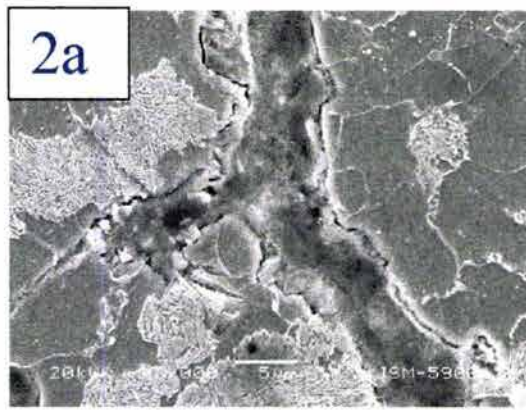
En la figura 74 se puede observar la ramificación de una grieta, ocasionada muy probablemente por la acción de la zona perlítica, también se muestra que la abertura de la grieta se genera en el corazón de la zona perlítica, pudiendo estar esto relacionado a la resistencia de la fase perlítica a ser destruida ocasionando así concentradores de esfuerzo tales que pueden dar inicios a microgrietas que coalescen con la grieta (grieta principal) generándose así esta ramificación(figura 74 detalle D). También se pudiera dar una explicación electroquímica, teniendo en cuenta que la zona perlítica en estos aceros es laminar, y está formada por la fase α y Fe_3C , en donde generalmente cada fase posee un potencial distinto en un medio dado, esto generará obviamente un micropar galvánico, y esto aunado a la concentración de esfuerzos proveniente de la penetración de la grieta se promueve el fenómeno de disolución, disolviendo material dando paso a la grieta por la zona de mayor concentración de esfuerzos.

La figura (72b), muestra decohesión entre los granos en las adyacencias de las grietas (fenómeno señalado en las figuras 72-2b,3b,4b y 6b) este característica puede ser un fenómeno aislado ocasionado por el

hidrógeno como formación de ampolladuras, sin embargo, estas microgrietas fueron encontradas únicamente en las adyacencias de la ruta y punta de grieta, presumiblemente esta decohesión puede ser un fenómeno asociado con el avance de la grieta y su subsecuente arresto en zonas susceptibles al hidrógeno. Las discontinuidades mostradas en las adyacencias de la punta de grietas (figura 72b-5b,6b, detalles encuadrados) puede ser asociado al fenómeno de cavitación en donde la presión ejercida por el gas (H_2) atrapado aunada a la concentración de esfuerzos proporcionada por alguna carga aplicada, causa la ruptura del material y salida del gas[68]. Además se puede observar que estos dos fenómenos se encuentran muy cercanos a las adyacencias de la punta de grieta. La figura siguiente muestra las evidencias de agrietamiento del acero 1 a $55^{\circ}C$.

Las evidencias de este acero a una temperatura de $55^{\circ}C$ son muy parecidas en cuanto al ancho de grieta, sin embargo, las puntas de grietas a esta temperatura parecen tener un indicio de mayor achatamiento que a temperatura ambiente. Se observa en la figura 75 que la grieta se encuentra en diversas zonas con colonias perlíticas, sin embargo el paso a través de ellas en muchas ocasiones es superado sin problema.





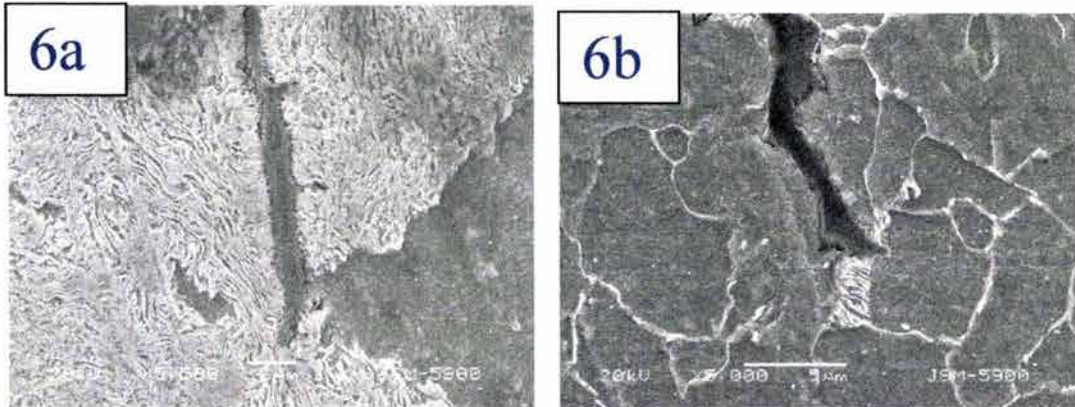


Figura 75 . Evidencias de algunas zonas del patrón de agrietamiento del acero 1 al 95% del K_{IC} de carga inicial y 55°C. (a) paralelo a la dirección de laminación, (b) transversal a la longitud de laminación.

Se debe destacar antes de describir los fenómenos que se presentaron a lo largo de la grieta, que las grietas a temperatura de 55°C encontraron menos problemas en su crecimiento relacionado con las colonias perlíticas. Esto puede atribuirse quizás a que el incremento de temperatura tiende a aumentar la velocidad de corrosión por tanto los procesos de disolución son un poco mas agresivos, disolviéndose así quizás de manera mas agresiva las zonas perlíticas, dando paso al desarrollo de la grieta.

Ahora bien al observar el desarrollo de las grietas con respecto a las zonas perlíticas encontradas, se pudo relacionar que estas atravesaban las zonas perlíticas siempre y cuando la intensidad de esfuerzos en la punta de grieta no este cercana a la intensidad de esfuerzo umbral. Si la zona perlítica se topa con la grieta cuando la intensidad de esfuerzos esta muy cercana al umbral esta quizás empezará a atravesar la zona perlítica pero es muy probable que la misma se arreste en esta zona.

En la figura (75a-6a), se puede observar claramente como la grieta se arresta en el corazón de la colonia perlítica, en donde obviamente un mecanismo de disolución quizás posterior achata la grieta, asegurándose así su arresto. Sin duda alguna la interacción de las grietas con las fases perlíticas, sobre todo en el acero 1 es una de las posibilidades de detenimiento del crecimiento de grietas. La figura(75b) muestra una punta de grieta tocada obviamente por un

proceso de disolución anódica, pero que casualmente reposa sobre una pequeña colonia perlítica, no es responsable asegurar que las condiciones de arresto de la grieta se deban a la interacción de la grieta con la fase perlítica encontrada, sin embargo, una de las posibilidades de arresto de la grieta pudo haber sido el anclamiento de la misma entre el límite de grano y la fase perlítica. Es lógico pensar que a intensidades de esfuerzo cercanos al umbral (K_{ISCC}) la grieta avanza ya con muy poca energía ayudada presumiblemente por la acción de un mecanismo de disolución anódica o quizás para aceros susceptibles al hidrógeno por efecto de fragilización por hidrógeno, sin embargo, esta poca energía en algún momento no debe ser suficiente para traspasar obstáculos como partículas de segunda fase, heterogeneidades, fases diferentes, límites de grano, etc.

De todas las evidencias de agrietamiento observadas en este trabajo se debe mencionar que la diferencia entre los patrones de agrietamiento de los mismos es apreciable, por ejemplo en microestructuras casi ferríticas como la del acero 4 exhiben patrones de agrietamiento que muestran evidencias que varían desde procesos de disolución anódica los cuales disuelven una grieta hasta llevarla a una especie de canal uniforme hasta patrones en donde la temperatura paradójicamente disminuye un poco la acción de los procesos de disolución por la competitividad de otros mecanismos y factores que también intentan llevar la tutela del crecimiento de la grieta. Se tienen aceros como los 1 y 2 ferríticos-perlíticos en donde la diferencia entre tener mayor o menor porcentaje en zonas perlíticas dan diferentes características en cuanto al arresto de grietas. Un acero como el 3 el cual tiene una estructura acicular (martensítica) que presenta diferentes estilos de agrietamiento, donde se encuentran evidencias de disolución anódica en su más pura expresión hasta patrones de agrietamiento que mezclan disolución anódica con formas accidentadas de crecimiento, inducidas muy probablemente por problemas de interacción de hidrógeno con el metal. Es pues así como no se puede estandarizar los patrones de agrietamiento para los aceros, ya que se ha podido constatar que estos aceros, los cuales, están bajo una misma denominación (según norma) presentan diferencias apreciables en cuanto a su

manera de agrietarse, sin embargo la característica que coincide en los cuatro aceros es la baja susceptibilidad al agrietamiento.

Ahora bien para reforzar los resultados anteriormente descritos mediante resultados de intensidad de esfuerzo umbral, se puede ilustrar el mismo comportamiento en base al crecimiento de las grietas en el tiempo de prueba propuesto para este trabajo figura 76.

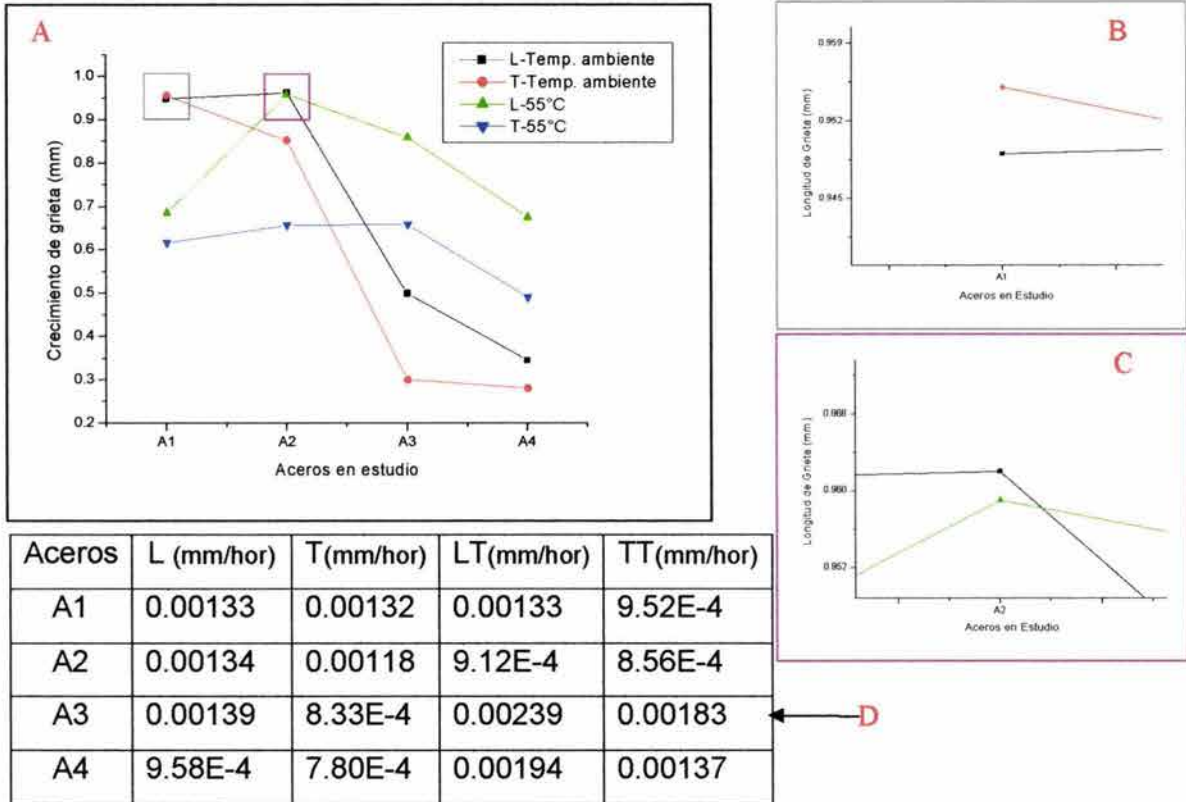


Figura 76. A) Crecimiento de Grietas, B) y C) Detalles puntuales del gráfico, D) Velocidades de crecimiento de grieta para cada uno de los aceros, en relación con el incremento de temperatura y la y las diferentes direcciones. Para probetas cargadas al 95% del K_{IC} .

Teniendo en cuenta que para dos de los aceros en estudio el arresto de las grietas se efectuó a los 15 días (aceros 3 y 4) y que para los aceros restantes los siguientes 15 días hubo un ligero incremento en la longitud de la grieta, entonces las velocidades expresadas en la tabla de la figura, se obtuvieron para 15 días (360 horas) en los aceros 3 y 4 y para los aceros 1 y 2 en un lapso de 720 horas. Cabe recordar que el tiempo de prueba en todos los casos fue de 720 horas. Sin embargo el crecimiento de mas importancia se dio en los primeros 15 días para todos los aceros. De estos resultados se puede inferir

que las velocidades de grietas aisladas de resultados de intensidad de esfuerzo umbral no dan una acertada explicación a la susceptibilidad al agrietamiento ya que los aceros no dan una tendencia igual de arresto de grieta. Pero si se puede correlacionar los resultados electroquímicos a estos crecimientos de grietas.

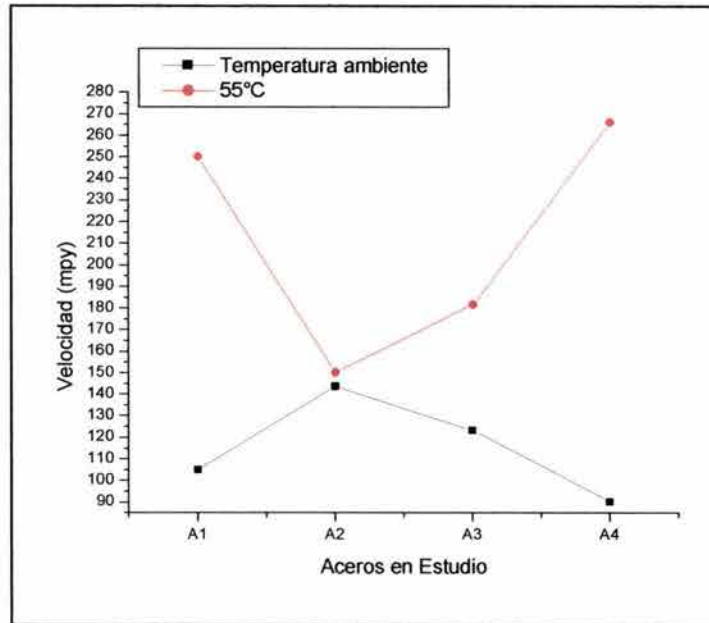


Figura 77. Relación entre el incremento de temperatura y la velocidad de corrosión en cada uno de los aceros, primer valor(tiempo 0) de la primera estimación de las velocidades de corrosión vía Rp.

La figura(77) muestra de manera resumida el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión en el caso de los 4 aceros. Si se correlaciona esto con los resultados de crecimiento de grieta que muestra la figura(76), se puede observar que para los aceros 3 y 4, la temperatura causa un incremento en el crecimiento de las grietas, ya que para 55°C se tiene un crecimiento mayor que para las pruebas hechas a temperatura ambiente tanto para la dirección transversal a la laminación como para la dirección paralela a la dirección de laminación. En cambio que para los aceros 1 y 2 se tiene un efecto inverso ya que para temperaturas de 55°C el crecimiento de grietas es menor. Entonces de alguna manera se puede inferir, que para las microestructuras 3 y 4 el mecanismo de agrietamiento tutelar es la **disolución anódica** ya que al incrementar la temperatura la tendencia es a aumentar el crecimiento de grieta correspondiendo esto con el incremento en la velocidad de corrosión por el

se puede inferir, ya que con el incremento de la temperatura disminuye el crecimiento en las grietas, esto se correlaciona con el efecto del hidrogeno ya que es bien sabido que el mismo es disminuido con el incremento de la temperatura. Cabe mencionar que el que estos mecanismos sean tutelares, no quiere decir que los mismos sean los únicos contribuyentes en el agrietamiento, sino, que de alguna manera estos actúan con la contribución de algún otro mecanismo pero el que predomina es el tutelar ya que es el que afecta mas en el desarrollo del agrietamiento.

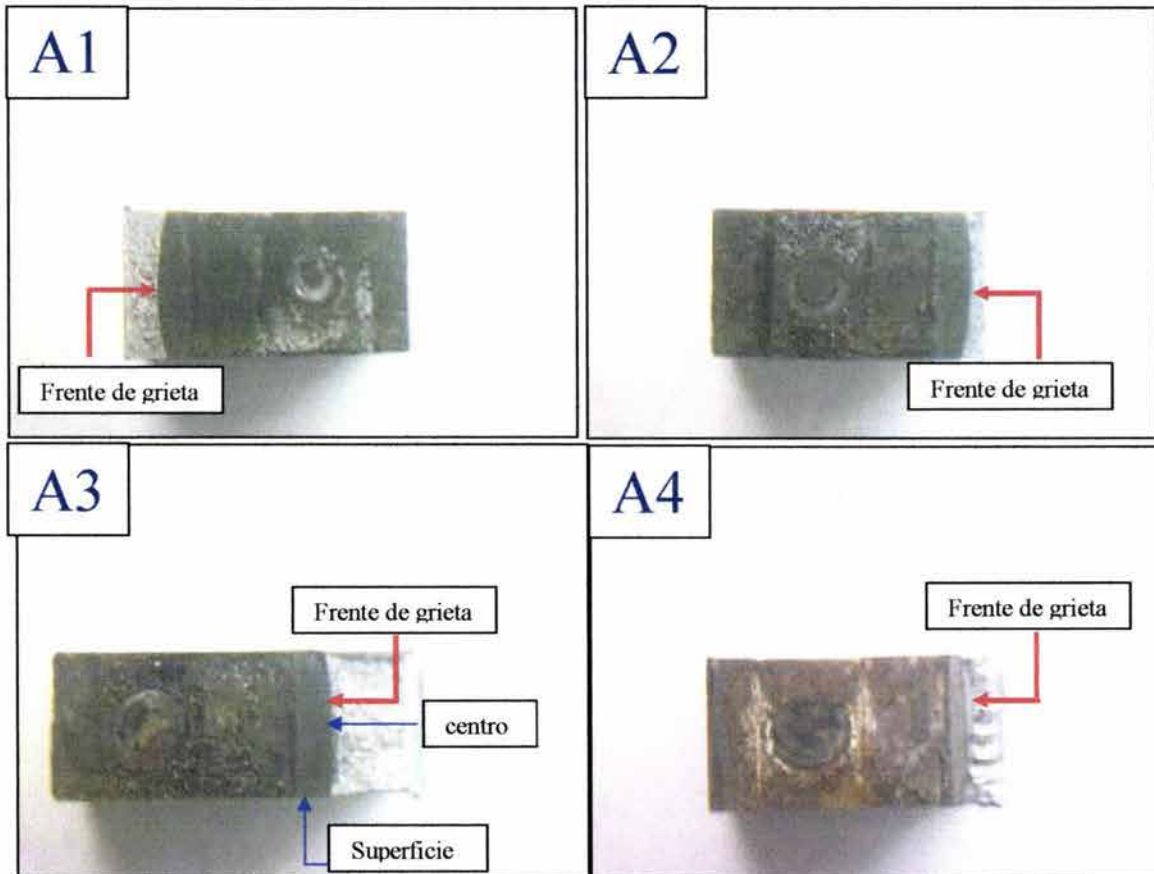


Figura 78 . Frentes de grietas típicos para los cuatro aceros. A1 acero1, A2 acero2, A3 acero3, A4 acero 4

En la figura 78 se puede apreciar el frente de grieta (como lo muestran las flechas) que presento cada acero de manera general. Las evidencias muestran que para estos aceros en general los frentes de grieta tienen tendencia a ser convexos (esta característica se mostró tanto a temperatura ambiente como a 55°C), queriendo decir esto que las grietas se desarrollaron en ausencia de un frente plano creciendo mas hacia el centro del espesor de la probeta. Sin

embargo el acero 4 es el que muestra mas tendencia a tener un crecimiento de grieta con un frente plano. Asahi y Sogo [214] asocian los frentes de grieta convexos con aceros de baja susceptibilidad al agrietamiento asistido por el medio ambiente y los cóncavos con aceros con alta susceptibilidad al agrietamiento asistido por el medio ambiente, asociando también este frente cóncavo con la distribución de la concentración de hidrogeno. Los resultados de este trabajo no divergen en relación a los resultados encontrados por estos investigadores ya que los aceros en estudio son de baja susceptibilidad a el agrietamiento presentando un frente de grieta convexo. Esto puede ser atribuible a que la concentración de esfuerzos es mas alta hacia el medio del espesor del espécimen que en las regiones cercanas a la superficie. Este tipo de fenómenos corresponde de alguna manera a que el material es mas susceptible a la corrosión bajo esfuerzo que al daño por hidrogeno, sin embargo se debe de aclarar que la corrosión bajo esfuerzo muchas veces es atribuida a efectos de fragilización por hidrogeno, es decir, que de alguna manera en ciertas situaciones estos dos fenómenos van de la mano. Por ejemplo la convexidad que muestran los aceros 3 y 4 puede ser consecuencia del mecanismo de disolución anódica, sin embargo los aceros 1 y 2 es muy posible que sean muy susceptibles a la corrosión bajo esfuerzos pero de alguna manera por medio de la fragilización por hidrógeno como se ha mencionado en líneas anteriores. En el apéndice de esta sección se muestran algunos mapeos de puntas de grieta en donde se puede apreciar acumulación de sulfuros en la punta.

Ahora bien la figura 79 muestra análisis químicos por medio de microscopía electrónica de barrido a lo largo de la superficie de fractura mostradas en la figura 78.

La figura 79 de alguna manera corrobora la convexidad de los frentes de grieta mostrados en la figura 78. En esta figura se puede corroborar que hacia la superficie de la muestra el crecimiento de la grieta es menor que hacia el centro de la misma, además se puede apreciar de manera general que la concentración de azufre a lo largo de la zona en el centro del espesor es igual a la concentración de azufre que se puede encontrar a lo largo de la zona de

crecimiento de grieta cercana a la superficie, esta característica es encontrada en los cuatro aceros. Esto de alguna manera demuestra que la actividad del proceso de corrosión es tan igual en el centro del espesor de la muestra como en las zonas cercanas a la superficie de la muestra. Entonces el que las grietas crezcan mas hacia el centro del espesor de la probetas es meramente un efecto mecánico como el que proponen Asahi y Sogo y que se discute en líneas anteriores. Sin embargo se encontraron en algunas muestras características como las que muestra en el barrido en la figura (79-3b) en donde la concentración de azufre cae, esto sugiere que en ciertas zonas de la grieta la actividad del proceso de corrosión decae un poco dando paso a otros mecanismos de agrietamiento que se diferencien del mecanismo de disolución anódica como por ejemplo el efecto de hidrogeno en donde su presencia puede ser casual en algún momento del desarrollo de la grieta.

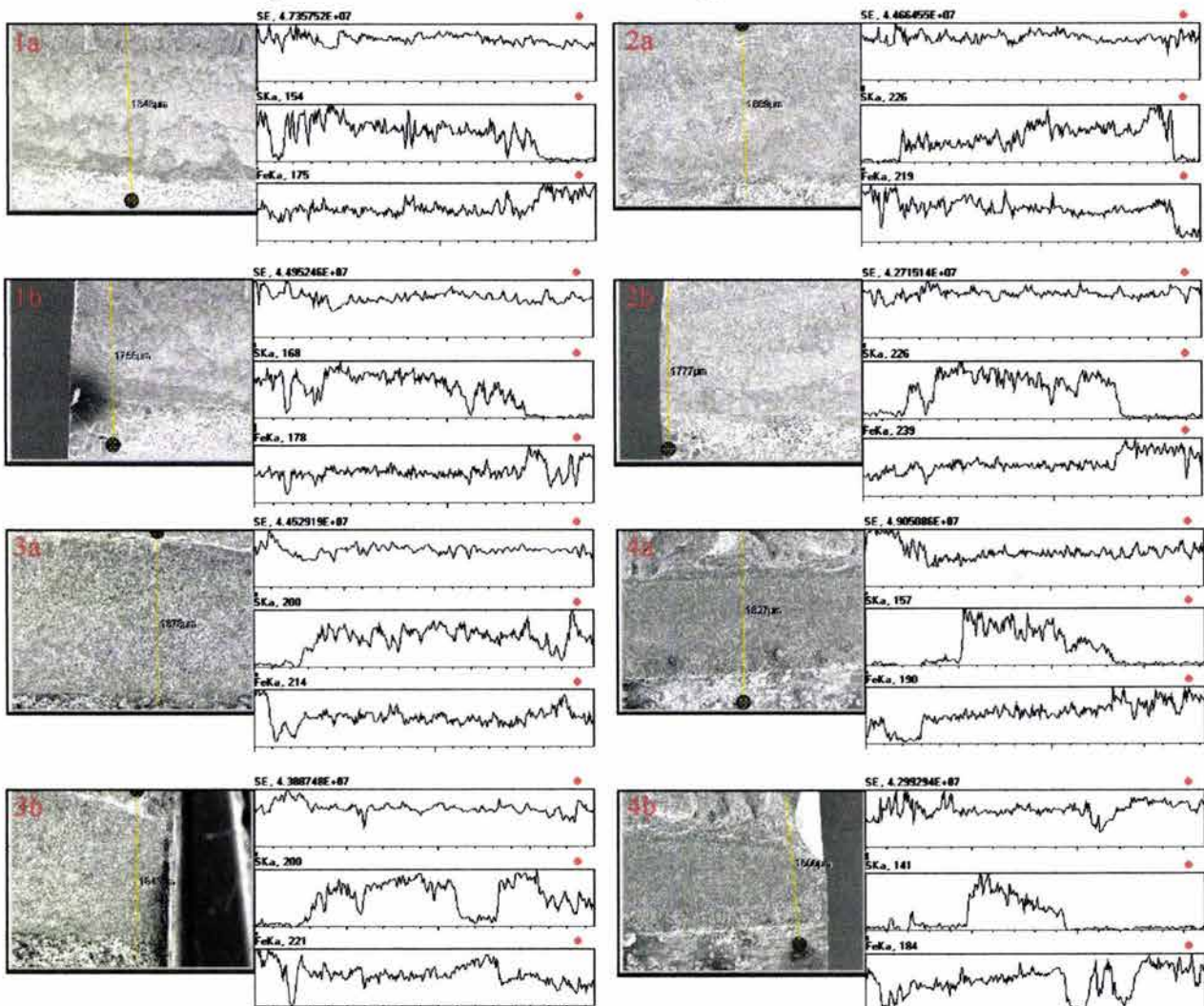


Figura 79 . Análisis químicos vía MEB a lo largo de los frentes de grieta centro del espesor de la probeta y cercano a la superficie de la misma. 1a, 1b acero1, 2a, 2b acero2, 3a, 3b acero3, 4a, 4b acero 4.

Las figura 80 muestra detalles de las superficies de fractura limpias en su mayoría de productos de corrosión para los cuatro aceros.

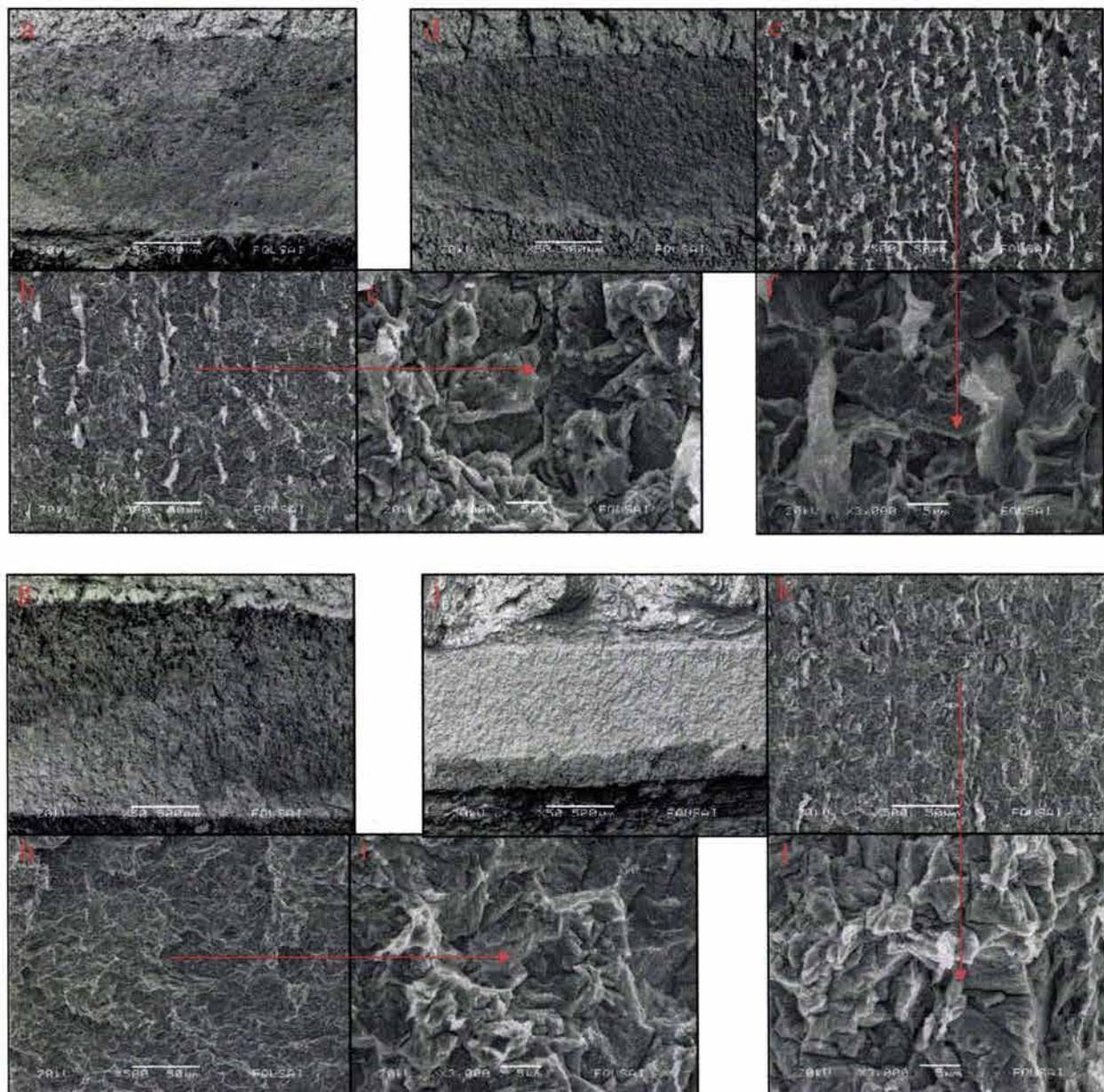


Figura 80 . Detalles de Superficies de fractura. a, b, c acero1, d,e,f, acero2, g,h,i acero3, j,k,l acero 4.

Como se muestra en la figura (80) en el caso de los cuatro aceros las superficies de fractura muestran una influencia muy marcada de **Clivaje**, entonces en estos aceros los mecanismos de disolución anódica o fragilización por hidrógeno inducen que las grietas se desarrollen por Clivaje, esto de alguna manera se puede correlacionar con la acumulación de productos de corrosión

en la superficie de fractura de la grieta que en algún momento simulen una capa protectora muy inestable la cual tiende a partirse provocando el avance de la grieta por **Clivaje**. En la sección siguiente se hablara un poco mas de esto en relación con algunos resultados electroquímicos obtenidos en la zona de la grieta.

Por otra parte cabe mencionar que los parámetros de mecánica de la fractura elástico lineal se cumplieron dentro del régimen de carga que se aplicó en este trabajo, ya que las superficies de fractura fueron planas, condición necesaria para estar dentro del campo de esfuerzo plano definido por mecánica de la fractura[215].

Ahora bien según el Standard MR0175-92[212] la susceptibilidad al agrietamiento es proporcional al incremento de la resistencia a la cedencia, esto quiere decir, que para una gama de aceros el de mayor resistencia a la cedencia será el mas susceptible al agrietamiento. Los resultados en esta sección contradicen esta tendencia ya que el acero 4 en nuestro estudio tiene mayor resistencia que los aceros 1,2,3 y es el menos susceptible al agrietamiento. Esto quiere decir que la tendencia que muestran las normas no siempre es válida ya que hay una buena cantidad de factores que intervienen en el agrietamiento asistido por el medio ambiente, entre los cuales uno de ellos es la microestructura y la relación que esta tenga con el medio de exposición. Una de las causas por las cuales puede estar sucediendo este cambio de tendencia, es guiada un poco más hacia el contenido de carbono, ya que la cantidad de carbono es proporcional a la susceptibilidad al agrietamiento, y como se pudo apreciar en esta sección el acero con menos carbono es el acero 4. Sin embargo como se mencionó en líneas anteriores esta no es la única razón, ya que a lo largo de esta sección se ha podido constatar que muchos son los factores que alteran los patrones de agrietamiento. Entonces esto da a entender que muchos pueden ser los factores involucrados en el agrietamiento asistido por el medio ambiente como los descritos en esta sección, entonces es muy probable que las tendencias proporcionadas por las normas estén en algún momento fuera del comportamiento de algunos materiales.

Muchas empresas a nivel petrolero compran sus productos en base a este tipo de normas, las cuales aseguran mediante algunas pruebas a nivel técnico la certificación para que los materiales sean puestos en servicio. Sin embargo para deslindar cualquier posibilidad de error o valores fuera de tendencia las industrias que compran estos productos deberían hacer estudios a fondo para tener mas seguridad del material que se va a poner en servicio, ya que como se pudo constatar en este trabajo, para 4 aceros de una misma denominación el solo cambio de microestructura y composición química infiere en el mecanismo de agrietamiento dando diferencias significativas a nivel micro.

Faltan páginas

N° 159-163

Capitulo IV

Conclusiones, Bibliografía y Apéndice de Sección III

4.1 Conclusiones:

- La caracterización vía SEM de los cuatro aceros muestra evidencias de que los aceros 1,2 y 4 poseen una estructura de grano fino ferrítico-perlítica diferenciándose esta en el porcentaje de perlita en cada uno de los aceros. La estructura de grano fino es una consecuencia muy clara de procesos de laminación controlada y la diferencia en cuanto a perlita se refiere probablemente sea causa de la cantidad de carbono y las temperaturas finales de laminación que se utilizó en la manufactura de cada acero. El acero 3 posee una estructura martensítica proveniente de tratamientos de normalizado, temple y revenido hechos después del trabajo de conformado mecánico.
- Entre las microestructuras ferrítico-perlíticas evaluadas encontramos que la del acero 4 presentó mayor resistencia a la cedencia que los demás aceros debido probablemente a factores como bajo porcentaje en zonas perlíticas y baja cantidad de carbono en su composición química. La diferencia entre resistencia a la cedencia encontradas entre los aceros 1 y 2 obedecen más a la influencia de los elementos aleantes tales como el Si y el Mn. El valor de resistencia a la cedencia del acero 3 (estructura martensítica) es menor que en el acero 4 pero mayor que los aceros 1 y 2 debido a su microestructura y carencia en zonas perlíticas y los elementos aleantes tales como Si y Mn.
- La distribución de inclusiones de los aceros en estudio es similar. La relación entre inclusiones esferoidales y no esferoidales es aproximadamente 80% y 20% aproximadamente. Los resultados de análisis químicos a las mismas revelan la presencia de calcio en todas ellas lo cual indica que las inclusiones no esferoidales es el resultado de la unión de varias inclusiones esferoidales, lo que en cierta manera plantea que las inclusiones no afectaron de manera relevante las propiedades mecánicas de los aceros en estudio.

- La precipitación en algunos casos presenta características similares, precipitando el Nb, V, y Ti. Se pudo observar que los aceros 1 y 2 algunos de los precipitados de Ti presentan defectos lineales en su interior siendo el proceso de laminación controlada al cual fueron sometidos la causa probable de estos defectos. De acuerdo a evidencias encontradas se pudo constatar que una de las causas del refinamiento de grano sin duda alguna fue la interacción de partículas de segunda fase con los límites de grano, esta característica fue observada regularmente en todos los aceros. Los precipitados de Nitruro de Titanio tuvieron tamaños aproximados de 50nm^2 en todos los aceros, los cuales sin duda alguna cumplieron con su papel de control de crecimiento de grano austenítico y fijación de nitrógeno.
- Precipitación de sulfuros de hierro fue observada, los cuales pudieron precipitar en la última etapa de solidificación a causa de la ausencia de equilibrio de manera localizada que provoca que algo de FeS líquido precipite, sin embargo estos precipitados no tienen efecto significativo en las propiedades mecánicas del material ya laminado.
- En base a resultados de estimación de las velocidades de corrosión obtenidos por la técnica de Rp el acero que presentó mayor velocidad de corrosión en pruebas a temperatura ambiente fue el acero 2 y a 55°C predominó el acero 4, este comportamiento es debido muy probablemente a diferencias en cuanto a microestructura y composición química.
- Los resultados de curvas de polarización muestran la imposibilidad de los aceros en estudio a crear capas protectoras en el medio utilizado, tanto a temperatura ambiente como a 55°C . La zona catódica de las curvas de polarización muestra la presencia de corriente límite (i_L) la cual aumenta de manera proporcional al incremento de la temperatura, clara evidencia de un control difusional en donde, especies como H_2S , HS^- , Cl^- , H^+ pueden ser objeto del transporte de masa a través del

electrolito. El comportamiento antes descrito es también encontrado en resultados de curvas de polarización cíclica.

- Los resultados de Ruido Electroquímico de manera general muestran una tendencia hacia la corrosión localizada en los 4 aceros. La contribución del control difusional en los datos espectrales obtenidos mediante el trato estadístico vía transformada rápida de Fourier señala también la influencia de el control difusional en el sistema, así como también en algunos casos se encuentra la influencia de corrosión uniforme, clara evidencia de que la degradación superficial de los aceros estudiados en el medio utilizado es consecuencia de una mezcla de mecanismos en el cual la **Corrosion Localizada** y el **Control por Difusión** tienen fuerte ingerencia.
- De manera general los aceros estudiados presentaron una baja susceptibilidad al agrietamiento en medios sulfidrados, ya que la intensidad de esfuerzos umbral (K_{ISCC}) tiene poca variación con respecto a la intensidad de esfuerzos inicial $K_{inicial}$. Sin embargo ante esta baja susceptibilidad los resultados de agrietamiento muestran que el acero 4 es el menos susceptible y señala a los aceros 1 y 2 como los mas susceptibles. Se pudo observar de manera general que para los aceros en estudio la susceptibilidad aumenta con el incremento del porcentaje de carbono y disminuye con el incremento de la resistencia a la cedencia.
- Los patrones de agrietamiento en los cuatro aceros fueron variados, encontrándose una influencia muy fuerte del mecanismo de disolución anódica. Patrones trasgranulares e intergranulares se encontraron con mas frecuencia en los aceros 1,2,3 siendo estos probablemente ocasionados por el efecto de el esfuerzo mecánico y una probable influencia del fenómeno de fragilización por hidrogeno.
- La estructura martensítica del acero 3 mostró evidencias muy particulares de agrietamiento, ya que en un mismo patrón de

agrietamiento se encontraron zonas con efectos de disolución anódica muy marcados en otras zonas, y un efecto probable de fragilización por hidrógeno en otras zonas.

- El incremento de la temperatura promueve de cierta manera el mecanismo de disolución anódica, y causa un crecimiento menos accidentado de las grietas, en las estructuras ferrítico-perlíticas se encontró una tendencia a disminuir los problemas con las fases perlíticas siempre y cuando la grieta no se encontrara a intensidades de esfuerzos muy cercanas a la intensidad de esfuerzos umbral.
- Se observó una fuerte influencia de la fase perlítica sobre el patrón de agrietamiento en el acero 1, en donde a intensidades de esfuerzo cercanas a la intensidad de esfuerzos umbral se producía el arresto de la grieta en el seno de la fase perlítica, mientras que a intensidades de esfuerzo muy cercanas a la intensidad de esfuerzos inicial la fase perlítica es en algunos casos promotora de ramificaciones en la grieta.
- Los frentes de grieta de manera general fueron convexos para los cuatro aceros, sin embargo los de los aceros 1 y 2 mayor convexidad, y el acero 4 presento menor convexidad tendiendo a un frente plano. Estas características se presentaron a temperatura ambiente como a 55°C. Esta convexidad de los frentes de grieta es atribuible a que la concentración de esfuerzos es mas alta hacia el medio del espesor de la probeta que en las zonas cercanas a la superficie de la probeta.
- Presumiblemente el mecanismo tutelar de agrietamiento en los aceros 3 y 4 es la disolución anódica, y para los aceros 1 y 2 es la fragilización por hidrógeno, ya que con el incremento de la temperatura se intensifica el crecimiento de grieta, comparable esto con la intensificación que produce la temperatura en el mecanismo de disolución anódica, pero en el caso de los aceros 1 y 2 el crecimiento de grieta se disminuye con la temperatura, comparable esto con el efecto que produce la temperatura en el fenómeno de fragilización por hidrógeno.

- Los detalles de las superficies de fractura evidencian que en los 4 aceros hay una fuerte influencia del clivaje en el crecimiento de las grietas lo que puede estar asociado a productos de corrosión en la superficie de la y hacia la punta de la grieta que simule de alguna manera una capa protectora muy inestable la cual tienda a partirse dando el avance de la grieta por clivaje.
- Los resultados de Rn en el monitoreo expresaron una tendencia al aumento en el tiempo para mediciones a temperatura ambiente y 55°C. Los mismos muestran un incremento en el valor de Rn con respecto a los valores de Rn obtenidos de mediciones convencionales, señalando así la disminución de la actividad en la grieta y zonas muy cercanas a ella, esto puede ser asociado a la acumulación de productos de corrosión en la superficie de fractura de la grieta la cual es relativamente mas estable ante el medio disminuyendo así la actividad en grieta tomando en cuenta la punta de la misma y en las zonas cercanas a ella.

4.3 Bibliografía

- [1] "Brief history and review of H₂S corrosion problems in drilling and production". H₂S Corrosion in Oil and Gas Production. NACE, 1981, p. 15
- [2] R. S. Treseder. "Oil Industry Experience with Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking" H₂S Corrosion in Oil and Gas Production. NACE, 1981, p. 162
- [3] "Steel Tubular Products" By the ASM Committee on Carbon and Alloy Steels.
- [4] F.G Arieta and C.M Sellars " Precipitation Kinetics of Nb(C,N) in austenite for the low C High Nb HSLA Steels" . The Minerals, Metals and Materials Society, 1993 p.101
- [5] J. Malcolm Gray "Modern Pipeline Technology – Specification Trends and Production Experience" .HSLA Steels 2000, The Metallurgical Industry Press,© 2000.
- [6]. J.H. Woodhead, S.R. Keown "HSLA Steels: Metallurgy and applications",,, Proceedings of and International Conference on HSLA Steel '85, 4-8 1985 Beijing China"
- [7] T.M Noren, "Special Report on Columbiun as a Micro-Alloying Element in Steel and its Effect on Welding Technology" Ship, structure committee Washinton D.C (1963).
- [8] Dulieu, D.J.hist.Met.Soc.,19(1) 104,(1985).
- [9] M. Cohen. And W.G.Owen "Microalloying 75",2, Union Carbide Corporation, New York, 1977).
- [10] L.F Porter,. and P.E.Repas, J. Of Metals 34, 14,(1982).
- [11] F. B. Pickering "High Strength Low Alloy Steels" , Materials Science and Technology , Volumen 7, 1992.
- [12] K.J Irvine , Journal of Iron and steel institute, 1967, vol 205, p.161.
- [13] F.B. Pickering and T. Glandman, The Iron Institute's Special Report, No 81, 1963, p 10.
- [14] F. Pickering "Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molibdenum Company Simposium, 1967, p. 109.
- [15] H. Stuart "The Propierties and Processing of Microalloyed HSLA Steels", JOM, Enero, 1991.

- [16] T. Gladman and F.B. Pickering, *Journal of Iron and steel institute*, 1972, vol 210, p.916
- [17] F.B. Pickering, "High-Strength, Low-Alloy Steels- A Decade of Progress", *Microalloying* 75, 1975, p.9.
- [18] Matthias Militzer, Warren J. Poole and Weiping Sun. "Precipitation hardening of HSLA Steels". *Steel research*. 69(1998) No.7 p. 279.
- [19] L.F. Porter and P.E Repas. "The Evolution of HSLA Steels". *Journals of metals*, April, 1982.
- [20] T. Gladman and D. Dulieu, *Metal Science*, 1974, p. 167.
- [21] N.A. Savost'yanova and L.A Shvartsman, *Fizika Metallov i matallovedenie*, 1960, vol. 9 , p. 515.
- [22] T. Gladman "Structure-Property Relationships in High-Strength Microalloyed Steels", *Microalloying* 75, 1977 p.32
- [23] A. Le Bon, *Metal Science*.
- [24] A. Quispe, S. F. Medina and P. Valles. "Recrystallization-induced Precipitation Interaction in a Medium Carbon Vanadium Microalloyed Steel" . *ISIJ International*, Vol. 37, No. 8, p783-788, April 1997.
- [25] O. Kosik, D.J. Abson and J.J. Jonas. *Journal of Iron and Steels Institute*, 1971, vol 209, p. 624-629.
- [26] L Meyer and F. Heisterkamp and D. Lauterborn. "Processing and Proprieties of low Carbon Steels, AIME, 1973, p. 297
- [27] Mitsunobu Abe "Formable Steels" Materials Science and Technology, Materials Science and Technology , Volumen 7, 1992.**
- [28] A. Nicholson "Steelmaking and Non-Metallic Inclusions", *Materials Science and Technology, Materials Science and Technology , Volumen 7, 1992.*
- [29] D.C. Hilty and V.T Popp, *Electric Furnace Conference Proceedings, AIME*, 1969, vol 27, p 52.
- [30] L. Luyckx, *Metallurgical Transactions*, 1970, vol. 1, p-3341.
- [31] J.L mielich, *Journal of Iron and Steels Institute*, 1971, vol 209, p469.
- [32] J. Duga,. J. Fisher, W.H., Buxbaum, R.W. Rosenfield "The Economic Effects of Fracture in the United States." NBS Special Publication 647-2, United States Departament of Comerce, Washingong, DC, March 1983.
- [33] A. A. Griffit, "The Phenomena of rupture and flow in solids" *Philosophical transactions, Series A, Vol. 221, 1920, p 163-198*

- [34] Inglis C. E., "Stresses in a plate Due to the Presence of Cracks and Sharp Corners." Transactions of the Institute of Naval Architects, Vol. 55, 1913, p 219-241.
- [35] T.L. Anderson. Fracture Mechanics, 2000, p. 23-21.
- [36] G.R. Irwin, "Fracture Dynamics", Fracturing of Metals, American Society for Metals, Cleveland, 1948, p 147-166.
- [37] E. Orowan, "Fracture and Strength of solids." Reports on Progress in Physics, Vol. XII, 1948, p. 185.
- [38] A. A. Wells, "Unstable Crack Propagation in Metals: Cleavage and fast Fracture.", Proceedings of the Crack Propagation Symposium, Vol 1, Paper 84, Cranfield, UK, 1961.
- [39] G.R Irwin "Plastic Zone Near a Crack and Fracture Toughness." Sagamore Research Conference Proceedings, Vol. 4, 1961.
- [40] 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, p. 379-386.
- [41] C.D. Beachem, and G.R. Yoder "Elastic-Plastic Fracture by homogeneous Microvoid Coalescence Tearing Along Alternating Shear Planes." Metallurgical Transactions, Vol. 4A, 1973, p. 1145-1153.
- [42] J.P. Gudas "Micromechanisms of Fracture and Crack Arrest in two High Strength Steels." Ph.D. Dissertation, Johns Hopkins University, Baltimore, MD, 1985.
- [43] A. H. Cotrell "Theory of Brittle Fracture in Steel and Similar Metals." Transactions of the ASME, Vol 212, 1958, p. 192-203.
- [44] J.F. Knott "Micromechanisms of Fracture and the Fracture Toughness of Engineering Alloys." Fracture 1977, Vol 1, ICF4, Waterloo Canada, June 1977, p 61-91.
- [45] E. Smith, "The Nucleation and Growth of Cleavage Microcracks in mild Steel" . Proceedings of the Conference on the Physical Basis of Fracture, Institute of Physics and Physics Society, 1966, p 36-46.
- [46] T.L. Anderson and R.H. Doods, "Specimen Size Requirements for Fracture Toughness Testing in the Ductile Brittle Transition Region" Journal of Testing Evaluation, to appear, 1991.

- [47] A.R. Rossenfield and D.K., Shetty "Cleavage Fracture in the Ductile-Brittle Transition Region. " ASTM STP 856, American Society for Testing and Materials Philadelphia, 1985, p 196-209.
- [48] R.P. Wei, and Gangloff., "Environmentally Asisted Crack Growth in Structural Alloys : Perspectives and New Directions." ASTM STP 1020, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, p 233-264.
- [49] H. Riedel, "Creep Crack Growth." ASTM STP 1020, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, p 101-126.
- [50] C.P Dillon, Corrosion Control Process Industries, Second Edition, MTI Publication No. 45 1997 p.295.
- [51] C.P Dillon, David C. Silverman, John A. Beavers. "Definitions: Hydrogen Phenomena and Stress Corrosion Cracking", Materials Performance March 1999, p.77.
- [52]R.W. Staehle. "Understanding "Situation-Dependent Strength": A Fundamental Objective in Assesing the history of Stress Corrosion Cracking". EICM Proceedings, 1990, p. 125
- [53] R.N. Parkins , "Fundamental Aspects of Strees Corrosion Cracking". ed. R.W . Staehle, A.J Forty , and D. Van Rooyen(Houston, TX: NACE , 1969). p. 361.
- [54] R.N. Parkins, " Mechanics of SCC" Corrosion, ed. L.L. Shreir (London: Newnes-Butherworth, 1970).
- [55] R.N. Parkins and R.R Fessler "SCC of Hig-Pressure Gas Transmission Pipeline", Mat Eng Appl., 1(1978) p. 180.
- [56] R.B. Mears, R.H. Browm, E.H. Dix, Stress Corrosion Cracking of Metals (New York, NY: ASTM-AIME , 1945) p. 323.
- [57] E.H. Dix, Transaction Institute of Metals Division of AIME, 137 (1940), p. 11.
- [58] F.A. Champion, " Symposium on Internal Stresses in Metals Alloys", Institute of Metals London, U.K. (1948) p. 468.
- [59] H.L. Logan, Journal of Research National Bureau of Standards, 48 (1952) p. 99.
- [60] A.J. Forty, P. Humble, Phil. Mag. 8(1963): p. 247.
- [61] R.N. Parkins "Current Understanding of Stress-Corrosion Cracking", JOM (December 1992) p.12.

- [62] C. Edeleanu and A. J. Forty, "Some Observations on the Stress Corrosion Cracking of α -Brass and Similar Alloys", *Phil. Mag.*, 5(1960), p. 1029.
- [63] E.N. Pugh, "Progress Towards Understanding the Stress Corrosion Problem" *Corrosion*, 41(1985), p. 517.
- [64] K. Sieradski and R.C. Newman, "Brittle Behaviour of Ductile Metals During Stress –Corrosion Cracking" *Phil. Mag.* A51 (1985),p. 95.
- [65] D.P. Williams, III, P.S. Pao, and R.P. Wei, in *Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials*, ed. By Z.A. Foroulis, TMS-AIME, New York, 1979, p. 3.
- [66] R.P. Gangloff and R.P. Wei, *Met. Trans.*, Vol. 8A, 1977, p. 1043.
- [67] G.W. Simmons, P.S. Pao, and R.P. Wei, *Met. Trans.*, Vol. 9A, 1978, p.1147.
- [68] C.A. Zapffe, A.G. Moore, *Trans. AIME* 154 (1943) p. 355.
- [69] A.R. Troiano, *Trans. ASM* 52 (1960) p. 54.
- [70] R.A. Oriani, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 76 (1972) p. 848.
- [71] N.J. Petch, P. Stables, *Nature* 169 (1952) p. 842.
- [72] P. Bastien, P. Azou, in: *Proceedings of the 1st World Metallurgical Congress*, ASM, Cleveland, OH, 1951.
- [73] X. Chen and W.W. Gerberich, "The Kinetics and Micromechanics of Hydrogen assisted Cracking in Fe-3 pct Single Crystals", *Metall. Trans. A*, 22A(1991), p. 59.
- [74] J. Q. Wang, A. Atrens, D. R. Cousens, "Boundary Characterisation of X65 Pipeline Steel Using Analytical Electron Microscopy". *Journal of Materials Science* 34 (1999) p. 1711.
- [75] R. Lagneborg and S. Zajac. "A Model for Interphase Precipitation in V-Microalloyed Structural Steels". *Metallurgical and Transactions A*, Volume 32A, January 2001. p. 39.
- [76] D.P. Fairchild, D.G. Howden, and W.A.T. Clark. "The Mechanism of Brittle Fracture in a Microalloyed Steel: Part I. Inclusion-Induced Cleavage". *Metallurgical and Transactions A*, Volume 31A, March 2000. p. 641.
- [77] B. Dutta, E. J. Palmiere and C. M. Sellars. "Modelling the Kinetics of Strain Induced Precipitation in Nb Microalloyed Steels" *Acta Mater.* 49 (2001) 785.

- [78] A. M. EL-Wazri, F. Asan, S. Yue, E. Es-Sadiqi, L.E. Collins and K. Iqbal. "The Effect of Thermal History on the Hot Ductility of Microalloyed Steels" *ISIJ International*, Vol. 39 (1999), No. 3, p. 253.
- [79] H.J. Kestenbach and J. Gallego. "On Dispersion Hardening of Microalloyed Hot Strip Steels By Carbonitride Precipitation in Austenite" . *Scripta Mater.* 44 (2001) 791-796.
- [80] C.R. Hutchinson and S.P. Ringer. "Precipitation Processes in Al-Cu-Mg Alloys Microalloyed with Si". *Metallurgical and Transactions A*, Volume 31A, November 2000. p. 2721.
- [81] R.M. Poths, R.L. Higginson and E.J. Palmiere. "Complex Precipitation Behaviour in a Microalloyed Plate Steel" .*Scripta Mater.* 44 (2001) p. 147.
- [82] W.B. Lee, S.G. Hong, C.G. Park, K.H. Kim and S.H. Park. "Influence of Mo on Precipitation Hardening in Hot Rolled HSLA Steels Containing Nb." *Scripta Mater.* 43 (2000) 319-324.
- [83] A.J. Craven, K. HE, L.A.J. Garvies and T.N. Baker. "Complex Heterogeneous Precipitation in Titanium Niobium Microalloyed A1-Killed HSLA Steels-I. (Ti,Nb)(C,N) Particles.
- [84] D. Herlach, C. Kottler, T. Wider, K. Maier. "Hydrogen Embrittlement of metals" .*Physica B* 289-290 (2000) 443-446.
- [85] S.A. Serebrinsky, G.S. Duffo, J.R. Galvele. "Effect of Strain Rate on Stress Corrosion Crack Velocity: Difference Between Intergranular and Transgranular Cracking" . *Corrosion Science* 41 (1999) 191-195.
- [86] J.R. Galvele. "Recent Developments in the surface-mobility stress-corrosion-Cracking Mechanism" *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3537-3541.
- [87] L.I. Smirnov. "Effect on interaction of Dissolved Hydrogen Atoms Upon Metals' Strength and Plasticity". *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 22, No. 2/3, p. 299-302. 1997.
- [88] Lieping Zhong, Ruqian Wu, A.J. Freeman, and G.B. Olson "Charge Transfer Mechanism of Hydrogen-Induced Intergranular Embrittlement of Iron". *Physical Review B*. Volume 62, Number 21, December 2000.**
- [89] M. Grinfield. "Stress Corrosion Cracking of an Plastic Plate". *Acta Mater.* Vol 46. No. 2. p. 631. 1998.
- [90] P. Sofronis, J. Lufrano. "Interaccion of Elastoplasticity with hydrogen: Embrittlement effects". *Materials Science and Engineering A260* (1999) 41-47.

- [91] G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravarty, S.L. Wadekar. "A Study of Internal Hydrogen Embrittlement of Steels" . *Materials Science and Ingeneering A286* (2000) 269-281.
- [92] A.H.M. Krom, H.J. Maier, R.W.J. Koers, A. Bakker. "The effect of Strain rate on Hydrogen Distribution in Round Tensile Specimens". *Materials Science and Ingeneering A271* (1999) 22-30.
- [93] D.R. Johns and K. Shemwell. "The Crevice Corrosion and Stress Corrosion Cracking Resistance of Austenitic and Duplex Stainless Steel Fasteners" . *Corrosion Science*, Vol. 39, No 3, p. 473-481, 1997.
- [94] J. Toribio. "Hydrogen Embrittlement of Pretressing Steels: the Concept of Effective Stress in Design". *Materials and Design*, Vol. 18. No 2, p 81-85, 1997.
- [95] V. V. Bolotin. "Mechanical Aspects of Corrosion Fatigue and Stress Corrosion Cracking". *International Journal of Solids and Structure* 38 (2001) 7297-7318.
- [96] E. Ciocan, M. Ignat, E. Gheorghiu. "The Effect of Cracking Plane Crystallographic Orientation on the Stress Corrosion Cracking Process". *Journal of Nuclear Materials* 255 (1998) 1-13.
- [97] A.H.M. Krom, R.W.J. Koers, A. Bakker. "Hydrogen Transport Near a Blunting Crack Tip". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*
- [98] W. Y. Chu, L.J. Qiao, Y.B. Wang, and Y.H.Cheng, "Quantitative Study for Sulfide Stress Corrosion Cracking of Tubular Steel". *Corrosion Science Section, Corrosion* Vol. 55, No 7, 1999.
- [99] M.P.H. Brongers, J.A. Beavers, C.E. Jaske, and B.S. Delanty. "Effect of Hydrostatic Testing on Ductile Tearing of X-65 Line Pipe Steel With Stress Corrosion Cracks". *Corrosion Egeining Section. Corrosion*, October 2000.
- [100] G. Domizzi, G. Anteri, J. Ovejero-Garcia. "Influence of Sulphur Content and Inclusion Distribution on the Hydrogen Induced Blister Cracking in Pressure Vessel and Pipeline Steels" . *Corrosion Science* 43 (2001) 325-339.
- [101] J.L. Albarran, L. Martinez and H.F. Lopez. "The Sour Gas Susceptible of an X-80 Steel for Oil and Gas Transpor" . *Scripta Materialia*, Vol. 38. No 5. 1991. p 749-755.
- [102] J.L. Albarran, L. Martinez, H.F. Lopez. " Improved Sour Gas Resistance of X-80 *British Corrosion Journal*, 1998 Vol. 33 No. 3.

[103] F. Lecoester, J. Chene, D. Noel. "Hydrogen Embrittlement of the Ni-Alloy 600 Correlated with Hydrogen Transport by Dislocations". *Materials Science and Engineering*, A262 (1999) 173-183.

[104] Hyroyuqui Makino, Takahiro Kubo, Toyoaki Shiwaku, Shigeru Endo, Takehiro Inque, Yoshiaki Kawaguchi, Yoichiro Matsumoto, Susumu Machida. "Prediction for crack Propagation and Arrest of Shear Fracture in Ultra-High Pressure Natural Gas Pipelines". *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), No. 4, p. 381-388.

[105] Hiroyuqui Makino, Izumi Takeuchi, Masatoshi Tsukamoto and Yoshiaki Kawaguchi. "Study on the Propagation Shear Fracture in High Strength Line Pipes by Partial-Gas Burst Test". *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), No. 7, p. 788-794.

[106]K. Banerjee and U. K. Chatterjee. "Hydrogen Embrittlement of a HSLA-100 Steel in Seawater". *ISIJ International*, Vol. 39 (1999), No. 1, p. 47-55.

[107]K.W. Gao, W.Y. Chu, B. Gu, T.C. Zhang, and L.J. Qiao."In-Situ Transmission Electron Microscopic Observation of Corrosion-Enhanced Dislocation Emission and Crack Initiation of Stress Corrosion" . *Corrosion Science Section. Corrosion* Vol. 56, No. 5. May 2000.

[108] H.F. Lopez, R. Bharadwaj, J.L. Albarran, and L. Martinez. " The Role of Heat Treating on the Sour Gas Resistance o X-80 Steel for Oil and Gas Transport". *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 30A, September 1999.

[109] H.F. Lopez, R. Raghunath, J.L. Albarran "Microstructural Aspects of Sulfide Stress Cacking in Pipeline an API X-80 Pipeline Steel." .*Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 27A, November 1996. p. 3601.

[110] X. Y. Zhang, S.B. Lambert, R. Sutherby "Transgranular Stress Corrosion Cracking of X-60 Pipeline Steel in Simulated Ground Water". *Corrosion Engineering Section, Corrosion-Vol 55*, No. 3. 1999. p. 297.

[111] B.A. Harle and J.A. Beavers. "Technical Note: Low-pH Stress Corrosion Crack Propagation in API X-65 Line Pipe Steel". *Corrosion Engineering. Corrosion- Vol. 49*, No. 10. 1993. p. 861.

[112] Z. Szklarska-Smialowska, Z. Xia, and R.B. Rebak."Technical Note: Stress Corrosion Cracking of X-52 Carbon Steel in Dilute Aqueous Solutions". *Corrosion Science. Corrosion*, May. 1994.

- [113] A.K. Pilkey, S.B. Lambert and A. Plumtree. "Stress Corrosion Cracking of X-60 Line Pipe Steel in a Carbonate-Bicarbonate Solution". Corrosion Science. Corrosion-Vol. 51, No. 2. 1995. p. 91.
- [114] B. Gu, W.Z. Yu, J.L. Luo and X. Mao. "Transgranular Stress Corrosion Cracking of X-80 and X-52 Pipeline Steels in Dilute Aqueous Solution with Near-Neutral pH". Corrosion-March 1999. p.312.
- [115] A.F. Matvienko, Y. I. Filippov, V.V Sagaradze, N.L. Pecherkina, A.V. Baldin, and P.A. Grigore'va. "Stress-Corrosion Cracking of Steels for Gas-Main Pipelines: III. Failure of Pipes in the Heat-Affected Zone". The Physics of Metals Metallography, Vol. 90, No 3, 2000. p. 309.
- [116] R.C. Newman and R.P.M. Procter, "SCC: 1965- 1990" Br. Corros. J. 25, (1990). P. 259.
- [117] R.N. Parkins, "Mechanisms of SCC", Corrosion (Ed. L.L. Shreir), Newnes-Butterworth, London 1970.
- [118] J.L. Luo and L.J. Quiao, " Application and Evaluation of Processing Methods of Electrochemical Noise Generated During Stress Corrosion Cracking" Corrosion Science Section. Corrosion-September, 1999.
- [119] NACE Standard TM0177-90 (Item No. 53040) " Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress in H₂S Enviroments" . 1990.
- [120] A. J. Sedriks, Stress Corrosion Cracking test Methods, Corrosion Testing Made Easy Vol 1, p. 50, 1990.
- [121] H. Margot-Marette, G. Bardou and J.C. Charbonier, Corrosion Science, Vol 27, No. 10/11 (1987), p. 1009-1026.
- [122] M. Casales, M. A Espinoza, A: Martinez Villafañe, V.M. Salinas-Bravo and J.G Gonzalez-Rodriguez. Corrosion, Vol. 56, No. 11, (2000).
- [123] J.G. Gonzalez-Rodriguez, V.M. Salinas Bravo, E. Garcia-Ochoa and A. Diaz-Sanchez, Corrosion, Vol. 53, No. 9 (1997).
- [124] B. Malki, A. Legáis, J.L. Pastol, and D. Gorse, J. Electrochem. Soc., 146(10)(1999).
- [125] W.W. Gerberich and T.J. Foecke, Proceedings of the Fourth International Conference on the "Hydrogen Effects on Materials Behavior" . Eds. N.R. Moody and A.W Thompson, TMS, Warrendale, PA. (1990) p. 687-702.
- [126] M. Nagamu. "Function of Hydrogen in Embrittlement of Hig-Strength Steels". ISIJ International, Vol. 41 (2001), No. 6, p. 590-598.

- [127] Jhon, M Sykes. "Composition, Microstructure, and Stress-Corrosion Cracking", JOM, September, 1993.
- [128] N. Bandyopadhyay et al., "A Mechanistic Interpretation of the Relationship Between Temper Embrittlement and the SCC Susceptibility of Ni-Cr Steels", MiCom 82L Optimization of Processing, Properties, and Service Performance Through Microstructural Control (Philadelphia, PA: ASTM, 1983), p. 104.
- [129] H. Erhart and H.J. Grabke. "Equilibrium Segregation of P at Grain Boundaries of Fe-P, Fe-Cr-P and Fe-Cr-C-P Alloys" *Mat. Sci. Eng.*, 42 (1980), p. 277.
- [130] W. Wei and H.J. Grabke, "The Effect of Alloying Elements on the Grain Boundary Segregation of P in Iron and the intergranular Corrosion of the Fe-P System", *Corros. Sci.*, 26 (1986), p.223.
- [131] D.P. Fairchild, D.G Howden, y W.A.T. Clark. " The Mechanism of Brittle Fracture in a Microalloyed Steel: Part I. Inclusion-Induced Cleavage". *Metallurgical and Materials Transactions A.*, Volume 31A, March, 2000, p. 641.
- [132] D.P. Fairchild, D.G Howden, y W.A.T. Clark. " The Mechanism of Brittle Fracture in a Microalloyed Steel: Part II. Mechanistic Modeling". *Metallurgical and Materials Transactions A.*, Volume 31A, March, 2000, p. 653.
- [133] P. Bufalini, G. Buzzichelli, M Pontremolli, A. Aprile, C Jannone and A. Pozzi. *HSLA Steels : Metallurgy and aplicaciones*. Editado por J.M. Gray, T Ko, S. Zhang. (Beijing, China 1985) p. 457.
- [134] F.J. Mirande, L. Slather, J.A. de C.P. Gomes. 3rd Iberoamerican Congress of Corrosion and Protection. Vol. 1, No 1 (1989) p. 266.
- [135] 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.
- [136] D.M Symons, J.J. Kearns, and M.M Hall, "Strain Energy Density Criterion for the Initiation of Hidrogen-Induced Cracking at Notches and Fatigue Precracks". *Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 231-344.
- [137] J.A. Gordon, "Effect of Hidrogen on the Mixed Mode I /III Toughness of a Hig Purity Rotor Steel", (1991 TMS Fall, Meeting Cincinnati, OH, 21-24 October 1991).

- [138] R.S. Piasik, R. Krishnamurthy, and R.P. Gangloff, "Process Zone Modeling Environmental Fatigue". (1991 TMS Fall, Meeting Cincinnati, OH, 21-24 October 1991).
- [139] R.J. Lynch, W.W. Milligan and L.A. Heldt, "Effects of Environment on the Ductility of Iron Aluminides", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 117-130.
- [140] E.I. Meletis, "Microstructural Effects on the Environment-Assisted Cracking Mechanism of Al-Li-Cu Alloys", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 353-370.
- [141] R.G. Buchheit et al. "Rapid, Anodic Dissolution Based Stress Corrosion Cracking of 2090 (Al-Li-Cu) by Isolated Pit Solutions". Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 141-158.
- [142] J.P. Moran, R.G. Buchheit, and G.E. Stoner "Mechanisms of Stress Corrosion Cracking of Alloy 2090(Al-Li-Cu)-A Comparison of Interpretations from Both Static and Slow-Strain-Rate Techniques". Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 159-170.
- [143] H. Juang and C. Altsetter, "The Role of Hydrogen in the Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels at Room Temperature", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 205-214.
- [144] C. Edeleanu and A.J. Forty, "Some Observations on the Stress Corrosion Cracking of α -Brass and Similar Alloys, Phil. Mag. (1960), pp. 1029-1040.
- [145] E.N. Pugh, "Progress Towards Understanding the Stress Corrosion Problem", Corrosion, 41 (1985), pp. 517-526.
- [146] K. Sieradzky and R.C. Newman, "Brittle Behaviour of Ductile Metals During Stress Corrosion Cracking", Phil. Mag. A51 (1985), pp. 95-132.
- [147] Shiquiong Li et al., "The Influence of the Stress Intensity Factor on the Fractography of Stress Corrosion Cracking of 316 Stainless Steel", Mat. Sci. Eng., A119 (1989), pp 59-72.**

- [148] D. Tromans and J.I. Dickson, "Trasgranular SCC Fractography Mechanistic Implications", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 303-322.
- [149] R.C. Newman and K. Sieradzky, "Film-Induced Cleavage". (1991 TMS Fall, Meeting Cincinnati, OH, 21-24 October 1991).
- [150] W.W. Gerberich and S. Chen, "Environment Induced Cracking of Metals, Fundamental Processes: Micromechanics". Environment-Induced Fracture of Metals, ed. R.P. Gangloff and M.B. Ives (Houston, TX: NACE, 1990), pp. 167-186.
- [151] K. Sieradzky and R.C. Newman, "Stress Corrosion Cracking", J. Phys. Chem Solids, 48(1987), pp. 1101-1109.
- [152] K. Sieradzky, "Etch Pitting and Stress-Corrosion Cracking of Copper Single Crystals", (1991 TMS Fall, Meeting Cincinnati, OH, 21-24 October 1991).
- [153] B.D. Lichter and W.F. Flanagan, "Corrosion-Assisted Cleavage in Copper-Gold Single Crystals", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 279-305.
- [154] P.R. Swann, "Mechanism of Corrosion Tunneling with Special Reference to Cu_3Au " Corrosion, 25 (1969), pp. 147-150.
- [155] W.F. Flanagan, P. Bastias, and B.D. Lichter, "A Theory of Trasgranular Stress Corrosion Cracking", Cta Metall. Mater., 39(1991), pp. 695-705.
- [156] T. Magnin, "Metallurgical Aspects of the Brittle Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels" Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 323-340.
- [157] P.C. Wang et al., "Understanding the Localized and Stress Corrosion Cracking Behaviour of IN718 and Ticolloy". Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 399-408.
- [158] M.A. Buonanno et al., "The Effect of Aluminium Carbide Formation in Graphite Fiber/1100 and 6061 Aluminium Metal Matrix Composites", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 103-116.

- [159] C. Lea and E.D. Hondros, " Intergranular Microchemistry and Stress Corrosion Cracking" Proc. Roy. Soc., 377A (1981) pp. 477-501.
- [160] R.N. Parkins, "Stress Corrosion Cracking", Environment-Induced Fracture of Metals, ed. R.P. Gangloff and M.B. Ives (Houston, TX: NACE, 1990), pp. 1-17.
- [161] H.J. Krautschick, J.H. Grabke, and W. Diekmann, "The Effect of Phosphorus on the Mechanism of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Milds Steels in Nitrate Solution" Corr. Sci. 28 (1988), pp. 251-258.
- [162] G.T. Burstein and J. Woodward, "Effects of Segregated Phosphorus on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of 3Cr-0.5Mo Steel" Met. Sci., 17, (1983), pp.111-116.
- [163] S. Abe and M. Kaneko, "Corrosion of Grain Boundaries in Iron Chromium-Nickel Alloys" Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 389-398.
- [164] G.S. Was, "Microchemical and Microstructural Effects on Stress Corrosion Cracking of Nickel Base Alloys". Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 371-388.
- [165] D.R. Baer, C.F. Windisch and R.H. Jones, "Aplication of Combined Surface Analysis/Corrosion Cell Experiments to Stress Corrosion Cracking Research", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 511-528.
- [166] C.F. Windisch, Jr. Et al., " The Influence of Phosphorus on the Corrosion of Iron in Calcium Nitrate" J. Electrochem. Soc., 139 (1992), pp. 390-398.
- [167] R.H. Jones et al. "Grain-Boundary Chemetry Effects on the Intergranular Stress Corrosion of Iron Alloys in Sulfate Nitrate Solution", Corrosion 47 (1991), pp. 542-554.
- [168] P.R. Swann and H. W Pickering, "Implication of Stress Aging Yield Phenomena wiht Regard to Stress Corrosion Cracking", Corrosion, 19 (1963), pp 369-372
- [168] J.R. Galvele "Surface Mobility Mechanism of SCC", Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. S.M. Bruemmer et al. (Warrendale PA: TMS, 1992), pp. 85-102.

- [169] N.J. Petch and P. Stables, "Delayed Fracture of Metals Under Static Load", *Nature*, 169 (1952), pp. 842-843.
- [170] A.M. Sage "An overview of the use Microalloys in HSLA Steels with Particular Reference to Vanadium and Titanium", *HSLA Steels: Processing, Properties and Applications* Edited by Geoffrey Tither and Zhang Shouhua, The minerals, Metals and Materials Society, 1992 pag. 51-60.
- [171] Hiroshi Takechi "Newly Developed High Strength Steels in Japan" HSLA Steels: Processing, Properties and Applications Edited by Geoffrey Tither and Zhang Shouhua, The minerals, Metals and Materials Society, 1992 pag. 33-41.**
- [172] B.R.D. Gerus, J.N. Cassin, "Corrosion in the Burnt Timber Wet Sour Gas Gathering System" *H₂S Corrosion in Oil and Gas Production*. NACE, 1981, p. 809.
- [173] W. F. Deans and C. E. Richards. "A Simple and Sensitive Method of Monitoring Crack and Load in Compact Fracture Mechanics Specimens Using Strain Gages". *Journal of Testing and Evaluation*. Pag. 247, 1979.
- [174] J. H. Underwood and W. W. Gerberich "Concepts of Fracture Mechanics". *Applications of Fracture Mechanics for Selection of Metallic Structural Materials* , , pag 5. 1982
- [175] T.L Anderson "Fracture Toughness Testing of Metals", *Fracture Mechanics Fundamentals and Applications*, Chapter 7, pag 415.
- [176] M. Durbin and P.R. Krahe, *Processing and Properties of Low Carbon Steel*, Ed. J.M Gray, P109, (1977).
- [177] T. Gladman, *Proceedings Royal Soc. Vol. 294A*, P298, 1966
- [178] F.B. Pickering, *Int conf.on Hardenability Concepts with applications to Steels*, PA, AIME, p 179 (1978).
- [179] F.B. Pickering, *Physical Metallurgy and the Design of Steels*, Applied Science (1978)
- [180] J. Q. Wang, A. Atrens, D. R. Cousens, N. Kinaev, "Microstructure of X52 and X65 pipeline Steels" *Journal of Materials Science*, 34 (1999) pag.1721-1728.
- [182] G. Birbeck and T.C Wells, *Met Trans*. 242, pag 2217, 1968.
- [183] E.c. Bain and H.W Paxton , *Alloying Elements in Steel*, Metals Park, OH, ASM, p. 18, (1961).

- [184] G.J. Hahn, et al., JISI, 200, p.634, (1962).
- [185] R. Coladas, et al, The Hot Deformation of Austenite pag, 341-383, 1977.
- [186] Hirishi Takechi, "Newly Developed High Strength Steels in Japan" HSLA Steels: Processing, Properties and Applications Edited by Geoffrey Tither and Zhang Shouhua, The minerals, Metals and Materials Society, 1992 pag. 33.
- [187] K. Kawasaki, S. Sanagi, T. Senuma, N. Yoshinaga and O. Akisue: Tetsuto-Hagane, 76(1993), pag. 76.
- [188] T. Gladman "Grain Refinement in Multiple Microalloyed Steels". HSLA Steels: Processing, Properties and Applications Edited by Geoffrey Tither and Zhang Shouhua, "The minerals, Metals and Materials Society, 1992 pag. 3.
- [189] S.G. Hong "Strain-induced Precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA Steels", Scripta Materialia, 46,(2002)163-168.
- [190] E.T. Turkdogan, 5th Inter Iron and Steel Congr., (Procees Tech.Proc), 6, p.767, (1983).
- [191] M.C. Flemings, Solidification Proccessing, McGraw-Hill, New York (1974).
- [192] Proc. Of HSLA Steels Technology and Aplications, Ed, M. Korshynsky, ASM, Metals Park, OH, (1983).
- [194] W.T. Lankfort, Metal. Trans. 3, p1331, (1972).
- [195] S.L. Chawla, R.K. Gupta "High-Strength Low Alloy Steel" Materials Selection for Corrosion Control, ASM, Materials Park (1993) pag. 105.
- [196] S.L. Chawla, R.K. Gupta "Factors Influencing Corrosion and Its Forms" Materials Selection for Corrosion Control, ASM, Materials Park (1993) pag. 29.
- [197] A. A. EL-Yazgi, D. Hardie. "Stress Corrosion Cracking of Duplex and Super Duplex Stainless Steels in Sour Enviroments" Corrosion Science, Vol 40, No. 6, pp. 909-930, (1998)
- [198] B. R. D. Gerus "Detection and Mitigation of Weight Loss Corrosion in Sour Gas Gathering Systems". H₂S Corrosion in Oil and Gas Production-A Computation of Classic Papers, 1981, pag 888.
- [199] Houyi Ma, Xiaoliang Cheng. "The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under diferent conditions" Corrosion Science, 42, (2000), pag. 1669.
- [200] M.A. Veloz, I. González "Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solution with chlorides and H₂S" Electrochemica Acta 48 (2002), pag 135.

- [201] Z. Szklarska-Smialowska. "Various forms of localized corrosion common features and differences". Stress Corrosion Cracking and Hydrogen embrittlement of Iron Base Alloys, 1977. pag. 30.
- [202] Z. Sun. "Localization Index obtained from electrochemical Noise Analysis" Corrosion-Vol. 55, No. 10, pag. 915.
- [203] D.A. Eden "Electrochemical Noise – The First Two Octaves", Corrosion 98, Paper 386.
- [204] R Cottis, Electrochemical Impedance and Noise, 1999.
- [205] F. Rodriguez. "Resistencia a la Polarización". Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Ed. Juan Genesca Llongueras 2002. pag. 28.
- [206] R. Carneiro. "The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion Cracking" Materials Science and Engineering A357 (2003) pag. 104.
- [207] B. Craig. "Environmentally Induced Cracking", Metals Handbook, Volumen 13, Corrosion 9^{na} edición 1987.
- [208] P. Lacombe "Hydrogen Trapping and Hydrogen Embrittlement". Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Metals Park, 1984 pag. 79.
- [209] H. Maquino "Prediction for crack propagation and arrest of shear fracture in ultra-high pressure natural gas pipelines". ISIJ International, vol.41 (2001),No. 4,pp. 381-388.
- [210] H. Maquino "Study on Propagating Shear Fracture in High Strength Line Pipes by Partial-gas Burst Test". ISIJ International, vol.41 (2001),No. 7,pp. 788-794.
- [211] B.F. Brown "Copper Alloys" .Stress Corrosion Cracking Control Measures, 1981, A Official NACE Publication.
- [212] NACE Standard MR0175-92 "Sulfide Stress Cracking Resistant-Metallic Materials for Oilfield Equipment".
- [213] D.J. Gaertner. "The Temperature effect on the sulfide stress Cracking susceptibility of high strength casing material". H₂S Corrosion in Oil and Gas Production-A Compilation of Classic Papers, 1981, pag 506.

- [214] H. Asahi, Y. Sogo, H. Higashima "Effects of test conditions on K_{ISCC} values influenced by SCC susceptibility of Materials" , Corrosion 87, Paper No 290. 1987.
- [215] A. J. Sedriks, Stress Corrosion Cracking test Methods, Corrosion Testing Made Easy Vol 1, p. 37 1990.
- [216] M. Alcantara " Análisis de falla del OleoGasoducto de 36" D.N. AKALL – AKAL J Linea 176", Reporte Técnico de IMP Gerencia de Ingeniería Básica Ingeniería de Materiales.
- [217] Especificación ASTM E112-96 y E1382-97, Ed.ASTM,PA,(1997).
- [218] M.G. Fontana "Concentration Polarization" Corrsion Engineering Third Edition, Capter 9 pag 459.
- [219] D.C. Silverman "Effects of Environmental Variables on Aqueous Corrosion". Metals Handbook, Niinth Edition, Volume 13 Corrosion pag.37.