

01190



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**SUCEPTIBILIDAD AL AGRIETAMIENTO DE  
ACEROS DE MEDIANA RESISTENCIA PARA EL  
TRANSPORTE DE GAS AMARGO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERIA  
(METALURGIA)**

**P R E S E N T A:  
SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA**



MÉXICO, D. F.

2004



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

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: DR. JORGE LUIS GONZÁLEZ VELÁZQUEZ (ESIQIE IPN)  
Primer Vocal: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ (UAMor.)  
Segundo Vocal: DR. JUAN MENDOZA FLORES (IMP)  
Tercer Vocal: DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN (FI-UNAM)  
Secretario: DR. JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES (FQ-UNAM)  
Primer Suplente: DR. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA (FQ-UNAM)  
Segundo Suplente: DR. BERNARDO CAMPILLO ILLANES (FQ-UNAM)

**SITIO DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:  
CCF-UNAM**

## **SUSTENTANTE**

**ING. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA**

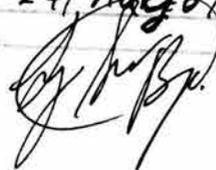
## **DIRECTOR DE TESIS**

**DR. JOSÉ LUIS ALBARRÁN GÓMEZ**

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

NOMBRE: Sergio Alonso  
Serna Barquera

FECHA: 24/ Marzo / 2004

FIRMA: 

# INDICE

- i. Índice**
- ii. Resumen**
- iv. Abstract**

**Capítulo 1. Introducción. pag. 1**

**Capítulo 2. Fenómeno de Agrietamiento Inducido por el Medio.**

- 2.1 Generalidades pag. 9**
- 2.2 Fallas en Medios que contienen Gas Amargo pag. 30**
- 2.3 Análisis del Esfuerzos pag. 38**

**Capítulo 3. Aceros Microaleados. Aplicaciones para Servicio Amargo**

- 3.1 Introducción pag. 51**
- 3.2 Antecedentes de los Aceros Microaleados pag. 53**
- 3.3 Efecto de los Microaleantes pag. 54**
- 3.4 Efecto de otros Elementos de Aleación pag. 61**
- 3.5 Aceros utilizados en Ductos para Servicio Amargo pag. 65**
- 3.6 Proceso de Fabricación para Ductos pag. 68**

**Capítulo 4. Metodología y Procedimientos Experimentales**

- 4.1 Metodología pag. 87**
- 4.2 Planteamiento Experimental pag. 98**
- 4.3 Procedimientos Experimentales pag. 107**

**Capítulo 5. Resultados y Discusión**

- 5.1 Caracterización Microestructural pag. 129**
- 5.2 Caracterización Medio-Acero pag. 154**
- 5.3 Agrietamiento Asistido por el Medio Bajo Esfuerzo pag. 161**
- 5.4 Atrapamiento de Hidrógeno pag. 204**

**Capítulo 6. Conclusiones pag. 219**

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta el comportamiento de agrietamiento de dos aceros microaleados fabricados mediante diferentes procesos designados por la API (American Petroleum Institute) como X-52 para transporte de hidrocarburos amargos. Los estudios de agrietamiento de estos aceros se realizó bajo medios corrosivos acuosos encontrados en la industria petrolera nacional que, presumiblemente no se han reportado en la literatura internacional. Esta investigación contempla la caracterización de los aceros por medio de microscopias óptica y electrónica, técnicas de análisis de parámetros metalúrgicos mediante análisis de imágenes, caracterización de los sistemas medios-aceros mediante técnicas electroquímicas, el comportamiento de la difusión de hidrógeno en los aceros mediante pruebas de permeabilidad, la parametrización del agrietamiento aplicando conceptos de mecánica de la fractura elástico-lineal, y el análisis de los mecanismos de agrietamiento mediante microscopias electrónicas analíticas (Microscopias de Transmisión y de Barrido). Los resultados más sobresalientes del desarrollo de este trabajo de investigación se describen en los siguientes párrafos.

Los aceros estudiados designados como X52E y X52T presentan microestructuras diferentes, así como, precipitados comunes a ambos aceros como los de Nitruro de Titanio y Carburos de Vanadio. Sin embargo el acero X52E presenta Carburos de Niobio lo cual indica que este acero se fabrico mediante laminación controlada, la cual refina su tamaño de grano. Por otro lado se encontraron precipitados de Nitruro de Aluminio en el acero X52T, lo que indica que el refinamiento de grano en este acero se debe a estos precipitados. La ferrita acicular del acero X52T así como la ausencia de costura en el ducto, infieren que este acero fue tratado térmicamente (templado y revenido) después de ser formado a tubo. Se encontró que el acero X52E tiene una mayor densidad de dislocaciones así como una distribución menos uniforme de sus precipitados en relación con el acero X52T. Las inclusiones encontradas en ambos aceros son redondeadas y su densidad puede considerarse despreciable a la vez que, las inclusiones están uniformemente distribuidas. La presencia de calcio en las inclusiones explica su redondez.

Los medios estudiados se encuentran a una temperatura promedio de 50 °C y constan principalmente de una solución acuosa que contiene cloruros y la presencia de ácido sulfhídrico disuelto en agua, además de la presencia de ácido acético. Esta solución a parte de resultar corrosiva para los aceros, tiene la particularidad de evolucionar hidrógeno atómico el cual puede penetrar en los aceros y contribuir al agrietamiento de estos. La cantidad de hidrógeno evolucionado está en función de la concentración de estos ácidos. Se acepta de manera general que los efectos del hidrógeno que contribuyen al agrietamiento de los aceros son más pronunciados a temperatura ambiente por lo que para fines de comparación los dos aceros se evaluaron también a 25 °C en el medio con mayor

concentración de ácido sulfhídrico.

Los dos aceros demostraron ser muy resistentes a agrietarse, aún en las condiciones más agresivas del medio (a temperatura ambiente) y aplicación de la intensidad del esfuerzo. Sin embargo bajo las condiciones en las que los aceros presentan agrietamiento, el acero X52E demostró ser el más susceptible a propagar una grieta encontrándose diferencias de hasta dos órdenes de magnitud en la velocidad de agrietamiento, en relación al acero X52T. Las razones de este comportamiento se encontraron en la interacción del medio con la microestructura de los aceros. Las inclusiones no fueron un factor determinante para el desarrollo y propagación de las grietas en los aceros, debido principalmente a su forma redondeada y su baja densidad en los dos aceros, sin embargo se encontró evidencia aislada de que pueden nuclear grietas muy pequeñas. Sin embargo como se dijo anteriormente al encontrarse en poca cantidad y uniformemente distribuidas no fueron capaces de propagar estas pequeñas grietas.

En general en todos los medios y condiciones de prueba el acero X52E fue el más susceptible a agrietarse, este comportamiento se relacionó a dos factores encontrados en su microestructura: 1) su mayor densidad de dislocaciones y la interacción de estas con el hidrógeno lo hacen más susceptible a agrietarse, 2) La distribución menos homogénea de sus precipitados, con respecto al acero X52T, le infieren mayores sitios de atrapamiento de hidrógeno que aunado a los sitios de atrapamiento debido a sus dislocaciones incrementan los efectos de agrietamiento debido al hidrógeno. El acero X52T también tiene sitios de atrapamiento de hidrógeno debido a precipitados y dislocaciones, pero debido a la mejor distribución de los primeros y a la menor densidad de los segundos la acumulación del hidrógeno en sitios enfrente de la punta de la grieta se ve reducido, infiriéndole una mayor resistencia a agrietarse. La propagación de la grieta en el acero X52T se debió principalmente a mecanismos de disolución, aunque no se descarta la contribución del hidrógeno para que este acero se agriete.

Como se mencionó en el párrafo anterior el acero X52E es el más susceptible a agrietarse, sin embargo a 50 °C las diferencias en las velocidades de agrietamiento con respecto a las del acero X52T tienden a empatarse. La explicación a esto se dio mediante los resultados de las pruebas de permeabilidad de hidrógeno, las cuales indican que a esta temperatura el atrapamiento de hidrógeno en los dos aceros es similar reduciendo sus efectos para producir agrietamiento, mientras que a temperatura ambiente el atrapamiento de hidrógeno se incrementa para los dos aceros siendo más pronunciado para el acero X52E. Aunado a esto la morfología de las puntas de grietas observadas en los dos aceros a 50 °C demuestran que el principal mecanismo de crecimiento de grieta fue por disolución.

## ABSTRACT

In this work the cracking behavior of two microalloyed steels for sour gas transport, designated by the American Petroleum Institute (API) as X52 was presented. The cracking studies were carried out in aqueous sour environments founded in Mexican petroleum industry that, for sure, are not reported in the specialized literature. This investigation consists in characterizing both steels by means of optical and electronic microscopy, the analysis of metallurgical parameters using image analysis techniques, electrochemical tests, the assessment of hydrogen permeability, the application of concepts of linear-elastic fracture mechanics in order to describe the state of stress, and the use of Transmission and Scanning electron analytical microscopes to elucidate the cracking mechanisms presents in both steels. The most relevant results of this investigation are described in the following paragraphs.

The steels studied were designated as X52E and X52T. They present microstructural differences, as well as, similar precipitates: TiN and VC; however steel X52E presents NbC, which indicate that this steel was controlled rolled, this manufacturing process refine the grain size. In the other hand precipitates of AlN were present in X52T steel, being well known the size grain refining effect of this precipitates. More over the acicular ferrite observed in this steel suggest that a quenching and tempering treatment was used in order to achieve the mechanical properties of this steel. It was founded that steel X52E has a highest dislocation density and a less uniform distribution of precipitates in relation to X52T steel. The inclusions in both steels are rounded with a very little population, furthermore clusters of them were not observed. The presence of calcium in inclusions explains its roundness shape.

The environments in study are operating in field at 50 °C and consist principally of an aqueous solution that contains chlorides and dissolved sulfhidric acid, and the presence of acetic acid. This environment is highly corrosive for the steels, and have the particularity of evolve atomic hydrogen, which can penetrate into steels and contribute to the cracking of them. The quantity of evolved hydrogen is a function of acids concentration. It's of general acceptance that hydrogen effects that contribute to the developing and propagation of cracks in steels are more effective at room temperature. So, for comparison, both steels were evaluated at room temperature too, in the environment that contains more concentration of sulfhidric acid.

Both steels were highly resistant to cracking, even under the most aggressive conditions (room temperature, and highest level of stress intensity) and environments. However, under the worst scenario, steel X52E has the more susceptibility for crack propagation, finding differences of two orders of magnitude in its crack velocity in relation with steel X52T. This behavior found an explanation in the interaction of the different steels microstructures with the environment.

Inclusions were not a determinant factor in order to develop and propagate cracks in these steels, owing to its roundness shape and its low density. However, exists isolated evidence of nucleation of very short cracks, initiated in MnS inclusions.

In all environments and tests conditions steel X52E was the most susceptible to cracking, this behavior was related to two microstructural features founded in its microstructure: 1) Its major dislocation density provide more sites of hydrogen trapping sites; this made it more susceptible to cracking, 2) The less homogeneous precipitate distribution, with respect to steel X52T, increase hydrogen trapping sites in front of the crack tip, and as a result, the hydrogen cracking effects became more effective. Steel X52T also has hydrogen trapping sites owing to precipitates and dislocations, but the best distribution of the formers and the less density of the latest, reduces hydrogen accumulation in crack tip zones, improving its cracking resistance. The crack propagation in steel X52T is related to dissolution mechanisms, however, the contribution of hydrogen to cracking is not discarded.

As mentioned above steel X52E has more susceptibility to cracking, but in all environments at 50 °C the crack velocities with respect to steel X52T, tend to be similar, with respect to this behavior hydrogen permeability results indicates that at 50 °C, hydrogen trapping is similar in both steels reducing its effects, while at room temperature hydrogen trapping increases, being much more accentuated for steel X52E. In addition the crack tip morphologies observed at 50 °C in both steels shows that the principal cracking mechanism was anodic dissolution.

# CAPÍTULO 1

## Introducción

La producción de petróleo y gas, su transmisión, refinamiento, y uso posterior como combustible y materia prima para la industria química constituyen procesos muy complejos. En estos procesos se encuentran varios problemas, siendo la falla de los componentes estructurales uno de los más importantes **(1)**.

Las instalaciones para la producción de petróleo y gas consisten de pozos e instalaciones de campo para separar el flujo de los pozos en tres corrientes: gas natural, hidrocarburos líquidos (petróleo crudo o condensados de hidrocarburos), y agua de formación. La corriente de hidrocarburos líquidos es tratada para remover el agua de formación antes de ser conducida a la refinería. Esta agua puede variar en composición desde agua condensada, hasta contener salmueras con diferentes sales solubles, principalmente cloruros, en concentraciones tan altas como del 25%. La corriente de agua de formación es tratada antes de desecharla. La corriente de gas puede ser tratada posteriormente en una planta de gas para separar las fracciones de hidrocarburos y quitar gases ácidos ( $H_2S$  y  $CO_2$ ). Si los pozos producen cantidades significativas de  $H_2S$ , una planta de azufre convierte el  $H_2S$  en azufre. Si los pozos producen muy altas concentraciones de  $CO_2$ , el  $CO_2$  separado puede ser deshidratado, y entubado a los campos de petróleo para ser utilizado en operaciones de recuperación forzada. En los sistemas de recuperación forzada de petróleo, varios gases o líquidos son inyectados por medio de pozos de inyección.

La selección de los métodos para el control de la corrosión depende en parte sobre cual de los fluidos producidos son dulces o amargos. "Amargo" se define como la presencia de compuestos de azufre sobre una concentración arbitraria, y "dulce" se define como la ausencia de estos compuestos, esencialmente el  $H_2S$ . Para el petróleo crudo, la definición de amargo se relaciona a la refinación del petróleo y de los materiales especiales y procesos requeridos para refinar el

petróleo crudo. La definición más común para gas amargo es la utilizada en la selección de materiales para uso en campos petrolíferos. La Norma NACE MR0175 para la Resistencia de Materiales Metálicos al Agrietamiento bajo Esfuerzo por Sulfuros para equipo de campos petrolíferos (Standard for Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment) define al gas amargo como el gas con una presión parcial de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) mayor a 0.05 psi (0.34 kPa). Los sistemas amargos con muchas fases (gas, petróleo crudo, agua) se tratan separadamente en la.

Los pozos de gas pueden producir hidrocarburos líquidos que se pueden formar por condensación, en tanto que la presión y la temperatura de la corriente del gas sean disminuidas. Los pozos de petróleo generalmente producen gas aparte del petróleo crudo. Los pozos de petróleo pueden fluir espontáneamente o hacerlos que fluyan por medios artificiales. Los pozos artificiales utilizan bombas, bombas sumergibles, o levantamiento por gas. Los pozos de inyección son utilizados en operaciones de recuperación forzada o para el retiro del agua de formación. En la recuperación forzada, los fluidos que se inyectan pueden ser vapor, aire, agua (comúnmente agua de formación tratada), bióxido de carbono, o soluciones de polímeros.

El principal elemento corrosivo en los pozos de gas y petróleo es el bióxido de carbono en combinación con fases de condensados o agua de formación. Los cloruros presentes en el agua producida pueden tener un efecto de incremento en la corrosión. La presencia del sulfuro de hidrógeno tiene un efecto de inhibición sobre las reacciones de corrosión del bióxido de carbono, pero introduce la posibilidad de efectos dañinos tales como el Agrietamiento bajo Esfuerzo por Sulfuros (en inglés: Sulfide Stress Cracking (SSC)). La temperatura, la cual es un factor principal en la corrosividad de los fluidos producidos, puede variar de 25 °C en pozos poco profundos hasta por arriba de 250 °C en pozos profundos. El oxígeno generalmente no es un factor para la corrosión ya que los fluidos producidos son normalmente anaeróbicos. En pozos de petróleo, la fase de

petróleo crudo casi siempre provee de una protección contra la corrosión al formar una película que repele el agua en la superficie del metal, particularmente en aquellos pozos con una relación petróleo/agua grande.

En general, los aceros al carbono y de baja aleación son utilizados para tubos para pozos, y conducción de hidrocarburos. Estos están especificados en normas API. Los valores máximos de resistencia a la cedencia y dureza están especificados para aquellos grados comúnmente utilizados en servicio amargo por la norma API 5L. El uso de Aleaciones Resistentes a la Corrosión (Corrosion Resistance Alloys (CRAs)) en la mayoría de los pozos esta limitado a equipo especial en la entrada y conducción de los pozos. Sin embargo, se está haciendo más común el uso de CRAs para tubos y equipo en pozos en donde los medios corrosivos no permiten la aplicación de inhibidores como resultado de altas temperaturas u otros factores.

En pozos de recuperación forzada, las propiedades corrosivas de los fluidos producidos pueden diferir considerablemente de aquellos encontrados en la fase de producción primaria del pozo, y por lo tanto requiere una evaluación adicional de la corrosión antes de seleccionar las medidas para la prevención de esta. Por ejemplo, los fluidos producidos pueden cambiar de dulces a amargos mediante el incremento del contenido de  $H_2S$  comparándolos con los de la producción primaria, y por lo tanto se requiere de materiales recomendados en la norma NACE MR0175. La presencia de  $H_2S$  muchas veces resulta de la acción de bacterias sulfato-reductoras y se necesita entonces de un tratamiento con biocidas.

La cantidad de ductos que están en uso en nuestro país forman una red de aproximadamente 54 mil kilómetros, además de dos mil kilómetros localizados en zonas submarinas. Por esta red se transporta petróleo crudo, gas natural, gas amargo, gas dulce, gasolinas, diesel y otros productos refinados a lugares donde son necesarios (2). Cerca de la mitad de los ductos tienen más de 30 años de

operación, y, a pesar del constante mantenimiento, ocurren problemas provocados por la corrosión y fallas del material. Al ser estos el medio principal para el traslado de hidrocarburos, los hace tener una gran importancia y hace evidente que todos los esfuerzos encaminados a prevenir su deterioro; tiene ventajas tecnológicas y económicas **(3,4,5)**.

Los costos por pérdida de tiempo, reparación y cambio de materiales deteriorados en ductos y equipos de extracción son muy altos, si no son controlados pueden llegar a ser causantes de diversos accidentes y daños catastróficos al medio ambiente. Uno de los daños más frecuentes en los ductos es la falla por agrietamiento. El conocimiento y determinación del origen y mecanismo o mecanismos de esta falla es de gran interés, ya que impone un reto a diversas disciplinas como la electroquímica aplicada a la corrosión, la metalurgia y la mecánica de la fractura, para generar y expandir el conocimiento de este fenómeno; que contribuya a incrementar la integridad de los ductos existentes. Dando pautas para evitar su recurrencia, así como, evaluar materiales y aleaciones alternas para la construcción de nuevos ductos de distribución y transporte, con mejor resistencia a la corrosión y superiores propiedades mecánicas. Es conocido en la industria petrolera **(5,6)** que el agrietamiento no sólo en ductos, sino también en máquinas de perforación de pozos y equipo como tanques de almacenamiento y válvulas, entre otros; se induce por diversos medios corrosivos que pueden contener especies químicas agresivas. Así como, microorganismos y sales **(2)**.

Estos medios se encuentran en los fluidos que son transportados en los ductos de la Industria Petrolera Nacional. Uno de estos medios, contienen importantes cantidades de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y condensados y se conoce como medio amargo, **(6,7)** el cual puede producir el fenómeno de SSC, una forma de fragilización por hidrógeno, el cual es un problema serio en la industria nacional del petróleo por su naturaleza inherente de hacer fallar catastróficamente embalajes, ductos, y equipos donde se manejan altas presiones de operación. La práctica común para

el control del SSC se hace mediante la inspección cuidadosa y el control de calidad de ductos y equipos en pozos amargos. Los materiales aceptables para servicio en medios amargos están definidos en la norma NACE MR0175.

Un factor adicional de control, fuera del alcance de la MR0175 es la necesidad de seleccionar aceros resistentes al ampollamiento por hidrógeno y fenómenos de agrietamiento relacionados, i.e., agrietamiento inducido por hidrógeno (hydrogen induced cracking HIC siglas en inglés). El HIC es algunas veces llamado agrietamiento escalonado. El HIC difiere del SSC en dos grandes aspectos: 1) HIC se observa en aceros con menores resistencias, y 2) HIC se asocia con las inclusiones en el acero o con estructuras anómalas como la laminación a mitad de pared de tubo. La iniciación de la grieta resulta de la formación de hidrógeno molecular en las inclusiones y discontinuidades en los aceros y el crecimiento de grieta resulta de los esfuerzos residuales o aplicados en unión con los efectos de fragilización del hidrógeno. Estos fenómenos se han encontrado primordialmente en placa de acero utilizada para la construcción de recipientes o para la fabricación de tubería soldada. El mayor problema para esta industria ha sido en relación con la tubería soldada hecha de placa por laminación controlada. Casos de ruptura de tubería se han atribuido al HIC. La tubería sin costura es menos propensa a estos efectos, pero no debe considerarse inmune. El HIC debe ser prevenido por el control del fabricante del número, tamaño, y forma de las inclusiones, particularmente las inclusiones de sulfuro **(8)**.

Ahora bien la norma MR0175 cita como único factor metalúrgico importante para proponer un límite de uso un valor de resistencia del material limitada por su dureza 22 HRC y un valor de resistencia última a tensión (UTS) de 690 MPa. Sin embargo se han visto fallas en aceros en medios amargos por SSC con durezas dentro del límite especificado dando lugar a pensar que la microestructura así como defectos pre-existentes en el acero pueden jugar un papel muy importante en su respuesta al agrietamiento.

Por consiguiente es de interés para este trabajo de investigación, determinar las causas por las cuales este medio induce agrietamiento en ductos, conformados por dos tipos de aceros microaleados grado API X52 mencionados en la norma NACE MR0175, que son utilizados en el transporte de gas amargo en México.

### **Objetivo**

Entender el comportamiento de una grieta o defecto existente, en condiciones específicas de temperatura, presión y composición de condensados aunado a una microestructura y esfuerzo aplicado es de vital importancia para poder predecir si un material es susceptible a agrietarse. Por lo que se plantea como objetivo: Identificar los factores que influyen en el agrietamiento de los ductos para transmisión de hidrocarburos; así como los mecanismos de agrietamiento operantes, aplicando de manera central, conceptos elástico-lineales de mecánica de la fractura en sistemas presurizados que simulen condiciones de servicio en ductos instalados en México.

## Referencias

1. James E. Donham, Consultant. Corrosion in Petroleum Production Operations. Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13. Corrosion ASM International Metals Park Ohio 1987, p. 1232.
2. La investigación en el IMP, Publicaciones IMP 1999 p. 107
3. C.G. Siegfried, Ebasco Services Inc. Corrosion in Pipelines. Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13. Corrosion ASM International Metals Park Ohio 1987, p. 1288.
4. Reza Javaherdashii, How Corrosion affects industry and life. Anti-Corrosion Methods and Materials Volume 47 No.1 2000 p.31.
5. B.O. Onyekpe and L.P. Dania. Flowline corrosion problems: a case study of Shell Petroleum Development Company, Nigeria. Anti-Corrosion Methods and Materials Volume 46 No.3 1999 p.205.
6. R.S. Treseder. Oil Industry Experience with Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking. H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers. Tuttle, R.N. and Kane, R.D., Eds. NACE, Houston, TX, 1981.
7. Jeffery A. Colwell, Battelle Columbus Laboratories. Failures in Sour Gas Environments Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13. Corrosion ASM International Metals Park Ohio 1987, p. 298.
8. Van Gelder, K., Simon Thomas, M. J. J., and Kroese, C. J., *Corrosion*, Vol. 42, No. 1, January 1986, p. 36.

## CAPITULO 2

### Fenómeno de Agrietamiento Inducido por el Medio

#### 2.1 GENERALIDADES.

##### 2.1.1 Agrietamiento Inducido por el Medio

Generalmente se acepta que existen 4 formas generales de corrosión, que producen agrietamiento en metales y sus aleaciones como resultado de su exposición a un medio agresivo, en conjunción de factores mecánicos como por ejemplo, el estado de esfuerzos al que se encuentra sometido un metal o aleación estructural (1-7). Estos procesos se clasifican en (8-11):

- 1) Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (Stress Corrosion Cracking (SCC)),
- 2) Daño por hidrógeno,
- 3) Agrietamiento asistido por metales líquidos y sólidos, y
- 4) Corrosión-Fatiga.

El conocimiento profundo de estos fenómenos es de suma importancia, porque da la pauta para comprender como prevenir la falla de los materiales, en la presencia de medios corrosivos y por lo tanto salvar vidas y ahorrar dinero. Este conocimiento, también resulta una herramienta invaluable para el ingeniero de diseño en la difícil tarea de elegir materiales, para prevenir fracturas inducidas por el medio. Es necesario recalcar que estos procesos de agrietamiento, son las principales causas por las cuales los materiales sometidos a cargas pueden fallar.

De las cuatro formas de corrosión anteriores el de mayor interés para el estudio del agrietamiento en ductos para el transporte de hidrocarburos es el de SCC (12,13), y es de notarse que este fenómeno muestra muchas similitudes con las 3 formas de corrosión restantes. La investigación en este campo, ha producido un enorme caudal de conocimientos nuevos en años recientes, pero este no nos ha

llevado al punto donde se pueda decir que el problema este resuelto o por lo menos controlado. El SCC se define como un proceso, que causa falla en materiales utilizados en ingeniería al generar y propagar grietas en estos, pudiendo dar como consecuencia su falla **(11,12,14)**. Generalmente, se manifiesta en aleaciones (aceros, aleaciones de: níquel, cobre, aluminio, titanio, magnesio, circonio, etc.), pero también se puede presentar en metales puros. Este proceso se genera por la presencia simultánea e interacción sinérgica de tres factores **(12,14-16)**:

1. **Concentración de Esfuerzos.** Siendo estos de tensión ya sea aplicados (condiciones de servicio), o residuales concentrados en defectos presentes en los materiales tales como: grietas, inclusiones, precipitados, etc.
2. **Medios Corrosivos.** Son generalmente soluciones acuosas conteniendo: sulfuros, cloruros, nitratos, hidróxidos, amoníaco, carbonatos, líquidos orgánicos, combinaciones de estos, vapor y óxidos en forma de gas como el CO<sub>2</sub>.
3. **Un Material Susceptible.** A ser disuelto por el medio corrosivo (reacciones de corrosión anódicas), y/o absorba sustancias existentes o producidas en este por reacciones de corrosión catódicas que lo vuelvan frágil, o lo debiliten.

Al eliminar uno de estos factores se eliminara o reducirá la susceptibilidad de un material a este proceso. Esto se puede observar al analizar que el SCC, no se produce como el resultado de la sola acción de la concentración de esfuerzos en defectos de superficie, los cuales son cuantificados por el factor de intensidad de esfuerzos K (variable deducida de una análisis de mecánica de la fractura), porque aunque ocurre esta concentración de esfuerzos; es muy difícil que se alcance el valor crítico de K conocido como K<sub>C</sub>, necesario para que ocurra fractura mecánica en el material no se alcanza en un medio no corrosivo o inerte. Esto quiere decir que al existir primero corrosión y luego el efecto de un esfuerzo o viceversa no dará como resultado la propagación de grieta, mientras que la exposición a un

medio corrosivo combinado con la acción simultánea de un esfuerzo o concentración de este causará una propagación subcrítica de grieta dependiente del tiempo **(15,16)**. El término sinergia se emplea en la descripción de este fenómeno, porque la interacción simultánea entre fuerzas mecánicas y químicas resultan en la propagación de grieta, mientras que ninguno de estos factores actuando independientemente o alternadamente tendrá el mismo efecto. El esfuerzo que se requiere para producir SCC, usualmente está por debajo del esfuerzo de cedencia del material y es esencialmente de tensión. El esfuerzo se puede aplicar externamente, pero los esfuerzos residuales también pueden causar SCC.

Los medios que generan el SCC son de naturaleza acuosa pudiendo ser capas condensadas de humedad o soluciones acuosas masivas. Típicamente, la causa del SCC en una aleación es el resultado de la presencia de especies químicas específicas en el medio; ya que un medio que causa SCC en una aleación no lo causará en otra aleación. Al cambiar la temperatura, el grado de aireación, y o la concentración de especies iónicas, se puede cambiar un medio no corrosivo en uno que pueda causar falla por SCC. También, puede suceder que una aleación sea inmune a determinado medio, al tener un tratamiento térmico y ser susceptible al aplicársele otro tratamiento térmico. Como resultado todas las posibles combinaciones de medios con aleaciones susceptibles al SCC, se expanden continuamente, y las posibilidades son virtualmente infinitas. Una lista de las combinaciones medio - aleación en donde se observa SCC más comúnmente, se presenta en la **Tabla 2.1 (12)**.

<b>Tabla 2.1. Sistemas aleación-medio que exhiben SCC.</b>	
<b>Aleación</b>	<b>Medio</b>
Acero al Carbono	Nitruros a alta temperatura, hidróxidos, y soluciones de carbonato/bicarbonato
Aceros de alta resistencia	Electrolitos acuosos, particularmente si contienen H <sub>2</sub> S
Aceros inoxidables austeníticos	Soluciones concentradas de cloruros a alta temperatura. Vapor contaminado con cloruros.
Aleaciones con alto contenido de níquel	Vapor de alta pureza
Bronce- $\alpha$	Soluciones con amoníaco
Aleaciones de aluminio	Soluciones acuosas de Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> y I <sup>-</sup> .
Aleaciones de Titanio	Soluciones acuosas de Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> y I <sup>-</sup> , líquidos orgánicos, N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
Aleaciones de Magnesio	Soluciones Acuosas de Cl <sup>-</sup> .
Aleaciones de Zirconio	Soluciones Acuosas de Cl <sup>-</sup> . Líquidos orgánicos. I <sub>2</sub> a 350 °C(660°F).

Las fallas debidas al SCC, se producen frecuentemente en medios químicos a niveles de esfuerzos en tensión, muy por debajo de la resistencia a la cedencia del material afectado; y usualmente tienen la forma de grietas muy pequeñas (pudiendo ser del orden de micras), que penetran profundamente al material con ninguna o poca evidencia de corrosión en la superficie donde se originan. Por esta razón, durante una inspección no se observa evidencia macroscópica o falla evidente a simple vista.

Para poder estudiar e interpretar este proceso, se tienen que tener claramente definidos los tipos de esfuerzos involucrados, la clasificación y caracterización del material afectado, y la naturaleza del medio que causa este tipo de falla. Además, se deben considerar y/o monitorear las interacciones que resultan al involucrar estos factores, teniendo en cuenta que la combinación de estos es o puede ser única. Concluyendo, que el mecanismo que gobierna este tipo de falla es muy específico y fuertemente dependiente de la naturaleza y características de los factores antes mencionados, no pudiendo existir un mecanismo o teoría general

capaz de generalizar este fenómeno por completo (14-16). Debido a las múltiples combinaciones de aleaciones y medios que producen el SCC, este fenómeno se manifiesta de varias formas y estas usualmente se nombran después de los medios que las causan (17). Por ejemplo, los términos agrietamiento por cloruros y agrietamiento cáustico usualmente se utilizan para describir al SCC para ambientes que contienen cloruros y sosa, respectivamente. El término fragilización por hidrógeno, se usa para describir el agrietamiento en ambientes en los cuales el proceso de agrietamiento se facilita por la entrada o propagación de hidrógeno al metal. El término agrietamiento por sulfuros, usualmente denota fragilización por hidrógeno, la presencia de iones de sulfuro inhiben la recombinación del ión hidrógeno, promoviendo la entrada de este en el metal.

Las grietas se inician y se propagan a una baja velocidad por ejemplo  $10^{-6}$  m/s, hasta que el esfuerzo excede la resistencia a la fractura de los ligamentos que quedan sin romperse en el material. La secuencia de eventos involucrados en el proceso de agrietamiento, generalmente, se divide en tres pasos arbitrariamente establecidos (18):

1. Iniciación de la grieta
2. Propagación de la grieta en estado estable
3. Propagación de grieta catastrófica o falla final

Para ubicar este proceso en perspectiva y así dar una explicación a los pasos involucrados, se describe el proceso observado en muestras de laboratorio preagrietadas sometidas a un medio corrosivo. En este tipo de probetas se genera una gráfica de velocidad de agrietamiento  $da/dt$  como una función de la magnitud del intensificador de esfuerzos en la punta de la grieta (19); caracterizado por  $K$  conocido como factor de intensidad de esfuerzo, para la geometría de grieta y carga específica utilizadas en la prueba como se muestra en la **Figura 2.1**.

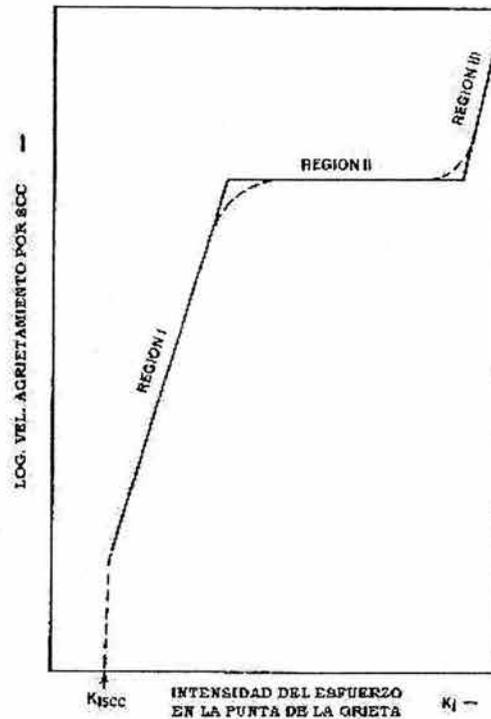


Figura 2.1. Gráfica  $da/dt$  vs.  $K$ .

Se visualizan 3 regiones en la gráfica identificadas de acuerdo al incremento en el factor de intensidad de esfuerzo, relacionados a los pasos de propagación de grieta antes mencionados que se identifican en la gráfica como I, II y III (12,18). No se observa propagación de grieta, por debajo del esfuerzo umbral dado por  $K_{I\text{SCC}}$ . Este esfuerzo umbral, involucra las condiciones metalúrgicas del material evaluado; así como, las condiciones del medio corrosivo y corresponde al nivel de esfuerzo mínimo requerido para que ocurra un sinergismo entre el esfuerzo y el medio. En la región I se observan valores bajos de  $K$ , en esta región la velocidad de propagación de grieta se incrementa rápidamente al irse incrementando el valor de  $K$ . En la región II se encuentran valores de  $K$  intermedios, aquí la velocidad de propagación de grieta se vuelve casi constante y virtualmente independiente de  $K$ . Esta zona se caracteriza por la interacción medio-aleación, en donde la velocidad de agrietamiento esta gobernada por procesos tales como; el transporte de especies existentes en el medio hacia la punta de la grieta. En la región III se vuelve a incrementar la velocidad de agrietamiento, conforme  $K$  se acerca a su

valor crítico para provocar la fractura del material en ausencia del medio dado por  $K_{Ic}$  (20).

Para que la grieta pueda propagarse, se necesita que ocurran ciertos eventos en secuencia (12,16). Estos se pueden resumir en procesos de transporte de masa y secuencias de reacciones químicas. La **Figura 2.2**, muestra un escenario de punta de grieta, en donde esta se propaga como resultado de los siguientes eventos que ocurren cerca y dentro de la grieta:

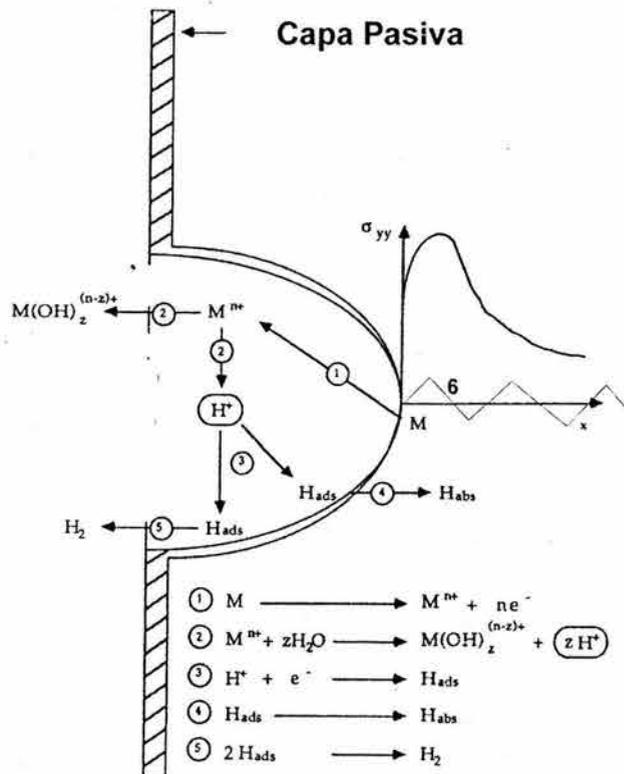


Figura 2.2. Esquema de los procesos en la punta de la grieta

1. Transporte de masa desde y hacia lo largo y en la punta de la grieta
2. Reacciones en la solución cerca de la grieta
3. Adsorción en la superficie o cerca de la punta de grieta
4. Difusión en la superficie, reacciones en la superficie, y difusión masiva a la zona plástica enfrente del avance de la grieta
5. Formación de especies catódicas
6. Velocidad de ruptura de enlaces interatómicos

### 2.1.2 Mecanismos Propuestos para el SCC

Se han desarrollado teorías para explicar en detalle los mecanismos que involucran la interacción sinérgica de la corrosión bajo esfuerzo en la punta de una grieta. Dos de las teorías propuestas más aceptadas tienen sus fundamentos en dos categorías básicas de mecanismos (16):

- **Mecanismos anódicos: Teoría Electroquímica, y**
- **Mecanismos catódicos: Teoría del Esfuerzo - Adsorción.**

Cuando existe corrosión en un metal o aleación, tienen lugar reacciones electroquímicas conocidas como anódicas y catódicas; y el fenómeno que resulta en la generación y propagación de grietas, debe asociarse a una de estas reacciones de corrosión. El mecanismo anódico más obvio, es el de la simple disolución y pérdida de material en la punta de la grieta (21-23). El mecanismo catódico más obvio, es la generación o liberación de hidrógeno con la consecuente, adsorción, difusión, y fragilización que genera (24). Cada uno de estos mecanismos intentan explicar: las velocidades de propagación de grietas, la evidencia obtenida a partir del análisis de superficies de fractura, y el proceso de nucleación o iniciación de grietas.

Estos mecanismos asumen, que el rompimiento o separación de los enlaces interatómicos tienen lugar en la punta de la grieta por una de las siguientes acciones (25-34):

1. Solubilidad química y disolución: La grieta avanza por disolución preferencial en la punta de la grieta.
2. Fractura mecánica ya sea dúctil o frágil: Se asume que la concentración del esfuerzo en picaduras, zonas corroidas o fragilizadas, se aumenta hasta el punto en el que puede existir una fractura frágil, pudiendo contener zonas con deformación plástica localizada.

La fractura mecánica incluye un proceso de fractura normal o perpendicular al esfuerzo aplicado, que se asume se ve estimulada o inducida por una de las siguientes interacciones entre el material y el medio corrosivo:

- Absorción de especies presentes en el medio.
- Reacciones de superficie.
- Reacciones en el metal situado enfrente de la punta de la grieta.
- Películas protectoras en la superficie.

Todos los mecanismos propuestos contienen una o más de estas interacciones, como una etapa esencial en el proceso del SCC. Un mecanismo difiere de otro específicamente, en la interacción que se asume sea la responsable de la propagación de la grieta y la manera en como las reacciones del medio se combinan para generar el proceso de fractura.

### **Teoría Electroquímica (35-42).**

La teoría electroquímica, establece que se forman celdas galvánicas entre regiones o características microestructurales del material expuesto al medio, por ejemplo, en límites de grano y fases heterogéneas; por lo que se establecen trayectorias anódicas de corrosión, dando como resultado la generación de una grieta. Más aún, el material forma una película protectora en la punta de la grieta, pero al estar presente un esfuerzo de tensión sostenido, esta película se rompe causando la exposición de material fresco al medio, generando que este se corra nuevamente al actuar como ánodo repitiendo el proceso. Esto da como resultado la propagación del SCC. Validando esta teoría, existen mediciones de potencial en los límites de grano para diferentes materiales que al ser medido, resulta negativo (activo) con respecto al potencial dentro de los granos. Adicionalmente, la polarización catódica detendrá el agrietamiento. Esta teoría se ha extendido para metales que no forman precipitados intermetálicos, pero en los cuales sus cambios de fase o segregación de elementos aleantes o impurezas, se llevan

acabo durante la deformación plástica del metal en la punta de la grieta; dando como resultado un gradiente de composición que genera celdas galvánicas.

### **Teoría de Esfuerzo – Absorción (43-50).**

De acuerdo con esta teoría, el SCC se guía por el debilitamiento de los enlaces que mantienen unidos a los átomos que están en la superficie del metal; a través de la absorción de sustancias dañinas que existen o se generan en el medio corrosivo. Debido a que la absorción química es específica, estas sustancias dañinas también son específicas. Se dice que la energía de superficie en el metal, se reduce por el efecto de estas; incrementando la posibilidad de que el metal forme una grieta bajo el efecto de un esfuerzo aplicado o residual en tensión. La absorción de cualquier sustancia que reduzca la energía de superficie en el metal favorecerá la formación de grietas.

Se necesita únicamente la absorción de una pequeña cantidad de estas sustancias, para reducir significativamente las fuerzas de cohesión entre los enlaces de los átomos en la superficie del metal. La única clase de estas sustancias que son presumiblemente efectivas, son aquellas capaces de disminuir las fuerzas atractivas entre los átomos del metal.

### **2.1.3 Enfoque del Fenómeno de SCC**

De entre la amplia gama de posibilidades de fallas asistidas por el medio; el SCC representa uno de los fenómenos más complejos a partir de los sinergismos entre parámetros físico-metalúrgicos, electroquímicos y mecánicos de la enorme cantidad de materiales-medios susceptibles a agrietarse; sugieren que es improbable que exista una teoría general que reúna todas las formas posibles de agrietamiento susceptibles a medios corrosivos. Este fenómeno se puede comprender mejor desde el punto de vista de 3 factores generales que lo controlan. Así las grietas se propagan por:

1. Procesos de disolución altamente localizada; factor medio corrosivo,

2. El material puede fragilizarse como consecuencia de una segregación o precipitación de fases secundarias factores metalúrgicos, y/o,
3. La falla se produce por factores mecánicos.

### **Factor Medio Corrosivo.**

Los efectos del medio corrosivo con relación al SCC, suelen visualizarse frecuentemente como una combinación medio-aleación, en donde se observa que ocurre el SCC, como en el caso del SCC intergranular del hierro y el níquel, que se presenta por una reacción entre el medio e impurezas segregadas a los límites de grano. Debido a que el SCC depende de la química y microquímica del medio, la microestructura del metal así como de factores como; el pH y potencial que controlan la interacción metal-medio, para describir completamente el fenómeno del SCC se deben abarcar los aspectos termodinámicos y cinéticos del agrietamiento **(12)**.

Pourbaix **(51)**, organizó la información de corrosión en términos de la influencia del medio, y demostró que los procesos importantes de corrosión, por medio de los cuales estableció la corrosión general y la pasividad, podían ser definidos mediante datos termodinámicos. Demostró que las variables que determinan la corrosión acuosa son: el potencial de corrosión y el pH. La consideración de que las reacciones de oxidación y reducción de las especies del medio, pueden simplificarse de la misma forma, también se le debe a él y recientemente por trabajos realizados por Staehle **(52)**. La gráfica de las regiones de corrosión para el hierro y las reacciones de oxidación y reducción para el agua se presentan en la **Figura 2.3 (53)**:

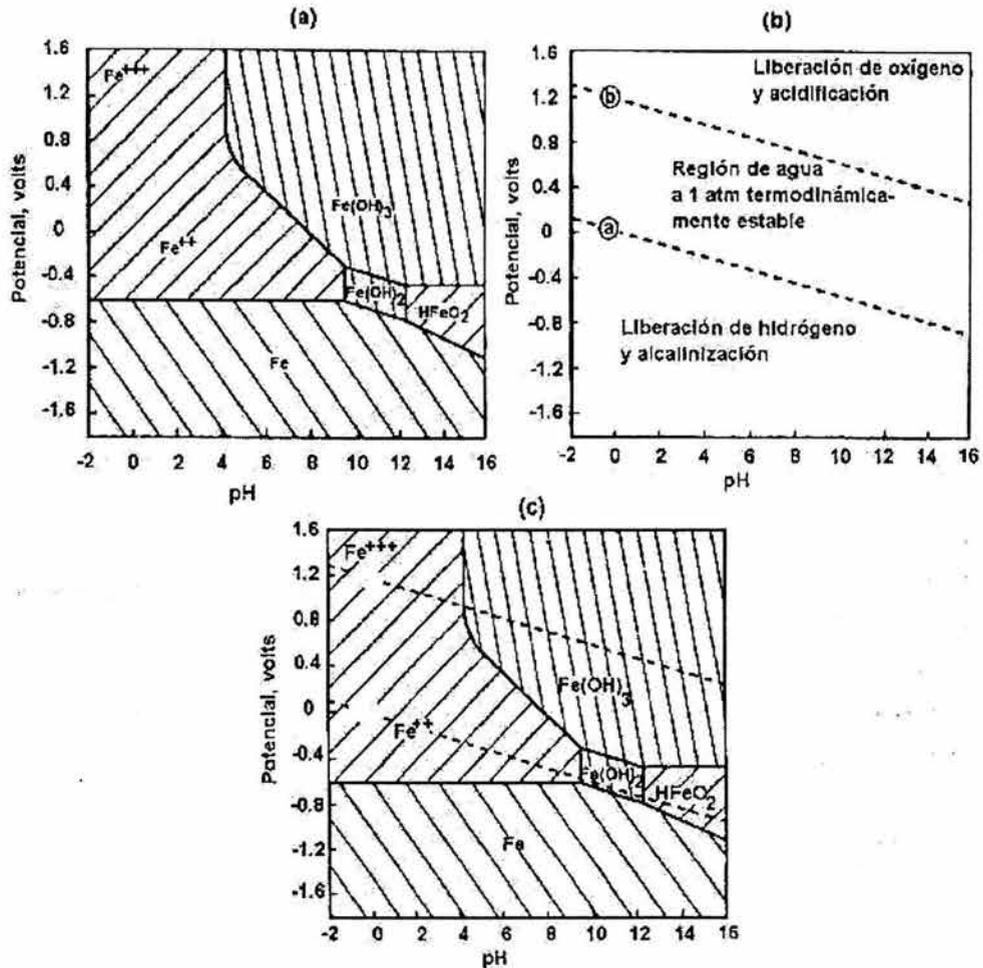


Figura 2.3. a) Diagrama pH-potencial del hierro, b) Diagrama pH-potencial del agua, c) Superposición de ambos diagramas

Las reacciones electroquímicas son dependientes del potencial y frecuentemente del pH, esta dependencia debe reflejarse en el proceso del SCC, sin embargo, los diagramas pH-potencial no proporcionan una descripción precisa del agrietamiento. Esto se debe a que los potenciales y el pH dentro de una grieta son diferentes a la de los medios en una superficie abierta, además de que cambios debidos a la cinética de corrosión; normalmente no se observan en este tipo de diagramas los cuales siempre establecen condiciones de equilibrio (54). Uno de los primeros intentos de superponer datos cinéticos sobre un diagrama de pH-potencial fue hecho por Pourbaix (55); donde presentaba las condiciones para la picadura del hierro como una función del potencial y pH.

El conocimiento de las condiciones termodinámicas nos ayudará a determinar cuando y en que condiciones se puede presentar el agrietamiento: la cinética nos proporciona información acerca de la velocidad a la que se propaga la grieta (56,57). Adicionalmente, se pueden saber desde el punto de vista termodinámico, las condiciones favorables para inducir una grieta mediante mecanismos de corrosión anódica; en donde, la propagación de la grieta depende directa o indirectamente de la oxidación de los átomos del metal en la punta y su disolución en el electrolito. Las condiciones de una propagación de grieta asistida por el hidrógeno o por mecanismos catódicos, en donde la propagación se da como resultado de la reducción de iones hidrógeno en la punta de la grieta. Para que exista un SCC asistido por procesos anódicos, la disolución u oxidación del metal debe ser posible termodinámicamente, a la vez que una película protectora debe ser termodinámicamente estable. Si un proceso de agrietamiento frágil se inicia y se controla por disolución anódica, la velocidad de crecimiento de grieta será cero si la densidad de corriente anódica es cero; pero se incrementará conforme se incremente la densidad de corriente.

Al necesitarse termodinámicamente que se forme simultáneamente una película protectora y la oxidación del metal, lleva a la identificación de potenciales críticos para la presencia o ausencia de SCC.

Un ejemplo para mostrar los potenciales críticos antes mencionados se muestra en la **Figura 2.4**.

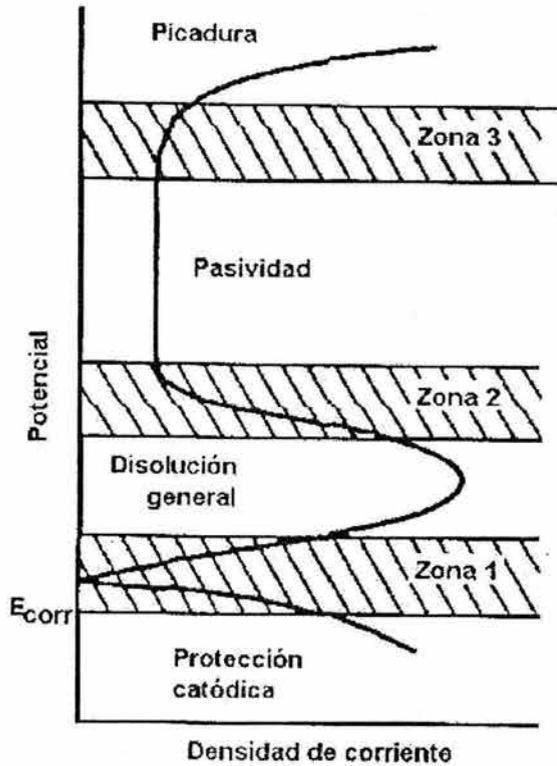


Figura 2.4. Diagrama potencial-densidad de corriente

El diagrama de densidad de corriente contra potencial mostrado en la Figura 4, fue presentado por Staehle (58,59). Este diagrama representa el comportamiento de un acero inoxidable en una solución de cloruro de magnesio hirviendo. En las zonas 1 y 2 se espera que ocurra un SCC transgranular. En la zona 1, el material está en transición de un proceso de corrosión a un proceso de formación de película protectora, de tal forma que mientras se está formando esta película, simultáneamente se está disolviendo la zona del material no protegida por la película, generando una grieta. Una condición similar existe en la zona 2, añadiendo el factor de que los potenciales encontrados en esta zona están por arriba del potencial de picadura, de manera que las grietas se pueden generar por picadura. Parkins (60,61), también observó que el proceso de SCC ocurría en la interfase de disolución general y la zona de pasivación.

La cinética de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, depende también, del potencial, pH, concentración de oxígeno, temperatura, y de la química en la punta

de la grieta. Siendo estas condiciones específicas para cada combinación aleación-medio. Para el caso de crecimiento de grieta mediante disolución anódica, el avance total de la grieta está en función de la transferencia de carga total en la punta de la grieta, mientras que la velocidad de agrietamiento es función de la densidad de corriente en la punta de la grieta. En una grieta que crece mediante fractura mecánica, el avance total de la grieta excede la transferencia de carga total en la punta de la grieta, pero la velocidad de agrietamiento seguirá controlándose por la densidad de corriente en la punta de la grieta. La velocidad de agrietamiento por disolución anódica puede describirse mediante la siguiente relación (Ley de Faraday) **(62)**:

$$\frac{da}{dt} = \frac{i_a M}{zF\rho} \quad (2.1)$$

En donde  $i_a$ , es la densidad de corriente anódica de una superficie abierta,  $M$  es el peso atómico,  $z$  es la valencia,  $F$  es la constante de Faraday, y  $\rho$  es la densidad del material. Se ha demostrado **(62,63)**, que esta relación es aplicable a una gran variedad de materiales. Este modelo depende de que la punta de la grieta esté expuesta al medio, o sea que no se forme una película en esta región lo cual puede resultar por una de las siguientes razones o varias a la vez: que exista una diferencia entre las condiciones electroquímicas en la punta de la grieta con respecto a otras zonas de la grieta, una diferencia en la química local del material en la punta de la grieta (segregación en las fronteras de grano), que provoque que esta sea más activa que el resto de la grieta, o una deformación en la punta de la grieta capaz de romper continuamente una película protectora. En general, la velocidad de agrietamiento depende del proceso y la velocidad con la cual se forma y se rompe esta película en la punta de la grieta. Este proceso se ha descrito por mecanismos tales como deslizamiento disolución y rompimiento de película pasiva **(64-67)**. Otros factores que pueden limitar la velocidad de propagación de grieta son: la velocidad de difusión de especies dentro y fuera de la punta de la grieta, desviación de la punta de la grieta del campo principal de

esfuerzos, así como cambios microestructurales y químicos del material en la punta.

En el agrietamiento que involucra una fractura mecánica, las velocidades de propagación de grieta excederán a las velocidades descritas sólo por disolución anódica por un factor hasta de 100. Existen diversos mecanismos que describen este proceso (68-71). En general, se involucra la formación de un producto de corrosión en la punta de la grieta; por medio del cual se inicia y propaga un agrietamiento por clivaje aún cuando el material sea dúctil. Este proceso puede producir longitudes de grieta, que excedan a las predichas por el proceso de transferencia de carga-oxidación del metal; pero, continuará dependiendo de la velocidad de corrosión en la punta de la grieta, debido a que la velocidad con que se forma este producto de corrosión depende de la velocidad de corrosión. Se han hecho primeras aproximaciones y propuestas para este proceso (72-76), sin embargo estas se consideran especulativas, debido a que las condiciones electroquímicas que controlan los procesos de agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo frágiles, no han sido plenamente identificadas. El punto de discusión en estos casos se ha enfocado en decir, cuando se puede describir el agrietamiento completamente por disolución anódica y cuando se involucran procesos de agrietamiento por fractura mecánica; dando paso a la incertidumbre de que exista una transición entre procesos anódicos y mecánicos causantes del agrietamiento.

### **Factores Metalúrgicos**

Las diferentes composiciones químicas de las aleaciones pueden afectar la estabilidad de las películas protectoras, así como, la distribución de fases en la aleación, aún los elementos en menor porcentaje en peso pueden provocar cambios localizados en elementos que forman películas pasivas; como el carbono, que en los aceros inoxidables al formar precipitados de carburo de cromo en los límites de grano provoca sensibilización del acero (77-82). Parkins (83), ha propuesto que un mínimo de carbono de 0.025% en peso, es necesario para producir agrietamiento en donde el crecimiento de las grietas ocurre a lo largo de

las fronteras de grano de ferrita, de acuerdo al mecanismo deslizamiento-disolución **(84)**. La segregación de impurezas a los límites de grano, causa diferencias en las velocidades de corrosión; un ejemplo de esto es la segregación del fósforo en las aleaciones base níquel. Las inclusiones pueden causar cambios químicos localizados en las puntas de las grietas, que llegan a interceptar estas inclusiones. Se sabe que los aceros de baja aleación Cr-Mo, son muy sensibles a la fragilización por hidrógeno o al SCC, relacionando estos modos de falla a la fragilización en las interfases de las inclusiones y la matriz de ferrita; particularmente las de sulfuro de manganeso **(85)**. En estudios de autoradiografías de tritio de alta resolución, se presenta evidencia de que las inclusiones de sulfuro de manganeso que contienen partículas de hierro, silicio y nitruro de titanio, son sitios en donde se atrapa preferentemente el hidrógeno **(86)**. Ciszewski et al. **(87)**, encontraron que en muchos casos, se forman microgrietas en inclusiones de óxidos o mezclas de estos. Las grietas no parecen desarrollarse en inclusiones de sulfuros. Esto sugiere que la decohesión de las interfases puede ser favorecida por acumulación de hidrógeno en estas inclusiones. La resistencia al SCC aumenta en aleaciones que tienen tamaños de grano pequeños. Si la dureza del material aumenta, ya sea por trabajado mecánico o por tratamiento térmico, se aumenta la susceptibilidad a la fragilización **(88)**.

El SCC intergranular puede ocurrir en aleaciones que sufran precipitación y/o segregación en las fronteras de grano. En los aceros inoxidable austeníticos y en las aleaciones base níquel, la precipitación de carburos causa empobrecimiento de cromo en las fronteras de grano, lo cual las vuelve zonas anódicas susceptibles a corroerse **(77,78)**. La segregación de impurezas como fósforo, azufre, carbono y silicio hacia las fronteras de grano, pueden causar agrietamiento por disolución anódica y probablemente por fractura mecánica **(79,80)**. Los aceros ferríticos, exhiben agrietamiento intergranular en medios calientes de nitratos y carbonatos, así como en medios que contienen sosa, este agrietamiento depende del potencial electroquímico; predominantemente en los potenciales de la zona de transición activa-pasiva. Identificándose a la segregación de carbono como la causa

principal, debido a que el carbono induce sitios de adsorción de nitratos; relacionando esto al mecanismo de crecimiento de grieta inducido por adsorción **(89)**. Otros estudios indican que la segregación del fósforo, ha sido relacionada con el SCC intergranular de las aleaciones de hierro en soluciones de nitratos y cáusticas **(90,91)**. Una complejidad de este fenómeno se da en los aceros ferríticos, ya que presentan tanto SCC intergranular como crecimiento sub-crítico de grieta inducido por hidrógeno. La temperatura y potenciales a los que se presentan estos modos de agrietamiento generalmente no son los mismos. El SCC intergranular tiende a dominar a temperaturas por arriba de 50°C, a potenciales en la zona de transición activa-pasiva. Los efectos del hidrógeno predominan por debajo de esta temperatura a potenciales más catódicos con valores de pH menores. Mediante otros estudios se observó, que el azufre es más efectivo que el fósforo para provocar agrietamiento intergranular en el hierro a potenciales catódicos **(92,93)**.

Un gran número de factores metalúrgicos afectan al SCC transgranular. La estructura cristalina, la anisotropía, el tamaño y forma de grano, densidad de dislocaciones, la resistencia a la cedencia, composición química y fases secundarias son algunos de estos. Los efectos de estos factores, se relacionan a la corrosión de las aleaciones mediante diagramas de potencial-pH y curvas de polarización. Los efectos de los elementos de aleación bajo condiciones de deformación plana, constituyen un factor decisivo para explicar el SCC transgranular.

Los elementos de aleación que afectan al deslizamiento plano, son un factor metalúrgico clave para el SCC transgranular. El deslizamiento plano ocurre en aleaciones que tienen fallas de apilamiento de baja energía, en aleaciones que contienen fases ordenadas, y aleaciones que contienen ordenamientos de largo y corto alcance. Los efectos del deslizamiento plano para el SCC transgranular, ha sido explicado por el mecanismo de deslizamiento-disolución **(94)**. Este mecanismo propone el rompimiento de la película protectora por medio de un

deslizamiento. En medios ricos en cloruros, se ha encontrado evidencia de que existe corrosión, preferentemente a lo largo de planos que contienen altas densidades de dislocaciones originadas por deslizamiento plano **(33)**, Varios procesos observados de crecimiento de grieta, se han tratado de explicar basándose en el modelo de corrosión localizada por deslizamiento plano. Por ejemplo, el control del avance de la grieta sólo por disolución anódica del plano de deslizamiento, la fractura frágil del producto de corrosión o película empañada a lo largo de la trayectoria de la corrosión localizada, y el proceso de formación de túneles; por medio del cual, la corrosión a lo largo del plano de deslizamiento se ramifica en túneles, acompañado de fractura mecánica de los ligamentos remanentes.

Este mecanismo tiene dificultad en explicar la morfología de las superficies de fractura vistas en el SCC transgranular, las cuales generalmente no se presentan en los planos de deslizamiento por clivaje. Por ejemplo para el bronce en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y el Al-5.5Zn-2.5Mg en salmuera, las fracturas principales se presentan en los planos (110), mientras que para el acero inoxidable austenítico en una solución de cloruro de magnesio a  $155^\circ\text{C}$ , la fractura se presenta en los planos (100). También existe evidencia que el avance de la grieta en bronce se presenta de manera discontinua **(75)**. Se han presentado varios mecanismos para explicar el desarrollo de grietas con clivaje, en aleaciones dúctiles cúbicas centradas en las caras, pero aún no se encontrado una correlación satisfactoria.

Un concepto que ha llamado la atención es el presentado por Newman et al. **(76)**, en el que el avance rápido de grieta que comienza en una película frágil en la punta, induce una fractura por clivaje del material dúctil enfrente de la punta de la grieta. Se ha sugerido que una capa dealeada actúa como un sitio de iniciación de grieta por clivaje, para el bronce, cobre-oro, y aleaciones hierro-cromo-níquel. En investigaciones más recientes, este concepto ha probado ser un factor metalúrgico en la descripción del SCC transgranular **(95-102,65)**.

## Factores Mecánicos

Los factores mecánicos intervienen de manera más general en el proceso del SCC, ya que casi siempre existe una o todas estas características sin importar la combinación medio-aleación: intensidad de esfuerzos y esfuerzo umbral, régimen de crecimiento de grieta independiente del esfuerzo, y una velocidad de crecimiento de grieta que depende de la velocidad de deformación del material.

Un parámetro extensivamente utilizado para describir el efecto del esfuerzo con relación a la iniciación y propagación de grieta para el SCC; es el factor de intensidad de esfuerzo elástico-lineal  $K$  en modo I, determinado por la mecánica de la fractura elástico-lineal **(19)**. Este, describe que la intensidad del esfuerzo aplicado esta en función del esfuerzo uniforme y la longitud de grieta. Para materiales de baja resistencia, que forman una zona plástica significativa enfrente de la punta de la grieta, se deben utilizar relaciones elasto-plásticas de mecánica de la fractura para poder determinar la intensidad del esfuerzo en la punta de la grieta.

Para que exista el SCC debe existir un factor de intensidad de esfuerzos, conocido como factor de intensidad de esfuerzo umbral  $K_{I_{SCC}}$  **(18)**. Existe un gran número de procesos físicos que pueden asociarse con el  $K_{I_{SCC}}$ , que incluyen mecanismos de deformación-fractura para el rompimiento de una película pasiva, un esfuerzo cortante resuelto crítico para un mecanismo de deslizamiento-disolución, un esfuerzo de fractura para un mecanismo de clivaje inducido por película, o una abertura crítica de la punta de la grieta para el transporte de especies a lo largo y hacia la punta de la grieta **(25-50)**. Una visión gráfica del efecto del esfuerzo con respecto a la velocidad de agrietamiento se da en la **Figura 2.1**.

El crecimiento de grieta mostrado en la región I, muestra un rápido incremento de la velocidad de agrietamiento con incrementos menores en la intensidad del esfuerzo, por ejemplo, existen cambios en la velocidad de agrietamiento de hasta 2 órdenes de magnitud relacionados con pequeños cambios en  $K$ . La explicación

de esto es; la velocidad de deformación en la zona plástica de la punta de la grieta, se incrementa rápidamente aún a bajos incrementos de  $K$ , sumado a que el transporte de las especies del medio hacia la punta de la grieta, se incrementa rápidamente conforme se va extendiendo la grieta. En la región II el rompimiento de película y la repasivación, son procesos que limitan la velocidad de agrietamiento, así como el potencial en la punta de la grieta, la velocidad de corrosión, y el pH. Se reportan cambios en la velocidad de agrietamiento con un factor de 5 en el SCC intergranular de una aleación níquel-fósforo en la región II **(103)**.

Para el SCC transgranular, el avance de la grieta ocurre principalmente por agrietamiento frágil, aunque la velocidad de agrietamiento sigue siendo factor de la velocidad de corrosión. Mediante pruebas efectuadas en aluminio en una solución con 3.5% NaCl, y de un acero inoxidable en  $MgCl_2$  hirviendo; se pudo observar que las velocidades de agrietamiento mayores, son debidas a la presencia de hidrógeno; ya que los efectos de este son más prominentes al existir cargas de tensión en el modo I **(104,105)**. Los mecanismos de agrietamiento inducido por hidrógeno; tales como la decohesión de la punta de la grieta **(106)** y plasticidad inducida **(107)**, se han desarrollado para explicar este tipo de agrietamiento. En menor medida, el mecanismo que relaciona el agrietamiento por formación de hidruros, ya que no existen argumentos suficientes para correlacionar este mecanismo; con sistemas de aleación que no contienen zirconio y titanio **(108,109)**. Kwon y Assaro **(110)**, han demostrado que la nucleación de cavidades en el acero 1518 son promovidas por esfuerzos, induciendo segregación de hidrógeno a las interfaces, siendo este un mecanismo de decohesión. Ellos también sugieren que el hidrógeno favorece el crecimiento de las cavidades por presurización interna. Birnbaum **(107)**, propone que el agrietamiento en los aceros es inducido por el hidrógeno, mediante plasticidad localizada. Existe fuerte evidencia que en el hierro, los aceros HSLA **(111)**, y las aleaciones Fe-3%Si **(112,113)**, el patrón de agrietamiento será intergranular o por clivaje transgranular.

Los datos obtenidos para el SCC usualmente se representan en gráficas de esfuerzo aplicado contra tiempo de falla. Estos datos se obtienen a partir de probetas ya sea con muescas o sin estas, cargadas estáticamente a tensión o se someten a flexión. El esfuerzo umbral se relaciona a la resistencia a la cedencia, y en muchos casos, este esfuerzo es una fracción del límite de cedencia del material por lo que, la mayoría de las pruebas por SCC se realizan a valores del 80% o mayores del límite de cedencia del material. Para materiales que forman películas, el esfuerzo umbral puede relacionarse a la velocidad de formación y ruptura de película. Por debajo del esfuerzo umbral, la velocidad de formación de película es lo suficientemente alta para mantener la superficie del material en esta condición; a valores mayores del esfuerzo umbral, la velocidad de ruptura de película excede a la velocidad de formación de película de tal forma que puede formarse una picadura o una ranura debida a corrosión intergranular. Para el SCC transgranular que se inicia en una película de corrosión frágil, el esfuerzo umbral puede relacionarse al esfuerzo de fractura de la película. Sin embargo, este tipo de relación no ha sido establecida para el proceso de clivaje inducido por película.

## **2.2 FALLAS EN MEDIOS QUE CONTIENEN GAS AMARGO.**

La presencia de Sulfuro de Hidrógeno ( $H_2S$ ) y Bióxido de Carbono ( $CO_2$ ) en pozos o fuentes de hidrocarburos crean lo que se conoce como medio de gas amargo **(7,114)**. Este medio causa una degradación significativa a materiales expuestos a este. La degradación de estos materiales puede tomar muchas formas, incluyendo el agrietamiento bajo esfuerzo por sulfuros (SSC), pudiendo tomar este término como una variación del SCC, y el agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) **(114-116)**.

### **2.2.1 Agrietamiento bajo Esfuerzo por Sulfuros (Sulfide Stress Cracking, SSC).**

El SSC puede ocurrir cuando el  $H_2S$  está presente y en contacto con un metal o aleación. Históricamente el acero inoxidable 12Cr 17-4PH, se ha utilizado para servicio amargo debido a su buena resistencia a la corrosión **(117)**; aunque este acero cumple con los requisitos de dureza dictados por la norma NACE MR0175, se han detectado grietas secundarias que contienen depósitos de corrosión de sulfuro de hierro. La existencia y morfología de estas grietas, y la presencia de los depósitos de sulfuro identifican a la falla como SSC. El SSC se define como un proceso de fragilización, por medio del cual; se puede originar una falla a esfuerzos muy por debajo de la resistencia a la cedencia del material **(118-120)**. Para que este ocurra se deben cumplir las siguientes condiciones:

1. Debe existir un esfuerzo de tensión en la superficie del material ya sea aplicado o residual.
2. El material en particular debe ser susceptible (en la producción de hidrocarburos estos incluyen aleaciones estandarizadas para tuberías, tales como los grados API 5AX).
3. La última condición es que un agente fragilizante, como el  $H_2S$ , debe estar presente en el medio **(114,121-122)**.

A temperaturas por debajo de  $100^{\circ}C$ , la liberación del hidrógeno durante la corrosión se piensa que es el fenómeno responsable del daño, el cual se manifiesta como; fragilización de partes de material endurecidas y ampollamiento en partes más suaves. El  $H_2S$  al disociarse en, agua por ejemplo, contribuye con iones ácidos  $H^+$ , y iones de sulfuro  $S^{2-}$ , ambos aceleran la corrosión y por ende la generación de hidrógeno.

El SSC se considera como un proceso cuyo mecanismo de corrosión es catódico, y básicamente causa fragilización por hidrógeno. El hidrógeno atómico entra o se difunde en el acero causándole agrietamiento. Se han propuesto muchos

mecanismos para explicar este fenómeno en relación a los aceros (123-128). Todos estos concuerdan de manera general, que el hidrógeno se genera en la superficie del acero mediante una reacción de corrosión, el hierro reacciona con parte del  $H_2S$  presente para formar sulfuro de hierro (película) casi uniforme en el área de metal expuesta e hidrógeno. Si esta película es continua, el acero se protege de una corrosión posterior. Al removerse esta película por deslizamiento o rompimiento, el área expuesta se comporta de manera anódica dejándola susceptible a picaduras. En estas condiciones el ataque es básicamente por corrosión, y su velocidad depende del nivel de esfuerzo presente. Lentamente se desarrolla una grieta sin evidencia a escala macroscópica. Por otro lado, el hidrógeno se genera en forma atómica en la superficie del acero mediante este proceso de corrosión, en donde se pueden observar dos fenómenos:

- El hidrógeno se combina en forma molecular y deja la superficie del acero en forma de gas.
- Los átomos de hidrógeno se difunden en el acero dando como resultado la fragilización por hidrógeno del acero, presentándose agrietamiento inducido por hidrógeno.

El segundo fenómeno se observa debido a que la presencia de  $H_2S$  evita la recombinación del hidrógeno atómico, promoviendo la entrada de este en forma atómica al acero. Es importante hacer notar que el agua debe estar presente para que este mecanismo ocurra, sin esta el SSC no se presentará, debido a que la ionización del sulfuro de hidrógeno por el agua es un requisito indispensable.

Los mecanismos para describir el agrietamiento en presencia del  $H_2S$ , aún no han probado su validez; pero existe evidencia de que fases metalúrgicas en las aleaciones, actuando como una red, pueden ser un factor que promueva este tipo de agrietamiento (129). Rees y Vollmer (130,131), atribuyen las fallas en aceros de alta resistencia al SCC; debido a la presencia de  $H_2S$  actuando como agente corrosivo. Llegando a la conclusión que la fragilización por hidrógeno no es el

factor determinante, pero contribuye al agrietamiento. Bartz y Rawlins **(132)**, mostraron experimentalmente que las ampollas observadas en los aceros, que resultan del efecto corrosivo del  $H_2S$  contienen hidrógeno. Ellos argumentan que el  $H_2S$  promueve la entrada del hidrógeno al acero evidenciado por el ampollamiento y fragilización observados.

En general, se puede decir que toma más tiempo causar agrietamiento a bajas concentraciones de  $H_2S$  que a altas concentraciones. A bajas concentraciones se necesita tener materiales de mayor resistencia antes de que el SSC sea observado. La concentración del sulfuro de hidrógeno en un fluido, por ejemplo salmuera, está en función de su presión parcial en fase gaseosa, la cual a su vez es una función de la presión total del sistema. También es de notarse que se puede monitorear durante semanas, o hasta meses, en lugares donde se espera que ocurra este fenómeno sin tener evidencia de este. En instalaciones de extracción de petróleo, esto podría deberse a que la reacción del  $H_2S$  con componentes de tubería y equipo de barrenado, utilizados en pozos de hidrocarburos puede resultar muy lenta. Se han realizado varios estudios en relación a la concentración del  $H_2S$  **(133,134)**. Geer **(135)**, citando el trabajo de Greco, dice que la concentración más baja de  $H_2S$ , que puede producir fragilización se da a una presión parcial de 0.02 atmósferas (60 ppm), mostrando como evidencia la formación de ampollas en el acero.

La tendencia hacia el SSC depende del pH del sistema. La posibilidad de agrietamiento, es mayor cuando se tiene un medio ácido **(133-134)**. Al decrecer el pH, la velocidad de corrosión del acero tiende a incrementarse, lo cual a su vez incrementa la generación de hidrógeno; causando que una mayor cantidad de hidrógeno penetre al acero y aumente la susceptibilidad al agrietamiento. Un incremento del pH por arriba de 3 puede ser ventajoso **(62,134)**. Se acepta de manera general, que el incrementar el pH por arriba de 8 la tendencia al SSC se reduce. Dvoracek **(136)** encontró, que al incrementar el pH se alivian los efectos del  $H_2S$ ; sin embargo, entre más resistente sea el acero requiere de valores de pH

más altos para que pueda operar satisfactoriamente. En operaciones de perforación de pozos en los que se encuentran medios amargos, el pH se mantiene en el rango de 10 a 11 con el fin de poder utilizar aceros con mayor resistencia.

Así como el pH, se ha encontrado que la temperatura tiene un efecto substancial en la resistencia al SSC. El H<sub>2</sub>S promueve la fragilización por hidrógeno a temperaturas por debajo de los 93 °C **(116,137)**, promoviendo el crecimiento de grietas a intensidades de esfuerzo menores y a velocidades mayores, con relación a otros medios que contienen o promueven el hidrógeno; como por ejemplo hidrógeno gaseoso. Un incremento de la temperatura, aumenta la resistencia al SSC. De acuerdo a Hudgins et al. **(138)**, las velocidades de corrosión se vuelven mínimas al incrementar la temperatura de prueba; reduciendo la susceptibilidad al agrietamiento. La razón podría deberse a que la permeabilidad del hidrógeno a alta temperatura se reduce. Dvoracek **(136)**, encontró que al incrementarse la temperatura a un cierto nivel, se puede duplicar el valor del esfuerzo crítico requerido para producir agrietamiento. Por lo que se ha encontrado que el SSC es más severo a temperatura ambiente; por debajo de esta temperatura, la resistencia al SSC vuelve a incrementarse.

Desde el punto de vista metalúrgico, se puede variar y controlar la microestructura de las aleaciones con el fin de incrementar su resistencia al SSC. El nivel de resistencia mecánica, usualmente medido por la dureza, es probablemente el criterio más utilizado para asegurar que los aceros y aceros inoxidables no fallen por SSC. En muchos de los casos, aleaciones de acero y aceros al carbono se utilizan con durezas de 22 HRC o menores. La excepción a esta regla la presenta la serie AISI 41XX de aceros templados y revenidos, los cuales se han utilizado con un grado de dureza de hasta 26 HRC. El tiempo de agrietamiento de los aceros, se vuelve más corto al incrementar su resistencia a la cedencia y dureza **(139)**. Debe enfatizarse, que una resistencia a la cedencia de 90,000 psi (620MPa) aproximadamente, con una dureza 22RC representa un máximo de la resistencia

utilizable para aceros al carbono y de baja aleación para servicio amargo **(140)**. La microestructura del acero es muy importante y esencialmente controla las propiedades relativas a la resistencia al SSC. El incremento de aleación en el acero, agregando molibdeno, manganeso y níquel decrecen la resistencia al agrietamiento **(141)**. El aluminio, titanio y el vanadio tienen un efecto de estabilización debido a que forman carburos, reduciendo la sensibilidad de algunos aceros al agrietamiento. Con respecto a elementos como el oxígeno y el nitrógeno, no se detecta ningún efecto de estos sobre el tiempo de falla a niveles por debajo de 0.002%. El hierro que contiene azufre absorbe hidrógeno con mayor facilidad que el hierro puro; por lo que el azufre reduce la resistencia al agrietamiento del acero en medios amargos. La desulfurización y control de la morfología de inclusiones en los aceros, es esencial para eliminar sitios en donde se pueda originar un agrietamiento inducido por hidrógeno **(139,142)**. En componentes de acero que están sometidos a niveles de esfuerzos considerables, se tienden a formar grietas en la perlita, por lo que la homogeneización de la microestructura mediante tratamiento térmico o por reducción del contenido de carbono mejora la resistencia al SSC. Se ha observado el crecimiento y coalescencia de grietas finas en aceros de baja y media resistencia; a diferencia de los patrones de grieta encontrados en aceros de alta resistencia en medios amargos.

En general, el conformado en frío causa un incremento en la velocidad de corrosión **(143,144)**. Esto se debe, a que el conformado en frío causa un incremento en la energía interna almacenada y formando escalones de deformación por deslizamiento en la superficie, lo cual provoca un cambio en la distribución de la energía superficial. Esto afecta la adsorción de especies químicas, generadas por procesos anódicos y catódicos, lo cual incrementa el grado de atrapamiento de hidrógeno en la superficie de aceros trabajados en frío, durante la evolución de este en soluciones de H<sub>2</sub>S. Más aún, el trabajado en frío produce sitios más activos de energía de activación baja, para la disolución anódica que aquellos producidos mediante el recocido del material **(144)**. El

deformado en frío, puede afectar adversamente la resistencia de los materiales al SSC, debido a que la dureza se puede incrementar localmente a la par de la generación de esfuerzos residuales. La dureza alcanzada por la variedad de formas de conformado en frío puede exceder en gran medida los 22 HRC. Treseder et al. (134), estudiaron los efectos del trabajado en frío hasta en un 30% de reducción en área, y encontró una reducción muy marcada en los valores del esfuerzo crítico para el agrietamiento de hasta un 10%; debido al aumento en la solubilidad y permeabilidad del hidrógeno en los aceros evaluados. Szklarska et al. (145), observaron que al laminar en frío hasta en un 30% de reducción en aceros API X52, los hace más susceptibles a la fragilización por hidrógeno.

Ya que el SSC es un fenómeno que depende del esfuerzo, el esfuerzo al cual se someten los componentes afectará a la resistencia al SSC de los materiales, el estado total de esfuerzos en un material incluye esfuerzos aplicados y residuales. En muchas situaciones de diseño, sólo es necesario conocer los esfuerzos principales máximos, para predecir la ocurrencia de falla. Las fallas que muestran fragilidad, son más complicadas de predecir; por esta razón muchas investigaciones en medios amargos, se llevan a cabo con probetas que tienen concentradores o intensificadores de esfuerzos, tales como probetas Charpy (135). Se acepta de manera general, que existe un nivel de esfuerzo umbral por debajo del cual el SSC no se manifiesta. Este esfuerzo umbral es una propiedad intrínseca del material, pero también depende de parámetros dictados por el medio. Un factor que influye en la elevación de esfuerzos y la iniciación de grietas; es la presencia de puntos de concentración de esfuerzo, tales como juntas de bridas atornilladas.

### **2.2.2 Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HIC)**

El agrietamiento inducido por el hidrógeno, también llamado agrietamiento por escalonamiento o agrietamiento por ampollas, se observa primordialmente en

aceros de baja resistencia, típicamente con resistencias a la tensión por debajo de 550 MPa (80 Kpsi). Se encuentra principalmente en aceros para tubería **(7)**.

Este tipo de degradación, también tiene su origen en una reacción entre el acero y el sulfuro de hidrógeno en presencia de agua. De nuevo, los átomos de hidrógeno penetran al acero, pero contrario a lo que sucede en el SSC, estos átomos de hidrógeno se combinan para formar hidrógeno en forma de gas en defectos internos. Estas discontinuidades internas pueden ser: inclusiones, productos de transformación a baja temperatura o laminaciones **(7, 12, 142, 146-149)**. De cualquier modo, las inclusiones de sulfuro de manganeso son los sitios principales en donde se presenta este fenómeno. Estas inclusiones tienden a alargarse durante el conformado de las tuberías, incrementando el nivel del esfuerzo en la punta de la inclusión cuando se forma hidrógeno en forma de gas. Al tiempo que las grietas se inician y propagan, empiezan a ligarse con otras, y una serie de grietas escalonadas pueden propagarse a través del material. No se requiere de un esfuerzo aplicado para que este mecanismo ocurra.

Factores que influyen el HIC. Como una alternativa, aparte de reducir el contenido de hidrógeno generando por medio de inhibir la reacción de corrosión, otra forma de controlar el HIC es a través del procesamiento del material. El control de la forma de las inclusiones es tal vez el mejor camino, para minimizar el HIC en aceros para tuberías. Las inclusiones de sulfuro de manganeso alargadas, promueven la iniciación y propagación de grietas; debido a los altos esfuerzos que se generan en las puntas de las inclusiones. La adición de calcio o tierras raras al acero, redondea estas inclusiones; debido a que son más duras se mantienen de esta forma a lo largo de todo el proceso de fabricación. La reducción del contenido de azufre también es benéfica para reducir la susceptibilidad de los aceros al HIC. La adición de elementos que reducen la permeabilidad del hidrógeno, tales como cobre por arriba del 0.25%, también son benéficos **(150)**.

## 2.3 ANÁLISIS DEL ESFUERZO

Actualmente existen dos aproximaciones al análisis del esfuerzo de un componente sometido a una carga:

1. Análisis del medio continuo
2. Análisis por mecánica de la fractura

El primero considera un material o medio continuo libre de defectos el cual hasta la fecha da bases confiables para el diseño de estructuras sometidas a esfuerzos, El segundo proviene de un análisis más racional que se ha venido desarrollando desde los años 20's, teniendo un origen anterior en las observaciones de Leonardo Da Vinci sobre fallas que él observó de ciertos materiales. Este análisis considera que los materiales u aleaciones no están libres de defectos ya sea que estos se induzcan desde su fabricación o los adquieran en uso, estos defectos pueden ser: poros, ralladuras superficiales, pequeñas grietas no visibles a simple vista, etc. Estos defectos contribuyen al debilitamiento del material y por ende a que puedan fallar por fractura a niveles de carga menores a sus valores de resistencia (por ejemplo: valores menores a su límite de cedencia o a su límite elástico). Un factor importante a considerar es el de que la plasticidad en forma general o plasticidad a un nivel microscópico no está involucrada. Sólo se involucran los campos de esfuerzo-deformación asociados a los defectos.

El primer análisis exitoso de la mecánica de la fractura es debido a Griffith en 1920. Griffith estudió la propagación de grietas de forma frágil en vidrio, considerando que al existir estas, se propagarían al reducir la energía total del sistema. Utilizando un simple balance de energía, que consiste en un decrecimiento de la energía de deformación elástica en un cuerpo sometido a esfuerzo conforme se van extendiendo las grietas, contraponiéndose a la energía necesaria para crear las nuevas superficies de grieta.

El concepto de Griffith fue relacionado por primera vez a la fractura frágil de materiales metálicos por Zener y Hollomon en 1944. Poco tiempo después Irwin puntualizó que el balance de energía de Griffith debería caer entre las siguientes consideraciones: 1 la energía de deformación almacenada y 2 la energía de superficie más el trabajo realizado por deformación plástica. Irwin también se dio cuenta que para un material relativamente dúctil la energía requerida para formar nuevas superficies de grieta es generalmente insignificante comparada con el trabajo hecho por deformación plástica, y definió una propiedad del material denotada por  $G$  como la energía total absorbida durante el agrietamiento por unidad de incremento en la longitud de la grieta y por unidad de espesor. Este parámetro se conoce como "velocidad de liberación de energía" o " fuerza propulsora de grieta".

A mitad de los años 50's Irwin contribuyó con otro avance demostrando que el valor de esta energía es equivalente a una intensidad del esfuerzo denotado por  $K$ . De acuerdo con este nuevo parámetro la fractura ocurre cuando se alcanza una distribución del esfuerzo crítico enfrente de la punta de la grieta. Por lo que la propiedad que gobierna la fractura del material puede definirse como una intensidad de esfuerzo crítico,  $K_c$ , o en términos de energía  $G_c$ .

La demostración de la equivalencia entre  $G$  y  $K$  dio las bases para el desarrollo de la disciplina de la mecánica de la fractura elástico-lineal (LEFM siglas en inglés). Esto es debido a que la forma de la distribución del esfuerzo alrededor o cerca de la punta de la grieta es siempre la misma. Por lo tanto al hacer pruebas en muestras con formas y cargas conocidas para conocer el valor de  $K_c$  hace posible el determinar que tamaño de defectos son tolerables en una estructura bajo condiciones de carga conocidas. Más aún los materiales pueden ser comparados para ver su utilidad en situaciones en donde la fractura es posible. También se ha encontrado que la sensibilidad de las estructuras al agrietamiento subcrítico tales como en el crecimiento de grieta por fatiga y corrosión bajo esfuerzo, pueden,

hasta ciertos límites, ser predecibles en la base de evaluarlos mediante su valor de intensidad de esfuerzo K.

Los inicios de la mecánica de la fractura elasto-plástica (EPFM siglas en inglés) puede decirse que empezaron poco tiempo después que la LEFM, notablemente en el trabajo de Well sobre el desplazamiento de la grieta abriendo (COD siglas en inglés), que fue publicado en 1961. Sin embargo debido a que el análisis de los problemas es muy complicado el avance de la EPFM ha sido demasiado lento y es una disciplina en franca evolución y están fuera de los intereses de este trabajo.

### Factor de intensidad de esfuerzo K

Irwin en 1950 desarrollo lo que se conoce como intensidad del esfuerzo K. De la teoría elástico-lineal demostró que el esfuerzo en la proximidad de la punta de la grieta tiene la forma:

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) + \dots \quad (2.2)$$

en donde  $r$ ,  $\theta$  son las coordenadas polares cilíndricas de un punto con respecto a la punta de la grieta (**Figura 2.5**).

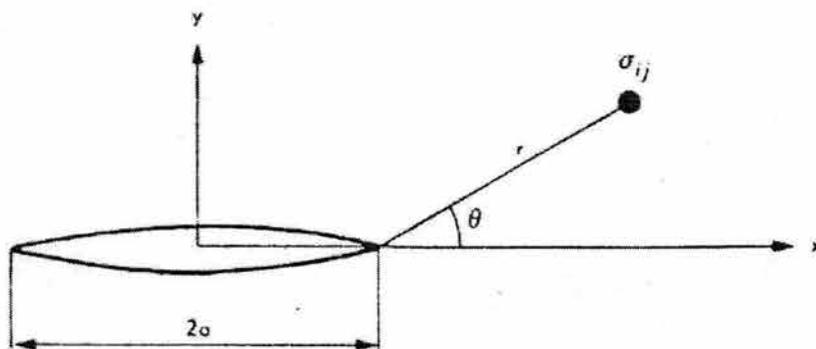


Figura 2.5. Distribución del esfuerzo en la vecindad de la punta de la grieta.

K es una constante la cual da la magnitud del campo de esfuerzo elástico, y se le conoce como factor de intensidad del esfuerzo. Por definición este es linealmente relacionado al esfuerzo y a la raíz cuadrada de una longitud característica. Esta longitud característica es la longitud de grieta, dando la forma general al factor de intensidad de esfuerzo como:

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \left[ f\left(\frac{a}{w}\right) \right] \quad (2.3)$$

en donde  $f(a/w)$  es un parámetro adimensional que depende de la geometría de la muestra y la grieta,  $a$  es la longitud de la grieta y  $\sigma$  es el esfuerzo aplicado. Después demostró que si la grieta se extiende una cantidad  $da$ , el trabajo hecho por el campo del esfuerzo enfrente de la grieta moviéndose a través de los desplazamientos correspondientes a una longitud de grieta  $(a+da)$  es formalmente equivalente al cambio en la energía de deformación. Por lo que un factor de intensidad de esfuerzo crítico  $K_c$ , es equivalente al parámetro obtenido del balance de energía de Griffith-Irwin, el cual requiere de una energía de deformación elástica almacenada igual a  $G_c$ . Por lo que el parámetro que gobierna la fractura debe ser establecido como una intensidad crítica del esfuerzo,  $K_c$ , denotando como  $K_{Ic}$  como la intensidad del esfuerzo crítica bajo el modo de carga I de esfuerzos a tensión.

De acuerdo a lo anterior el criterio de falla esta dado al cumplirse la siguiente condición:

$$\sigma \sqrt{\pi a} \geq \sigma_c \sqrt{\pi a} = K_c \quad (2.4)$$

Debe notarse de manera general que como en la aproximación de Griffith el uso de una intensidad de esfuerzo crítica indica que la extensión de la grieta ocurre cuando el producto  $\sigma \sqrt{a}$  llega a un valor crítico constante. El valor de esta constante puede ser determinado experimentalmente midiendo el esfuerzo de

fractura de una placa infinita que contiene una grieta a través de su espesor de longitud conocida. Este valor también se puede medir usando diferentes geometrías de muestras, y utilizarlo para predecir combinaciones críticas de esfuerzos y longitudes de grieta. Esto es lo que hace al factor de intensidad de esfuerzo una herramienta poderosa para predecir la fractura; a través de cuerpos o elementos con diferentes geometrías, con grietas de diferente longitud y orientación, así como de diferentes condiciones de carga determinados a partir del análisis convencional del esfuerzo elástico. Más aún el factor de intensidad del esfuerzo,  $K$ , se puede aplicar al crecimiento de grieta estable y por lo tanto hasta cierto punto caracterizar procesos sub-críticos de agrietamiento como la fatiga y la corrosión bajo esfuerzo.

## Referencias

1. James E. Donham, Consultant. Corrosion in Petroleum Production Operations. Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13. Corrosion ASM International Metals Park Ohio 1987, p. 1232.
2. La investigación en el IMP, Publicaciones IMP 1999 p. 107
3. C.G. Siegfried, Ebasco Services Inc. Corrosion in Pipelines. Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13. Corrosion ASM International Metals Park Ohio 1987, p. 1288.
4. Reza Javaherdashii, How Corrosion affects industry and life. Anti-Corrosion Methods and Materials Volume 47 No.1 2000 p.31.
5. B.O. Onyekpe and L.P. Dania. Flowline corrosion problems: a case study of Shell Petroleum Development Company, Nigeria. Anti-Corrosion Methods and Materials Volume 46 No.3 1999 p.205.
6. R.S. Treseder. Oil Industry Experience with Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking. H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers. Tuttle, R.N. and Kane, R.D., Eds. NACE, Houston, TX, 1981.
7. Jeffery A. Colwell, Battelle Columbus Laboratories. Failures in Sour Gas Environments Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13. Corrosion ASM International Metals Park Ohio 1987, p. 298.
8. Fontana, Mars G. And Greene, Norbert D., Corrosion Engineering. McGraw Hill, New York, 1971.
9. Uhlig, Herbert H., Corrosion and Corrosion Control. Wiley Interscience, New York 1971
10. Evans, Ulick R. The Corrosion and Oxidation of Metals. Arnold London. 1960.
11. B.F. Brown. Chemistry Department, The American University of Washington. Stress Corrosion Cracking Control Measures. NACE P.O. Box 218340, Houston Texas 77218. 1981 p. 1.
12. Bruce Craig, R.H. Jones, M. H. Kamdar. Environmentally Induced Cracking. Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13. Corrosion ASM International Metals Park Ohio 1987, p. 145-147.
13. Robert S. Brown. Selecting alloys for severely corrosive service. Anti-Corrosion Methods and Materials Volume 46 No.1 1999 p.12.
14. R.W. Staehle. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. R.W. Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen Eds. NACE Houston, TX 1969.
15. Scully J.C. Ed. The theory of stress corrosion cracking in alloys, NATO Scientific Affairs Division, Brusels 1972.
16. B.E. Wilde. Fontana Corrosion Center, Ohio State University. Stress Corrosion Cracking. Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13. Corrosion ASM International Metals Park Ohio 1987, p. 203-212.
17. A. J. Serdiks. Corrosion of Stainless Steels. John Wiley and Sons, Inc. New York. 1979, p 139
18. C. S. Carter. Observation on the Stress Crack Propagation Characteristics of High Strength Steels Vol. 27 No.11. November 1971 p. 471,472.

19. C.J. Beevers. Ed. The Measurement of Crack Length and Shape During Fracture and Fatigue. Chamaleon Press 1980.
20. E. N. Pugh, U Bertocci, and R.E. Ricker, National Bureau of Standads, 1987.
21. E.H. Dix. Transactions Institute of Metals Division of AIME 137. 1940 p.11.
22. P.C. Wang, H. Ide, J.K. Tien and H. E. Wheat. Parkins Symposium on Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Craking. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Steahle Eds. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale PA 1992 p. 399-410.
23. C. Lea and E.D. Hondros. Intergranular Microchemistry and Stress Corrosion Craking. Proceedings of the Royal Society 377 A 1981 p. 477-501.
24. H.K. Birnbaum. Hydrogen Effects on Material Behavior. N.R. Moody and A.W. Thompson Eds. TMS 1990 p. 639-659.
25. E.H. Dix. Trans. AIME Vol 137 No. 11. 1940
26. R.B. Mears, R.H. Brown, and E.H. Dix Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals ASTM and AIMM and Petroleum Engineers 1944 p. 323
27. E.H. Dix Jr. Trans ASM Vol 42 1950 p 1057
28. H.H. Uhlig Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture T.N. Rhodin Ed. Interscience 1959 p1.
29. L. Yang. G.T. Horne and G.M. Pound Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, T.N. Rhodin Interscience 1950 p.29
30. J.J. Harwood. Stress Corrosion Cracking and Embrittlement. W.D. Robertson Ed. John Wiley and Sons 1956 p. 1
31. F. A. Champion. Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys. Institute of Metals 1948 p. 468.
32. H.L. Logan. J. Res. Natl. Bur. Stand Vol 48 1952 p 59.
33. H.W. Pickering and P.R. Swan. Corrosion Vol 19 No.3 1963 p 373.
34. P.R. Swan and J.D. Embury. High Strength Materials. John Wiley & Sons 1965 p 327.
35. E. W. Hart, Surfaces and Interfaces II. Syracuse University Press 1968 p. 210
36. H.J. Engle. The theory of stress corrosion cracking in Alloys. North Atlantic Treaty Organization, 1971
37. J. C. Scully Corrosion Science Vol 15 1975 p 207
38. D.A. Vermilyea J. Electrochemical Society Vol 119 1972 p 405
39. D.A. Vermilyea. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys. NACE 1977 p 208
40. R.W. Staehle. Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys. North Atlantic Treaty Organization 1971 p. 223
41. R. W. Staehle. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys NACE 1977 p. 180.
42. R.N. Parkins. The Journal of Minerals and Materials Society Vol 44 No. 12 December 1992 p. 12-19.
43. S.P. Lynch Hydrogen Effects in Metals. A.W. Thompson I.M. Bernstein Eds. The Metallurgical Society 1981 p. 863
44. S.P. Lynch J. Mater Sci Vol 15 No 10 1981 p. 463

45. S.P. Lynch *J. Mater Sci* Vol 20 No 1985 p. 3329.
46. N. S. Stoloff. *Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials*. Z.A. Foroulis Ed. The Metallurgical Society 1979 p 486.
47. M. J. Kaufman and J.L. Fink *Acta Metallurgica* Vol 36 1988 p 2213
48. A. H Cortell. *Materials Science and Technology*. Vol 6 1990 p 121-123
49. A.H. Cortell. *Materials Science and Technology*. Vol 6 1990 p 325-329
50. S. T. Mandziej. *Parkins Symposium-Fundamentals Aspects on Stress Corrosion Cracking*. S. M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle Eds. TMS Warrendale, PA 1992 p 215-230
51. M.J.N: Pourbaix. *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions*. Edward Arnold and Co. London (1949)
52. R.W. Staehle. *Parkins Symposium on Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking*. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle Eds. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale PA 1992 p. 457-491
53. M. Pourbaix. *Lectures on Electrochemical Corrosion* Plenum Press, New York 1973.
54. R. N. Parkins. *Mechanistics Aspects of Stress Corrosion Cracking* *Parkins Symposium on Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking*. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle Eds. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale PA 1992 p. 3-40
55. M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. NACE Houston 1974
56. J.C. Scully. *Corrosion Fundamentals*. Prentice Hall 1988.
57. D. Stewart, D.S. Tulloch. *Principles of Corrosion & Protection*. Macmillan 1968.
58. R.W. Staehle. *Stress Corrosion Cracking of the Fe-Cr-Ni Alloy System. The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*. J.C. Scully Ed. NATO Scientific Affairs Division, Brussels 1991
59. R.W. Staehle. *Predictions and Experimental Verification of the Slip Dissolution Model for Stress Corrosion Cracking of Low Strength Alloys. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in Iron Base Alloys*. R.W. Staehle, J. Hockman, R.D. McCright and J.E. Slater, Eds. NACE Houston 1977
60. R.N. Parkins. *Stress Corrosion Cracking of Low-Strength Ferritic Steels. The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*. J.C. Scully Ed. NATO Scientific Affairs Division, Brussels 1991
61. R.N. Parkins. *Stress Corrosion Cracking of Low Carbon Steels. Proceedings of Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking*. R.W. Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen. NACE Houston 1969.
62. B. Gu, J. Luo and X. Mao. *Hydrogen-Facilitated Anodic Dissolution-Type Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels in Near-Neutral pH Solution*. *Corrosion* January 1999, p.96-106
63. R.N. Parkins. *British Corrosion Journal* Vol 14 1979 p. 5.

64. H.U. Schutt. Intergranular Wet Hydrogen Sulfide Cracking. *Material Performance*, Novembre 1993 p. 55-60
65. B.D. Lichter, W.F. Flanagan, J.S. Kim, J.C. Eikenbracht and M. van Hunen. Mechanistic Studies of Stress Corrosion Cracking: Application of the Corrosion-Assisted Cleavage Model to Results Using Oriented Single Crystals. *Corrosion* Vol 52. No. 6 1996 p 453.
66. J.Y. Zuo, M. Pourbaix, Y.P. Liu and C.C. Xu. Potential-pH Diagrams of Stress Effects on Occluded Cell Corrosion Inside Stress Corrosion Cracks. *Corrosion* Vol 51 No. 3 1995. p. 183
67. Gan Yang, Li Ying, Lin Haichao. Experimental studies on the local corrosion of low alloy steels in 3.5% NaCl. *Corrosion Science* 43 2001 p. 398.
68. K. Sieradzki and R.C. Newman. *Philos. Mag. A*. Vol 51 No. 1 1985 p. 95
69. I. H. Lin and R.M. Thompson. *J. Mater Res*. Vol 1 No. 1 1986
70. R. H. Jones. A Review of Combined Impurity Segregation-Hydrogen Embrittlement Process. *Advances in Mechanics and Physics of Surfaces*. R. M. Latanision and T. E. Fischer, Eds. Scientific and Technical Book Service, 1986
71. T. Magnin, A. Chambreuil and B. Bayle. The Corrosion-Enhanced Plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys. *Acta Materialia* Vol. 44 No.4 pp. 1995 p.1457-1470.
72. C. Edelineau and A.J. Forty *Philos. Mag.* Vol. 46 1960 p. 521
73. J. A. Beavers and E.N. Pugh. *Metall. Trans. A* Vol 11A 1980 p. 809
74. M. T. Hahn and E.N. Pugh. *Corrosion* Vol 36 1980 p 380
75. E.N. Pugh. On the Propagation of Transgranular Stress Corrosion Cracks. *Atomistics of Fracture*. R.M. Latanision and J.R. Pickens Eds. Plenum Press 1983 p. 997
76. R.C. Newman and K. Sieradzki. Film induced Cleavage During Stress Corrosion Cracking of Ductile Metals and Alloys. *NATO Advanced Research Workshop on Chemistry and Physics of Fracture*. 1986.
77. C.J. Moss. *Solid State Phenomena*. 1992, 21&22, p. 391
78. W.K. Kelly, I.R. Iyer and H.W. Pickering *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140 p. 3134.
79. J.A.L. Dobbelaar, E.C. Herman and J.M.W. de Wit. *Corrosion Science* 1992, 33 p. 779.
80. Yuan Xu and H.W. Pickering. *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140 p. 658
81. A. Sehgal, B. G. Ateya and H.W. Pickering. *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142 p. 198.
82. A. Sehgal, B. G. Ateya and H.W. Pickering. Synergistic Effects of Chromium Depletion and Ohmic Potential Drop on the Susceptibility to Intergranular Corrosion and Hydrogen Embrittlement of Sensitized Stainless Steel. *Acta. Mater.* Vol 45 No. 8 1997 p. 3389
83. R. N. Parkins. *Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking*. R.W Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen NACE Houston TX, 1969 p. 361
84. R.N. Parkins. *Mechanisms of SCC*. *Corrosion*. L.L. Sherir Ed. London Newnes-Butterworth, 1970
85. R.W. Revie, V.S. Sastrie, G.R. Hoey, R.R. Ramsingh, D.K. Mark and M.T: Shehata. *Corrosion* 1993, 49 p. 17

86. M. Garet, A.M. Brass, C. Haut, and F. Gutierrez-Solana. Hydrogen Trapping on non Metallic Inclusions in Cr-Mo Low Alloy Steels. *Corrosion Science* Vol 40 No. 7 1998 p. 1073-1086.
87. Ciszewski, T. Radomski and M. Smialowski. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys. R.W: Staehle, J. Hochman, R.D: McCrigh and J.E. Slater Eds. NACE Houston TX. 1977 p. 671
88. M. O. Speidel. Theory of Stress Corrosion Cracking Alloys. J.C. Scully Ed. NATO Brussels 1971 p.289.
89. L. Long and H. Uhlig. *J. Electrochem. Soc.* Vol 112, 1965.
90. J. Kuppa, H. Erhart, and H. Grabke. *Corrosion Science*, Vol 21, 1981 p.227
91. N. Bandyopadhyay, R.C. Newman and K. Sieradzki. Proceedings of the Ninth International Congress on Metallic Corrosion, Toronto Canada NACE, 1984.
92. R.H. Jones, S.M. Bruemmer, M.T. Thomas and D.R. Baer. Comparison of Segregated Phosphorus and Sulfur Effects on the Fracture Mode and Ductility of Iron Tested at Cathodic Potentials. *Scr. Metal.* Vol 16 1982 p.615
93. S.M. Bruemmer, R.H. Jones, M.T. Thomas and D.R. Baer. Fracture Mode Transition of Iron in Hydrogen as a Function of Grain Boundary Sulfur. *Scr. Metall.* Vol 14, 1980 p. 137.
94. R.W. Staehle et al. *Corrosion* Vol 26 No. 11 1970 p. 451.
95. B.D. Lichter, W.F. Flanagan, J.B. Lee, M. Zhu. The Role of Dealloying in Transgranular Stress Corrosion Cracking. Environment Induced Cracking of Metals. M.B. Ives, R.P. Gangloff Eds. NACE Houston TX. 1990 p. 251-259
96. W.F. Flanagan. P. Bastias, B.D. Lichter, *Acta. Metall. Mater.* 39 1991 p. 695-705
97. B. D. Lichter, M. Bhatkal, W.F. Flanagan. Corrosion Assisted Cleavage in Cooper Gold Single Crystals. Parkins Symposium on Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking. S. Bruemer, E.I. Meletis Eds. TMS, Warrendale PA, 1992, p. 279-302
98. W.F. Flanagan, M. Wang, B.D. Lichter. *Metall. Trans.* 24A 1992 p. 553-559
99. W.F. Flanagan. M. Wang, M. Zhu, B.D. Lichter. A Fully Cracking Microcracking Model for T-SCC in Planar Slip Materials. Proc. 12<sup>th</sup> International Corrosion Congress Vol. 3A. NACE Houston Texas 1993, p. 1588-1599.
100. B.D. Lichter, W.F. Flanagan. A Novel Technique for Measuring Stress Corrosion Crack Growth Rates in Single Crystals Experiments. *Corrosion* 94, paper 243, NACE Houston TX 1994.
101. W.F. Flanagan, M. Wang, M. Zhu, B.D. Lichter. *Metall. Mater. Trans.* 25A 1994 p. 1391-1401
102. Y.Ling. Electrochemistry and Stress Corrosion Cracking of a brass Single Crystals in Cuprous Ammonia Solutions, Nashville TN: Venderbit University 1996.
103. M.J. Danielson, C. Oster and R.H. Jones. *J. Electrochemical Society* Vol 10 1988 p. 450.
104. A.W. Thompson and I.M. Bernstein. *Advances in Corrosion Sciences and Technology*. M.G: Fontana and R.W. Staehle Eds. Plenum Press 1980 p. 53

105. R.M. Rickie, A. Athens and I.O. Smith. *Mater. Sci. Technol.* Vol 2 1986 p. 1066.
106. A. Troiano, *Transactions ASM* Vol 52 1960 p. 54
107. H.K. Birnbaum. *Proceedings of the First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals.* R.P. Gangloff and M.B. Ives Eds. ASM-NACE-TMS Houston TX. 1990 p. 21-30
108. M.P. Puls, L.A. Simpson and R. Dutton. *Fracture Problems and Solutions in the Energy Industry.* Pergamon Press, New York 1982 p.13
109. D.A. Meyn. *Metall Transactions A* Vol 5 1974 p. 2405
110. D.I. Kwon and R.J. Assaro. *Acta. Metall.* Vol 38 No. 8 1990 p. 1595
111. W.W. Gerberich. *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys.* R.A. Oriani, J.P. Hirth and M. Smialowski Eds. Noyes Publ. Park Ridge, NJ 1985 p. 1955
112. S.H. Chen, Y. Katz and W.W. Geberich. *Scripta Metall.* Vol 24 No. 9 1990 p. 1125
113. Y.B. Wang, W.Y. Chu and C.M. Hsiao. *Scripta Metall.* Vol 19 No 10 1985 p 1165.
114. D.R. Morris and L. Wan. *A Solid-State Potentiometric Sensor for Monitoring Hydrogen in Commercial Pipeline Steel.* *Corrosion* Vol 51, No 4. 1995 p. 301-307
115. K. Videm and J. Kvarekval. *Corrosion of Carbon Steel in Carbon Dioxide-Saturated Solutions Containing Small Amounts of Hydrogen Sulfide.* *Corrosion*, April 1995 p. 260
116. A.A. El-Yazgi and D. Hardie. *Stress Corrosion Cracking of Duplex and Super Duplex Stainless Steel in Sour Environments.* *Corrosion Science* Vol 40 1998 p. 909
117. R.M. Thompson, G.B. Kohut, D.R. Canfield and W.R. Bass. *Sulfide Stress Cracking Failures of 12Cr and 17-4PH Stainless Steel Wellhead Equipment.* *Corrosion*, Vol 47 No. 3 1991 p.216
118. A. Miyasaka and H. Ogawa. *Corrosion Performance and Application Limits of Corrosion-Resistant Alloys in Oilfield Service.* *Corrosion*, Vol 51 No. 3 1995 p.239
119. H. Asahi, M. Ueno and T. Yonezawa. *Prediction of Sulfide Stress Cracking in High-Strength Tubulars.* *Corrosion*, Vol 50 No. 7 1994 p. 537
120. A. Miyasaka, T. Kanamaru and H. Ogawa. *Critical Stress for Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in Sour Environments.* *Corrosion*, August 1996 p. 592
121. L. Yaying and Z. Yonglan. *Corrosion Characteristics of the Iron-Aluminium Alloy Layer and the Welding Zone of Aluminium-Coated Steel in Hydrogen Sulfide.* *Corrosion* March 1995 p. 234
122. H.H. Huang, W.T. Tsai, and J.T. Lee. *Electrochemical Behavior of A516 Carbon Steel in Solutions Containing Hydrogen Sulfide.* *Corrosion*, September 1996 p.708
123. R. T. Hill. *Specification and Fabrication of Steels for use in Sour Hydrocarbon Pipelines.* *Proc. Int. Conf. On HSLA Steels.* J.M. Gary et al. Eds. 1985 p. 753
124. B.J. Berkowitz and F.H. Heubaum. *The Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels.* *Corrosion NACE* 1984

125. B.J. Berkowitz and H.H. Horowitz. J. Electrochem. Soc. Vol 129 1982 p. 468
126. H.P. Godard, in NACE Basic Corrosion Course, Chapter 8. Localized Corrosion NACE, Houston TX, 1970.
127. I.M. Bernstein and A.W. Thompson Eds. Hydrogen Effects in Metals, The Metallurgy Society of AIME, Warrendale P.A: 1981
128. S.A. Golovanenko, V.N. Zikeev, E.B. Serebryana and L.V. Popova. Effect of Alloying Elements and Structure on the Resistance of Structural Steels to Hydrogen Embrittlement, in H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil and Gas Production-A Compilation of Classic Papers. R.N. Tuttle and R.D. Kane Eds. NACE Houston 1982 p. 198-204
129. L.W. Bollmer. The Behavior of Steels in Hydrogen Sulfide Environments. Corrosion July 1958, p.324
130. R.W. Rees. Symposium on Internal Stresses in Metal and Alloys. Institute of Metals. London 1948 p.333
131. L.W. Bollmer. Hydrogen Sulfide Corrosion Cracking of Steel. Corrosion Vol 8 No. 10 1952, p.326
132. M.H. Bratz and C.E. Rawlins. Corrosion Vol 4 No. 5 1948, p. 187
133. C.M. Hudgins, R.L. McGlasson, P. Mehdizadeh, W.M. Rosborough. Corrosion Vol 22 1966 p. 238
134. R.S. Teseder and T.M. Swason. Corrosion Vol 24 1968 p.31
135. J.B. Geer. Factors Affecting the Sulfide Stress Cracking Performance of High Strength Steels. Materials Performance 1985 p.11
136. L.M. Dvoraceck Corrosion Vol 26 1970 p. 177
137. D.R. McIntyre. Ranking Materials for Extreme Sour Gas Service using the Slow Strain Rate Method. Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control. L. Raymond Eds. ASTM STP962, 1988 p. 178
138. C.M. Hudgins Jr. and R.L. McGlasson. The Effect of Temperature on Aqueous Stress Corrosion Cracking Behavior of an N80 Type Steel. R.N. Tuttle and R.D. Kane Eds. H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil and Gas Production-A Compilation of Classic Papers, NACE Houston TX 1981, p. 90.
139. T. Taira, Y. Kobayashi, K. Matsumoto and K. Tsukada. Resistance of Line Pipe Steels to Wet Sour Gas. Corrosion, NACE 1984, p. 478
140. C.M. Hudgins Jr., Practical Aspects of Hydrogen Damage at Atmospheric Temperature. R.N. Tuttle and R.D. Kane Eds. H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil and Gas Production-A Compilation of Classic Papers, NACE Houston TX 1981, p. 152.
141. E. Snape. Corrosion Vol 24 1968, p. 261
142. G. Domizzi, G. Anteri, J. Ovejero García. Influence of Sulphur Content and Inclusion Distribution on the Hydrogen Induced Blister Cracking in Pressure Vessel and Pipeline Steels. Corrosion Science 43, 2001 p. 325,326.
143. H. Huang and W.J.D. Shaw. Electrochemical Aspects of Cold Work Effect on Corrosion of Mild Steel in Sour Gas Environments. Corrosion Vol 48 No. 11 1992
144. T.P. Hoar. Modern Aspects of Electrochemistry, J.O'M Bochoris Ed. 2 London UK: Butterworths 1959 p 334
145. Z. Szklarska-Smialowska and Z. Xia. Hydrogen Trapping by Cold Worked X-52 Steel. Corrosion Science Vol 39. No 12 1997.

146. Long-Ching Chen and Paul Shewmon. Stress-Assisted Hydrogen Attack Cracking in 2.25Cr-1Mo Steels at Elevated Temperatures. Metall. And Mater. Trans. A, Vol 26A 1995 p. 1995
147. H. Lukito and Z. Szklarska-Smialowska. Susceptibility of Medium-Strength Steels to Hydrogen-Induced Cracking. Corrosion Science Vol 39 No. 1997 12 p. 2121-2169
148. G. Razzini, S. Maffi, G. Mussati, L. Peraldo Bicelli and G.Mitsi. Photo-Electrochemical Imaging of Hydrogen Induced Damage in Stainless Steel. Corrosion Science Vol 39 No. 4 1997 p. 613-625
149. G. Razzini, M.Cabrini, S. Maffi, G. Mussati, L. Peraldo Bicelli. Photo-Electrochemical Visualization in Real-Time of Hydrogen Distribution in Plastic Regions of Low-Carbon Steel. Corrosion Science Vol 41 1999 p. 203-208
150. G.J. Biefner. The Stepwise Cracking of Line-Pipe Steels in Sour Environments. Mater-Perform. Vol 21 1982 p. 19

## CAPITULO 3

### Aceros Microaleados: Aplicaciones para Servicio Amargo

#### 3.1 INTRODUCCIÓN

Las formas o estructuras alotrópicas del hierro puro son la base en la que se fundamentan las relaciones de fase o entre fases en aceros con varios elementos de aleación. Conforme se añaden otros elementos al hierro estos pueden remplazar a sus átomos en sus estructuras bcc (ferrita) o fcc (austenita). Los átomos más grandes o casi del mismo tamaño que el hierro se conocen como elementos de aleación sustitucionales porque forman soluciones sólidas sustitucionales en las estructuras bcc o fcc del hierro. Algunos de estos elementos como el níquel y el manganeso estabilizan la forma fcc del hierro mientras que otros tales como el cromo y el molibdeno estabilizan la estructura bcc. Los elementos que son sustancialmente más pequeños que el hierro toman posiciones en los intersticios entre los átomos de hierro, y forman lo que se conoce como solución sólida intersticial.

El carbono y el nitrógeno son los elementos intersticiales más comunes y la habilidad que tienen las estructuras fcc y bcc del hierro en acomodar estos átomos es un factor importante para determinar la variedad de microestructuras en los aceros. La austenita, estable a altas temperaturas, tiene una solubilidad relativamente mayor por el carbono. Siendo que la ferrita tiene menos sitios intersticiales que la austenita y por lo tanto tiene menor solubilidad sólida de elementos intersticiales (1,2). Por lo tanto si se enfría desde la temperatura en donde la austenita es estable hasta la temperatura donde la ferrita es estable, el carbono debe dejar la estructura bcc de la ferrita para formar carburos mediante algún mecanismo controlado por difusión. Si la difusión es reprimida al enfriar rápidamente, el carbono estará sobresaturado en la ferrita.

Cuando la solubilidad sólida de varios elementos en la ferrita o austenita se excede, se forman nuevas fases que permiten acomodar el exceso de estos elementos, por ejemplo en las aleaciones Fe-C se forma una fase de carburo conocida como cementita **(3)** (carburo de hierro) que tiene una estructura cristalina ortorrómbica. Cuando la solubilidad sólida de ciertos elementos de aleación sustitucionales se excede en los aceros, se forman carburos complejos con varios componentes con estructuras cristalinas que pueden acomodar el exceso de estos elementos sustitucionales **(4,5)**. Algunos de estos elementos como el Cr, Mo, Ti, V, o Nb, son fuertes formadores de carburos, y se añaden a los aceros porque sus carburos mejoran las propiedades mecánicas o ayudan a controlar la microestructura.

En los últimos 30 años, los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) que contienen elementos microaleantes (aceros microaleados) tales como Ti, Nb, y V se han estado utilizando mucho en el sector automotriz y también en aplicaciones para ductos **(6)**. La multi-microaleación conlleva a la formación de compuestos con composiciones químicas complejas, que más adelante influyen las propiedades mecánicas de los aceros **(7-10)**. Estos elementos microaleantes llevan a una mejora significativa en las propiedades mecánicas a través del refinamiento de grano a través de la precipitación en austenita, el endurecimiento por solución sólida, y contribuyen al endurecimiento por dispersión a través de la precipitación en la ferrita durante o después de la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  (austenita a ferrita). Especialmente, el titanio se añade frecuentemente a las aleaciones de acero de alta resistencia y baja aleación (HSLA) para fortalecer el control del tamaño de grano en la austenita durante procesos de soldadura o recalentamiento **(11,12)**. Por lo tanto, un mejor entendimiento de la secuencia de precipitación de precipitados complejos es claramente importante para el control microestructural durante el proceso de estos aceros.

### 3.2 ANTECEDENTES DE LOS ACEROS MICROALEADOS

En la industria de la fabricación del acero, el avance más significativo en los últimos 50 años es indudablemente el desarrollo de aceros con un uso juicioso y económico de elementos microaleantes tales como el Nb, Ti, y V (aceros microaleados). La característica principal de estos aceros es la microaleación, que se refiere al incremento significativo en la resistencia del acero añadiendo muy bajos contenidos de Nb, V, Ti e inclusive Al. La microaleación se relacionó a los aceros denominados como de alta resistencia y baja aleación (HSLA siglas en inglés) aunque no todos los aceros HSLA son microaleados se reconoce que la microaleación es una característica de muchos de estos aceros.

Su mayor expansión en cuanto a su producción y desarrollo ha tenido lugar en los últimos 40 años. En 1984 Gray y Jones **(13)** estimaron que la producción mundial de estos aceros fue alrededor de 50 millones de toneladas con un incremento anual del 5%. Conociendo los consumos recientes de ferro-vanadio y ferro-niobio utilizados y haciendo ciertas asunciones con respecto a los niveles de aleación, incluyendo al Ti, se estima que aproximadamente el 10% (800 millones de toneladas) de la producción mundial de acero son aceros microaleados HSLA **(14)**.

En la **Tabla 3.1 (15-17)** se pueden ver fechas de los primeros usos de los elementos microaleantes: V, Ti y Nb. El primero de estos elementos en ser ampliamente utilizado fue el V, siendo un ejemplo los aceros empleados en el automóvil Ford T a principios del siglo pasado. El Ti también encontró uso como elemento microalente en los años 20's, particularmente en Alemania. Sin embargo es la producción en los 50's en Estados Unidos de aceros al C-Mn laminados en caliente que contenían 0.01%-0.03% de Nb **(18)** lo que llevó al rápido desarrollo de estos aceros.

**Tabla 3.1 Primeras aplicaciones de elementos microaleantes**

Elemento	% en peso	País	Año	cedencia (MPa)
Vanadio	0.10-0.20	E. U.	1916	275-345
Vanadio	0.10	Alemania	1945	>390
Niobio	0.02-0.03	E. U.	1959	325-445
Niobio	0.005-0.05	Inglaterra	1940	350-425
Titanio	0.10-0.20	Alemania	1921	260-550

Un factor esencial para el desarrollo de estos aceros fue que las ferroaleaciones de Nb y V, estaban disponibles a un precio económicamente ventajoso para reemplazar aceros de alta aleación con aceros microaleados. Otro factor fue que los contenidos de C podían reducirse haciendo al acero más soldable.

Aunado a estas ventajas se realizaron esfuerzos en el ámbito internacional para entender detalladamente la metalurgia física de estos aceros lo cual sentó las bases para el diseño de sus aleaciones. La clave para el desarrollo de las propiedades mecánicas de estos aceros fue el descubrimiento realizado por Petch **(19,20)** de una relación cuantitativa entre el tamaño de grano y el incremento en la resistencia y tenacidad a la fractura. Las formulaciones de Petch permitieron cuantificar y ver por separado los efectos de los elementos microaleantes. En investigaciones posteriores **(21)** se reveló que primordialmente la formación de finos carburos o nitruros de los elementos microaleantes refinan el grano y endurecen al acero por precipitación quedando establecido el beneficio de estos elementos con relación a las propiedades mecánicas.

### **3.3 EFECTO DE LOS MICROALEANTES**

En la **Tabla 3.2** se describen los principales efectos del V, Nb y Ti en el acero. Estos efectos se relacionan principalmente a la formación de precipitados ya sea carburos o nitruros. La estabilidad y solubilidad de estos precipitados dentro de las temperaturas que puedan existir al procesar el acero son factores claves para la obtención de microestructuras y propiedades mecánicas deseadas.

**Tabla 3.2 Efecto de los elementos microaleantes**

Microaleante	Endurecedor por precipitación después de la laminación en caliente	Endurecedor por precipitación después del Normalizado	Influencia la recristalización durante el laminado en caliente	Refina el tamaño de grano en el Normalizado	Refina el tamaño de grano durante la austenitización a alta temperatura	Influencia las características de transformación después de la laminación en caliente	Atrapa elementos intersticiales como el C y el N
V	VN, VC	VC	-	VN	-	-	V
Nb	Nb(CN)	-	Nb, Nb(CN)	Nb(CN)	-	Nb	Nb
Ti	TiC	-	-	TiC	TiN	-	Ti

Un tamaño de grano fino provee la mayor parte de la resistencia y tenacidad requeridos. Al aplicar un tratamiento térmico de normalizado cada uno de los elementos microaleantes es capaz de refinar el grano. Por ejemplo se han reportado tamaños de grano de  $5\mu\text{m}$  en placas de 25 mm de espesor tratadas con Al conteniendo adiciones de V y N **(22)**. Los precipitados de VN, NbCN y TiC son efectivos para controlar el crecimiento de grano además de ser estables a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura es típica para el normalizado, por lo que existirá una fracción volumétrica suficiente de estos precipitados, para que puedan controlar el crecimiento de grano. Los únicos carburos o nitruros efectivos para controlar el crecimiento de grano a altas temperaturas de austenitización son los de Ti. El Ti se segrega durante la solidificación del acero pudiendo entonces concentrarse localizadamente. Esto puede dar lugar a alguna precipitación de partículas grandes de TiN en el acero de colada aún cuando se tengan cálculos basados en su composición que indiquen lo contrario **(23)**. Por lo tanto si se necesita controlar el tamaño de grano a una alta temperatura, por ejemplo en una zona afectada por el calor (HAZ siglas en inglés) en una soldadura, sólo se añaden muy pequeñas cantidades de Ti (0.01%) para optimizar la fracción en volumen de sus partículas. Una alta velocidad de solidificación después del colado también optimiza el número de partículas; el colado de lingote debe evitarse en lo posible ya que partículas grandes de TiN pueden formarse ( $>1\mu\text{m}$ ) **(24)**, produciendo un detrimento de las propiedades de fractura del acero.

Existe una tendencia en reducir costos de producción por medio de quitar la necesidad de refinar el tamaño de grano a través del tratamiento térmico después

de la laminación o el forjado. En un esfuerzo para lograr esto se añaden pequeñas cantidades de Ti para minimizar el tamaño de grano cuando se calienta el acero antes de ser formado y para controlar el crecimiento de los granos recristalizados durante la deformación en las placas laminadas y aceros forjados en caliente **(25)**. Actualmente el proceso más utilizado para obtener microestructuras con tamaño de grano fino es la laminación controlada. Se utiliza principalmente Nb como elemento microaleante, el cual tiene un marcado efecto sobre la velocidad de recristalización. La **Figura 3.1** muestra la superioridad del Nb con respecto a los otros elementos microaleantes para elevar la temperatura a la cual la recristalización de la austenita cesa efectivamente. Este efecto ha promovido su rápido uso particularmente en aceros para ductos. Se ha avanzado mucho en el conocimiento de la laminación controlada desde los años 60's. Este avance incluye la introducción del enfriamiento acelerado después de la laminación para dar un refinamiento de grano adicional. La **Figura 3.2** muestra que la obtención de mejores grados de aceros para ductos depende de procesos y técnicas más avanzadas así como de la adición de múltiples aleantes. En aceros con altos contenidos de carbono, la solubilidad del Nb es extremadamente limitada, se ha encontrado que el V puede ejercer un efecto significativo sobre la recristalización **(26)** y por lo tanto para aceros con contenidos de C medianos la adición de V puede refinar el grano durante la fabricación del acero. Una desventaja de reducir la velocidad de recristalización durante la deformación es que el acero se endurece lo cual impacta negativamente sobre las instalaciones y potencia de los molinos de laminación (se requiere más potencia y molinos más resistentes).

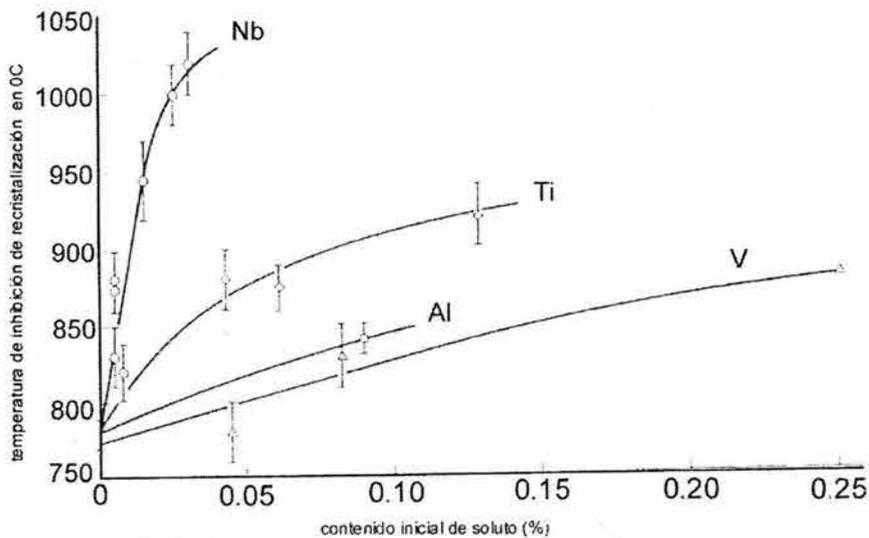


Figura 3.1. Efecto del Nb sobre la recristalización de la austenita en comparación con otros elementos microaleantes.

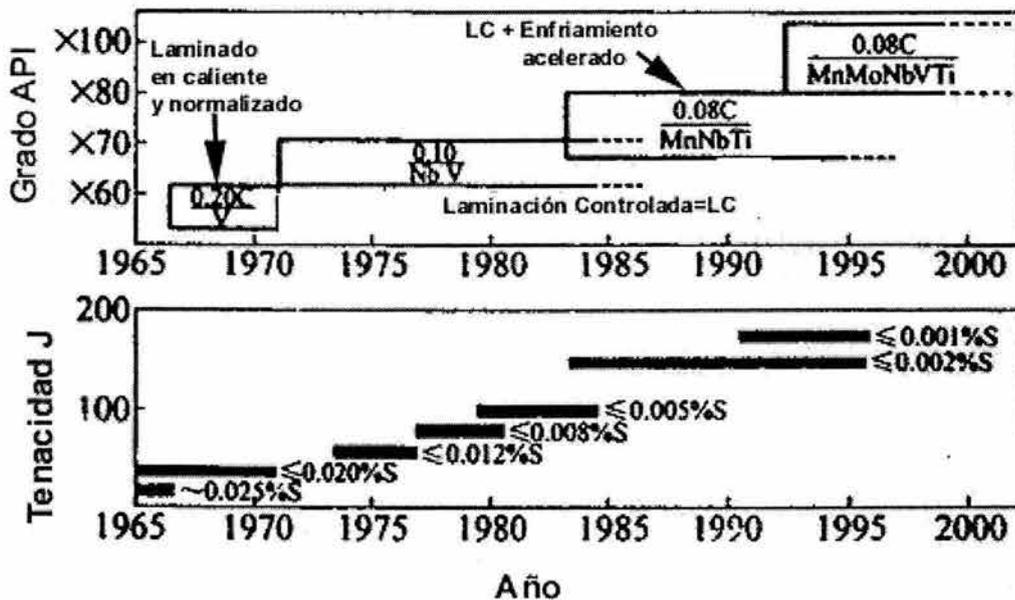


Figura 3.2. Fechas de mejoras de procesos para la fabricación de ductos.

Otro aspecto importante de los elementos microaleantes es que mejoran la resistencia de los aceros por precipitación. Esto se logra mediante la formación de finos carbonitruros durante o inmediatamente después de la transformación de austenita a ferrita. Estas partículas actúan como barreras al movimiento de las

dislocaciones dentro de la red del hierro. Este mecanismo de endurecimiento se describe mediante la relación de Ashby-Orowan en donde el incremento de la resistencia es proporcional a la fracción en volumen de las partículas como se muestra en la **Figura 3.3 (27)**. En los aceros microaleados el incremento en la resistencia a la cedencia puede ser substancial, a pesar de que se puedan tener fracciones de volumen relativamente pequeñas de precipitados, debido a su fino tamaño de partícula el cual es usualmente menor a 10 nm. En la mayoría de los aceros el V es más soluble que el Nb aún cuando el contenido de N es relativamente alto. Por lo tanto el V tiene mayor potencial de endurecimiento por precipitación debido a la presencia de mayores fracciones de volumen de sus partículas.

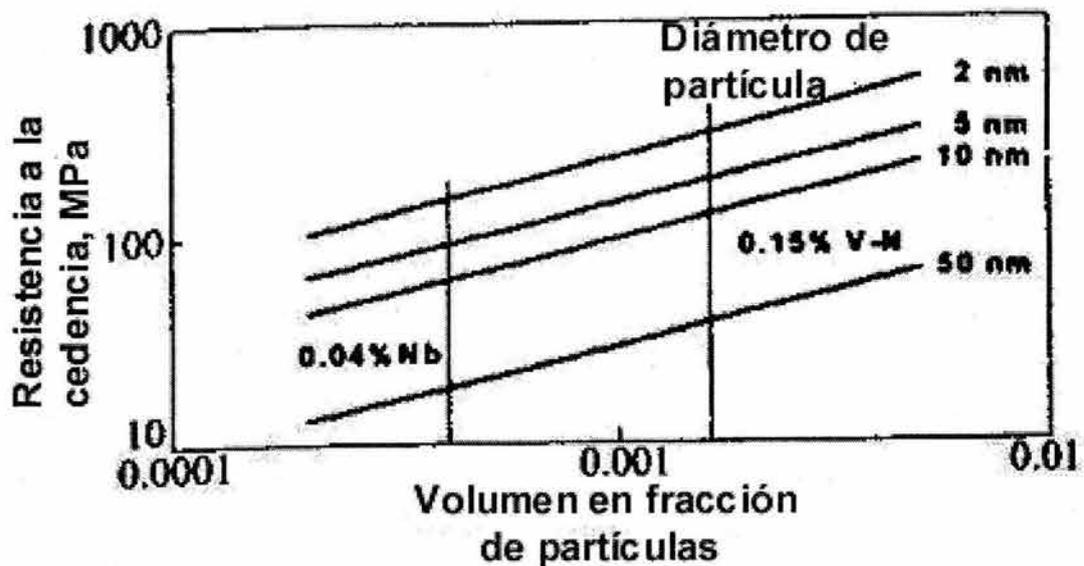


Figura 3.3. Incremento de la resistencia en función de la fracción en volumen de partícula

Aunque el Nb normalmente se añade para refinar el grano, su contribución al endurecimiento por precipitación es muy pequeña reduciéndose aún mas cuando ocurre la precipitación de NbCN durante la deformación en caliente. La precipitación de TiC también puede causar endurecimiento por precipitación. Estas partículas se han utilizado en aceros producidos in the hot strip mill. Sin embargo

el V es el elemento más versátil para el endurecimiento por precipitación, capaz de ser efectivo en aceros con diversas composiciones. El incremento del contenido de C vuelve al V más efectivo aún en aceros con microestructuras predominantemente perlíticas, ya que existe un incremento en la resistencia debido a la precipitación de VCN dentro de las laminillas de ferrita. El V también endurece por precipitación a aceros tratados térmicamente. Por ejemplo, en el normalizado, el endurecimiento es debido a la formación de carbonitruros ricos en C los cuales tienden a ser más efectivos conforme se reduce la temperatura de transformación ya sea por aleación o al imponer una velocidad de enfriamiento grande **(28)**. El optimizar el endurecimiento por precipitación usualmente involucra elevar el contenido de N de un acero que contenga V. Tales aceros deben contener una mezcla de carbonitruros de V ya sea ricos en N o ricos en C, siendo los primeros más efectivos. Es una práctica común añadir V a aceros producidos mediante laminación controlada que contienen Nb, para que sus precipitados den una resistencia adicional por precipitación.

Dentro de los elementos microaleantes la utilización del Nb puede tener grandes ventajas como desventajas, según ciertas circunstancias. Cuando el Nb se encuentra en solución sólida en la austenita con un tamaño de grano grande a las temperaturas  $A_{r1}$  y  $A_{r3}$  en aceros al C-Mn esta puede transformarse a una estructura de ferrita Widmanstätten o bainita gruesa. La presencia de tales productos de transformación disminuyen las propiedades de tenacidad a la fractura como se ha observado en acero tratados con Nb con temperaturas de laminación final por arriba de 1000 °C **(29)**. Sin embargo en aceros con menores temperaturas de laminación final que contienen un grano fino de austenita es posible utilizar esta transformación como una ventaja al añadir otros elementos formadores de bainita tales como el Mo o el B para dar, una estructura fuerte relativamente tenaz. Se puede disminuir la cantidad de elementos aleantes al utilizar un enfriamiento acelerado después de la laminación, tales aceros se producen comúnmente en hot strip mills alcanzando resistencias de 600 MPa **(30)**.

El Ti al tener mucha afinidad con el N se ha encontrado que el añadirlo a aceros tratados con Nb tiene muchos beneficios (31). Se precipitan partículas de NbCN con menos contenido de N durante la laminación reduciendo los esfuerzos entre los elementos laminadores, y al mismo tiempo se tiene más Nb disponible para incrementar la resistencia por precipitación. Por el contrario cuando se añade Ti a un acero tratado con V se reduce el potencial del endurecimiento por precipitación a menos que se añada deliberadamente N para contrarrestar este efecto.

La adición múltiple de elementos microaleantes a menudo tiene mayores efectos sobre las propiedades mecánicas que la suma individual de los efectos de cada elemento. Un ejemplo se muestra en la **Figura 3.4** de un acero producido en un hot strip mill el cual tiene una resistencia a la cedencia de 700 MPa obtenida mediante la contribución del refinamiento de grano, endurecimiento por precipitación y dislocaciones (transformación) utilizando una combinación de elementos aleantes y microaleantes (32). Hoy en día es relativamente lineal, debido a las técnicas de proceso y acerería modernas, el diseñar aceros con requerimientos particulares de resistencia y tenacidad basándose en combinaciones de elementos microaleantes aunados a procesos de fabricación específicos. Ahora bien no siempre se puede o es mucho más difícil lograr las propiedades de resistencia y tenacidad requeridas en ciertas aplicaciones y a la vez lograr que estos mismos aceros obtengan otras propiedades también requeridas tales como: resistencia a la corrosión, alta conformabilidad y tenacidad en zonas afectadas por el calor. Esto es especialmente cierto en aceros para ductos y estructuras marinas.

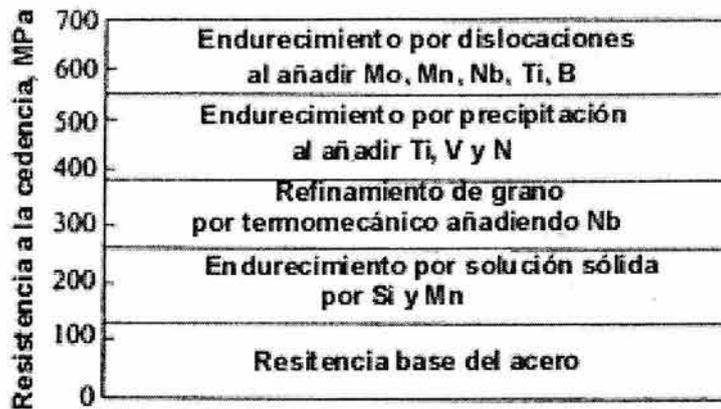


Figura 3.4. Efectos sobre la resistencia al combinar varios elementos microaleantes

### 3.4 EFECTO DE OTROS ELEMENTOS DE ALEACIÓN.

Una característica muy importante de los aceros microaleados es que con estos se pueden fabricar estructuras mediante procesos de soldadura, esto se debe a que tienen bajos contenidos de carbono. El carbono es el elemento más efectivo en aumentar la resistencia de los aceros, pero tiene resultados adversos en otras propiedades como, la tenacidad, ductilidad, y soldabilidad. Además si se le compara con otros medios de refuerzo, este es el menos ventajoso ya que, disminuye la tenacidad a medida que aumenta el contenido de carbono, e incide directamente sobre la temperatura de transición frágil-dúctil. La reducción en el contenido de carbono produce un incremento en la ductilidad, y la soldabilidad. Para incrementar la resistencia en aceros de grado soldables se reduce el carbono y se incrementa el contenido de manganeso (33). Una alta relación de manganeso/carbono proporciona una mayor tenacidad con la misma resistencia, por lo que el manganeso es el elemento más usado en el refuerzo de los aceros HSLA. En un acero con un nivel de carbono de 0.3% un contenido de 2.0% de manganeso es necesario para alcanzar razonablemente el nivel requerido de resistencia a la cedencia. Sin embargo la reducción del contenido de carbono a concentraciones menores de 0.01% en aceros de alta resistencia viene a ser

limitado por consideraciones económicas y por ciertas aplicaciones (sobre todo en medios amargos **(34)**), considerando de manera general que un contenido de carbono de alrededor de 0.03% parece ser el óptimo.

Donde se involucra la resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno, se considera prudente limitar el contenido de manganeso a un 1.2%. Cuando se añade el manganeso al acero por arriba del 1.2%, se producen fases duras en la microestructura, principalmente formando bandas de segregación centrales, las cuales en presencia del hidrógeno incrementan el enlazamiento de grietas **(35)**. El fósforo es uno de los más severos segregantes en el acero dando lugar a la formación de fases duras en regiones centrales de placas laminadas por lo que se deben especificar concentraciones muy bajas de fósforo. Esta segregación es también fuertemente influida por la composición total del acero y es acentuada por altos contenidos de carbono y manganeso **(36)**. Si se tienen niveles por debajo del 0.02% de carbono, se pueden tolerar contenidos de manganeso más altos. Sin embargo, se tienen que considerar para garantizar la resistencia requerida, otros elementos endurecedores por solución sólida. En ambientes ácidos, el cobre (contenidos máximos de 0.3% en peso) es un elemento muy efectivo para prevenir la difusión del hidrógeno hacia el acero debido que forma una película protectora, además de ser un efectivo endurecedor por solución sólida. También se ha encontrado que en medios con pH's bajos ( $\text{pH} < 4$ ), elementos tales como el níquel y el cromo **(35)** (**Figura 3.5**) tienen efectos positivos sobre la velocidad de corrosión y por lo tanto sobre la absorción de hidrógeno.

El nitrógeno puede formar nitruros o carbonitruros que son claves para refinar las microestructuras de los aceros y aumentar sus propiedades mecánicas, pero el nitrógeno que no está combinado en la forma de nitruros, y que se conoce como nitrógeno libre (Nf), perjudica enormemente la tenacidad del acero. Este efecto se ha contabilizado mediante la siguiente relación,  $\text{TTAF} = k + 700 (\% \text{Nf})^{1/2}$ . En donde, TTAF es la Temperatura de Transición de Apariencia Frágil. Esta relación demuestra claramente su efecto. Una concentración de 0.005% baja la

temperatura de transición frágil-dúctil aproximadamente 50 °C. Para mantener el contenido de nitrógeno libre a bajos niveles es usual inducir su combinación con elementos que forman nitruros estables a altas temperaturas como el Ti, teniendo también así sus beneficios con relación a la refinación del tamaño de grano a alta temperatura. En las zonas afectadas térmicamente esto es aún más crítico ya que los ciclos térmicos producen una alta relación de nitrógeno libre total.

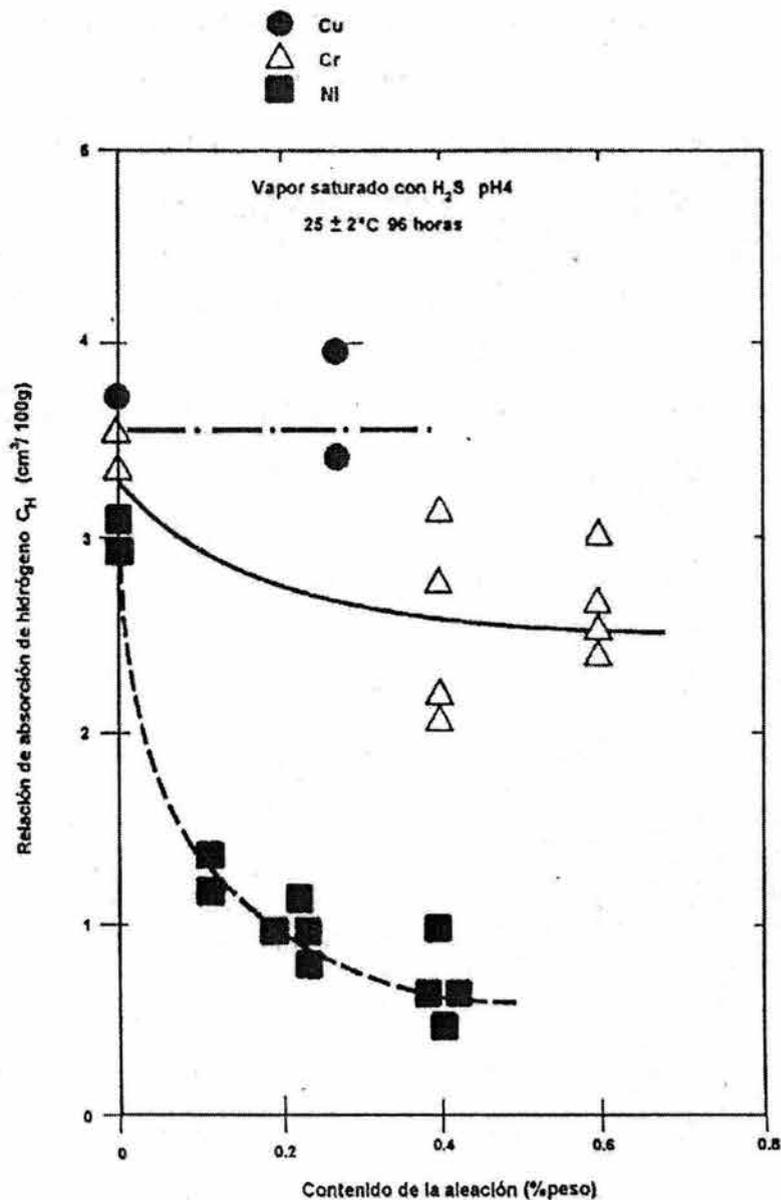


Figura 3.5. Efecto del Cu, Ni, Cr sobre el hidrógeno

El azufre se usa para garantizar la deformación en tensión requerida y soportar altas energías de impacto las cuales son necesarias para resistir la propagación de una fractura dúctil en tuberías de gas. Al producir el acero normalmente se especifican contenidos de azufre de 0.005 hasta 0.010% o menores. Esto es debido que en aplicaciones para producción de gas y petróleo es relevante reducir al máximo las inclusiones de MnS ya que la presencia de hidrógeno atómico en estas y otras fases secundarias (compuestos, tales como óxidos, sulfuros, silicatos o aluminio-silicatos) formadas en distintas etapas de fabricación del acero tales como: fusión, desoxidación, operaciones de transferencia del metal líquido, procedimiento de aleación, solidificación y aún durante el enfriamiento **(37)**, dan como resultado un incremento localizado de presión induciendo la formación y propagación de grietas en patrones escalonados. Aunado a esto, el control de la forma de las inclusiones de sulfuros de manganeso se realiza al añadir calcio, ya que éste previene la formación de inclusiones alargadas de MnS durante la deformación en la laminación.

Las inclusiones se pueden formar en el metal líquido después de agregar desoxidantes, ya que estos reaccionan con el oxígeno, azufre y nitrógeno en el acero, entre los desoxidantes más usados están el Mn, Si, Al y algunas tierras raras. También se pueden formar por la disminución de la solubilidad del metal líquido **(38)**. Las inclusiones consideradas exógenas provienen de la combinación de sustancias que entran en contacto con el acero líquido (escorias, refractarios erosionados, etc.). Pero en general son del orden del 10% del total de las inclusiones presentes. Las inclusiones son perjudiciales en el desempeño de los aceros porque son capaces de originar fallas (agrietamientos), debido a que pueden disminuir las propiedades mecánicas de los aceros **(39)** bajar su resistencia a la corrosión y fragilización. Además de provocar que la vida útil de las herramientas con que son formados los aceros se acorte.

### 3.5 ACEROS UTILIZADOS EN DUCTOS PARA SERVICIO AMARGO.

Los ductos para transporte de hidrocarburos amargos requieren aceros al carbono y de baja aleación siempre que no tengan una dureza superior a 22 Rockwell C además de cumplir con los requisitos establecidos en la sección 3 de la Norma NACE MR0175 **(40)**. Estos aceros deben contener menos del 1% de níquel para incrementar la resistencia a la corrosión galvánica. Si son deformados en frío deberán ser relevados los esfuerzos por medio de tratamiento térmico. El tratamiento de relevado de esfuerzos se aplicará además cuando el material haya sido tratado térmicamente (recocido, normalizado, normalizado y revenido, normalizado-templado-revenido y templado-revenido). Los aceros forjados son aceptables cuando la dureza no sea mayor a 187 Brinell máximo (10 Rockwell C). Las tuberías o componentes tubulares hechos de aceros de baja aleación, correspondientes a la serie 41XX (serie al cromo, molibdeno y sus modificaciones) son aceptables hasta con dureza máxima de 26 HRC, siempre que sean templados y revenidos. Se recomienda un especial cuidado en la composición química y el tratamiento térmico cuando estos aceros vayan a ser usados en medios ricos en sulfuro de hidrógeno.

Existen diversas asociaciones e institutos que norman las características de las tuberías tales como la ASTM, AISI, y API entre las más referidas. En el caso de los perfiles tubulares para el campo petrolero y el de transmisión, están cubiertas por las especificaciones API (American Petroleum Institute). La tubería para transmisión de gas amargo o productos del petróleo pueden ser soldados o sin soldar, son producidos en una amplia variedad de tamaños y dimensiones con bordes biselados, roscados, expandidos, etc. Este tipo de tuberías están especificadas en las normas API 5L, 5LU, 5LX. Se recomienda un bajo contenido de carbono para mejorar su soldabilidad **(41)**. Con respecto a los perfiles tubulares en el campo petrolero son divididos en tuberías para perforación, retención y conducción, de acuerdo a las especificaciones API 5A, 5AC y 5AX.

Los aceros microaleados fueron introducidos por primera vez en aplicaciones para transporte de gas en 1959. La metalurgia involucrada para su fabricación, ha evolucionado desde entonces. Uno de los incentivos por los cuales se adoptó el uso de los aceros microaleados, fue por su soldabilidad, comparado con aceros tradicionales de alto contenido de carbono y manganeso. Los primeros aceros microaleados utilizados para tubería tenían una resistencia a la cedencia de 52 ksi (360 MPa), especificándose como X52 en la norma API 5LX. Actualmente los niveles de resistencia más requeridos son los que dan aceros del tipo X-60 a X-70 (entre 420 y 489 MPa), pero existe instalada una gran cantidad de tubería grado API X80 (544 MPa) en Canadá y Europa desde 1982 (42). Actualmente existen nuevos conceptos y progresos en cuanto a las técnicas de producción (43-52) que indican que las resistencias de estas tuberías alcanzaran los 120 ksi (827 MPa) o niveles más altos en años venideros. La siguiente **Figura 3.6** presenta una gráfica que muestra la evolución con respecto al tiempo de la utilización de aceros microaleados en tuberías para el transporte de hidrocarburos.

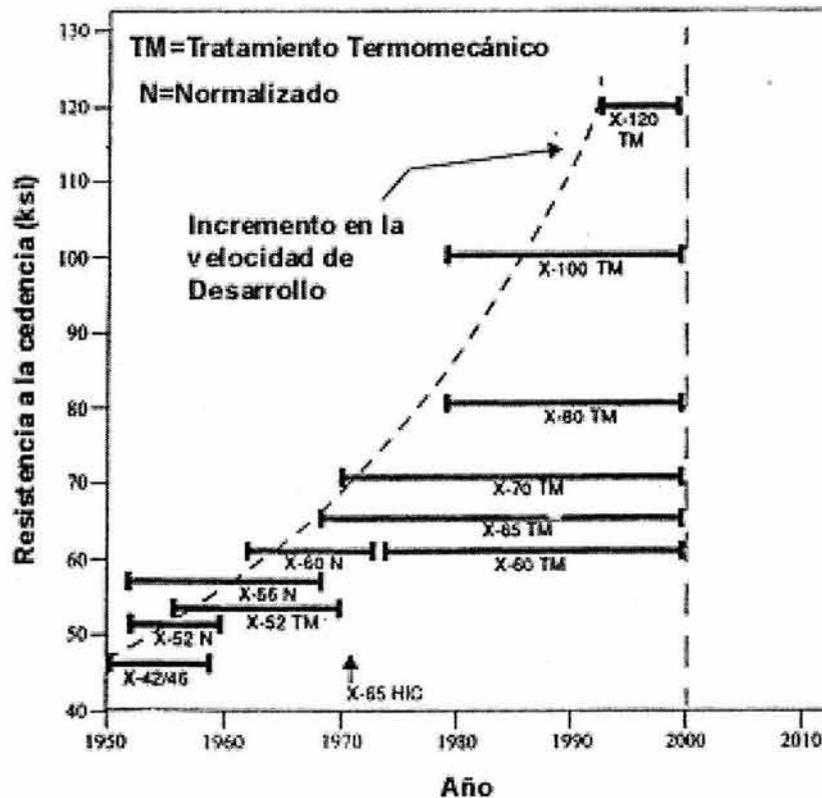


Figura 3.6. Evolución de los aceros microaleados para ductos

Para lograr el nivel requerido de resistencia a la degradación en servicio amargo los aceros microaleados deben presentar una buena resistencia a la tensión, buena tenacidad, soldabilidad y resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) y agrietamiento inducido por hidrógeno bajo esfuerzo orientado (SOHIC) **(42)**. Un factor clave para obtener las propiedades antes mencionadas es la optimización de la composición química, aunado a un compromiso con su microestructura ya que también dependen en gran medida de esta. El control de la microestructura final, inicia durante la solidificación y continua durante el recalentamiento, la laminación en caliente y subsecuentes procesos como lo es el conformado de tubos. Por lo que una comprensión de los factores que guían a la manipulación de la austenita, es esencial para obtener una microestructura óptima al final del proceso de fabricación de tubos.

Tomando en cuenta esto, se han obtenido aceros con bajos contenidos de carbono para incrementar la soldabilidad, de azufre para reducir la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno, de fósforo para reducir la tendencia al endurecimiento en las regiones segregadas, oxígeno y nitrógeno (para aumentar la tenacidad mediante la adición de Ti), y una adecuada combinación de elementos microaleantes tales como el Cu, Cr, Mn, Mo, Nb, Ti y V, para formar carburos, nitruros y/o carbonitruros, con el fin de obtener tamaños de granos finos y mejorar la resistencia a la cedencia y la tenacidad, reduciendo a la vez la temperatura de transición de impacto **(53-57)**. El control de la morfología de inclusiones se hace mediante su tratamiento con calcio durante la etapa de refinación secundaria. También se han llevado a cabo avances tendientes a la prevención de la segregación central en planchones, ya que la aparición de esta segregación central en planchones colados continuamente se ha establecido como un problema muy complejo **(58)**.

Los procesos termomecánicos y de soldadura también han sido considerados. Así por ejemplo, se ha recomendado utilizar temperaturas de laminación relativamente altas durante los pasos finales de laminación gruesa, con el propósito de obtener

microestructuras ferríticas uniformes. Durante los procesos de soldadura, se recomienda obtener zonas afectadas por el calor con poca dureza, a fin de asegurarse la ausencia de hidrógeno, el cual se relaciona directamente con el agrietamiento de esta zona.

Hoy en día se siguen llevando a cabo investigaciones, con el propósito de identificar el efecto que presentan los elementos macro y microaleantes durante el procesamiento termomecánico de los planchones, ya que una de las aplicaciones más relevantes de los planchones termomecánicamente deformados, ha sido la obtención de placas, que se utilizan para la fabricación de tubos de gran diámetro, donde los grados API X70 y X80 (aún en desarrollo) son los que van ganando mayor demanda y cuya composición química es del tipo Fe-C-Mn-Nb. Para el desarrollo de estos aceros, se han llevado a cabo estudios tendientes a correlacionar los contenidos de niobio, con las prácticas de laminación controlada más el efecto del enfriamiento acelerado, a fin de alcanzar dos metas; i.e. la resistencia al gas amargo y las propiedades del X-80. La rapidez de las investigaciones sobre la resistencia de los aceros microaleados sugieren la posibilidad de que se pueda escalar en los próximos 5 años a resistencias en el rango de 100 a 125 ksi (grados API X100 a X125) (59,60).

### **3.6 PROCESOS DE FABRICACIÓN PARA DUCTOS MICROALEADOS**

Se han desarrollado gran número de investigaciones con el objetivo de diseñar aceros y procedimientos de laminación que generen materiales con una mayor resistencia mecánica, así como, una mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo, todos estos esfuerzos serían inútiles si el proceso general de conformado de un tubo no se realiza dentro de normas establecidas y no se considera el tipo de fluido que será transportado. Existen dos procesos principales de fabricación de tuberías. Por la formación sucesiva de una placa metálica y su posterior conformado a tubo y unión por medio de algún proceso de soldadura. Y por perforado de barras cilíndricas con mandriles, aunado generalmente a un

tratamiento térmico posterior para alcanzar las propiedades mecánicas requeridas. Del primer proceso se obtienen tuberías con costura y mediante el segundo tubos sin costura.

Actualmente se emplea un proceso termomecánico, conocido como laminación controlada **(61)**, aunado a un enfriamiento acelerado para la obtención de placas de aceros microaleados con Nb-Ti y alternativamente V para la fabricación de tubería con costura. Los principios del proceso termomecánico normalmente utilizado para la fabricación de placas y láminas de acero, también se están utilizando para la fabricación de barra y aceros forjados **(62)**. El empleo del proceso termomecánico fue utilizado por primera vez durante la laminación controlada de placas de acero al C-Mn de 40 kgf/mm (400 MPa), para la construcción de barcos, en los años cincuenta. Dado que estos aceros presentaron problemas de fractura en las uniones de soldadura, se convirtió en un requisito la evaluación de la tenacidad de aceros para barcos y otros aceros estructurales, estableciendo como un parámetro importante, el refinamiento del tamaño de grano, ya que esto reducía la temperatura de transición dúctil-frágil, aparte de incrementar significativamente la resistencia **(63)**.

La práctica de laminación final a baja temperatura para aceros C-Mn es aparentemente muy similar a la de laminación controlada de aceros al C-Mn microaleados con Nb, sin embargo, las bases metalúrgicas son completamente diferentes. Durante la laminación controlada de aceros al C-Mn, a temperaturas bajas, el tamaño de grano recristalizado de austenita se refina. Mientras que durante la laminación controlada de aceros con Nb, los granos de austenita se elongan (no recristalizan), como se muestra en la **Figura 3.7**.

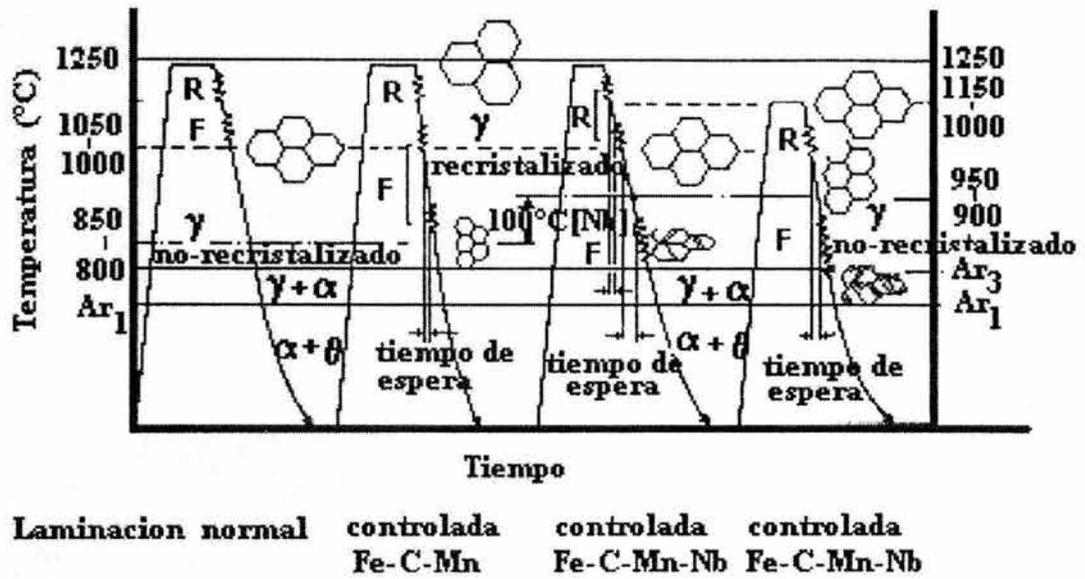
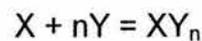


Figura 3.7. Laminación controlada. R = Laminación gruesa, F = Laminación fina.

La diferencia en el comportamiento antes descrito tiene su origen en los siguientes fundamentos metalúrgicos. La alta solubilidad del carbono en la austenita evita la precipitación de cementita a altas temperaturas siendo esta la base de que exista austenita como fase única en el sistema Fe-C a alta temperatura. Si se añaden pequeñas cantidades de elementos tales como Al, Nb, V, y Ti reaccionan con el carbono y el nitrógeno a estas temperaturas produciendo la dispersión de finos carburos, nitruros, o carbonitruros de estos elementos en la austenita. Esta dispersión es altamente efectiva para retardar la migración de fronteras de grano, manteniendo tamaños de grano de austenita muy finos los cuales se transforman en finas microestructuras con buenas propiedades mecánicas.

Las reacciones de precipitación asociadas con la microaleación se escriben como sigue (64):



En donde  $XY_n$  es un compuesto con una química y estructura específicas que precipita en la austenita, X representa a elementos tales como Al, Ti, B, Nb, V, y Y representa los elementos intersticiales C y N. Las líneas debajo de X y Y indican que los elementos están disueltos en la austenita. Frecuentemente el factor  $n$  es igual a la unidad, por ejemplo, en la reacción de formación del nitruro de aluminio (AlN):



La constante de equilibrio, K, o el producto de solubilidad, para una reacción dada es:

$$K = [X][Y]^n$$

En donde [X] y [Y] es el peso en porcentaje de los elementos X y Y disueltos en la austenita. Cuando el producto de las concentraciones de estos elementos excede esta constante, la precipitación ocurrirá. La dependencia del producto de solubilidad con respecto a la temperatura se representa por ecuaciones de la forma:

$$\log [X][Y] = - (A/T) + B$$

donde A y B son constantes que pueden estimarse de datos de la energía libre o determinarlas experimentalmente, T es la temperatura en Kelvin. En la gráfica de la **Figura 3.8** se muestran estas relaciones (64).

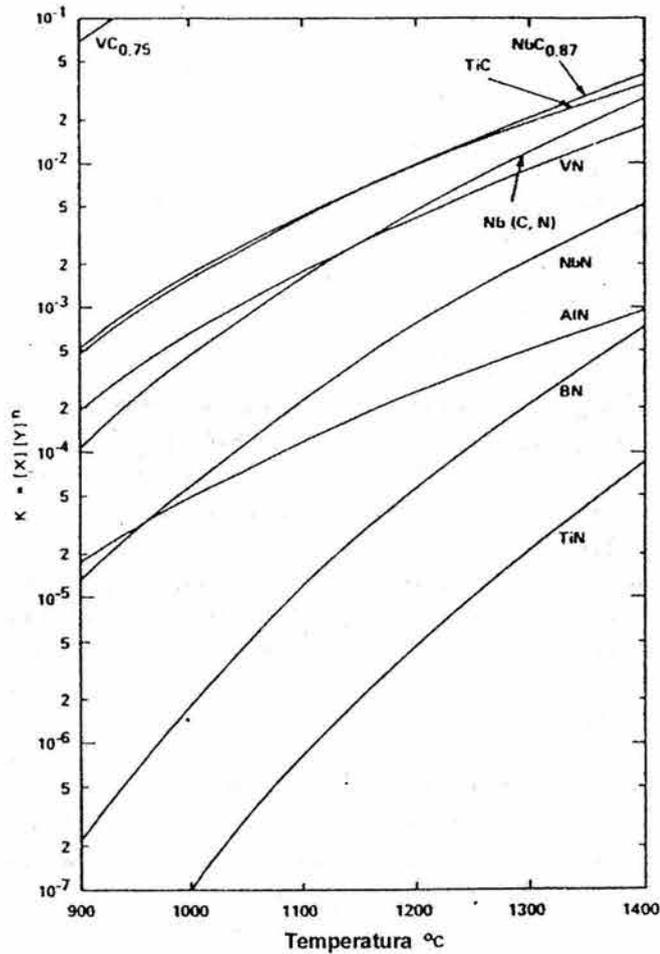


Figura 3.8. Solubilidad de los precipitados en relación a la temperatura

Para todos los elementos la solubilidad es alta a altas temperaturas en el rango de temperatura de la austenita y decrece conforme la temperatura se hace menor. Sin embargo existen diferencias considerables entre los elementos, y estas diferencias son usualmente utilizadas en el diseño de los aceros microaleados. Por ejemplo, a altas temperaturas la solubilidad de los productos asociada con los compuestos de Nb y V es mucho mayor que la de los del TiN. Por lo tanto pequeñas adiciones de V y Nb son disueltas completamente en la austenita durante la laminación a alta temperatura, y se precipitan durante la laminación final a baja temperatura o durante la transformación de austenita a ferrita. En contraste, la baja solubilidad de los productos para la formación de TiN en todas las temperaturas causa la precipitación de este aún a altas temperaturas de

austenitización y con muy pocas adiciones de titanio. Por lo tanto el control de la adición de titanio hace posible la formación de partículas de TiN finamente dispersas para el control del tamaño de grano durante la forja o laminación a alta temperatura (65).

Los aceros microaleados con niobio tienen una laminación final en caliente a temperaturas en donde ocurre la precipitación de carbonitruros de niobio sobre la subestructura de dislocaciones de la austenita deformada (66). Las finas partículas precipitadas previenen la recrystalización de la austenita, y como resultado, la nucleación de la ferrita ocurre conforme se enfría en las fronteras poco espaciadas de la austenita deformada. El limitado crecimiento de la ferrita produce una microestructura transformada con un tamaño de grano ferrítico muy fino (67). La Figura 3.9 muestra este efecto.

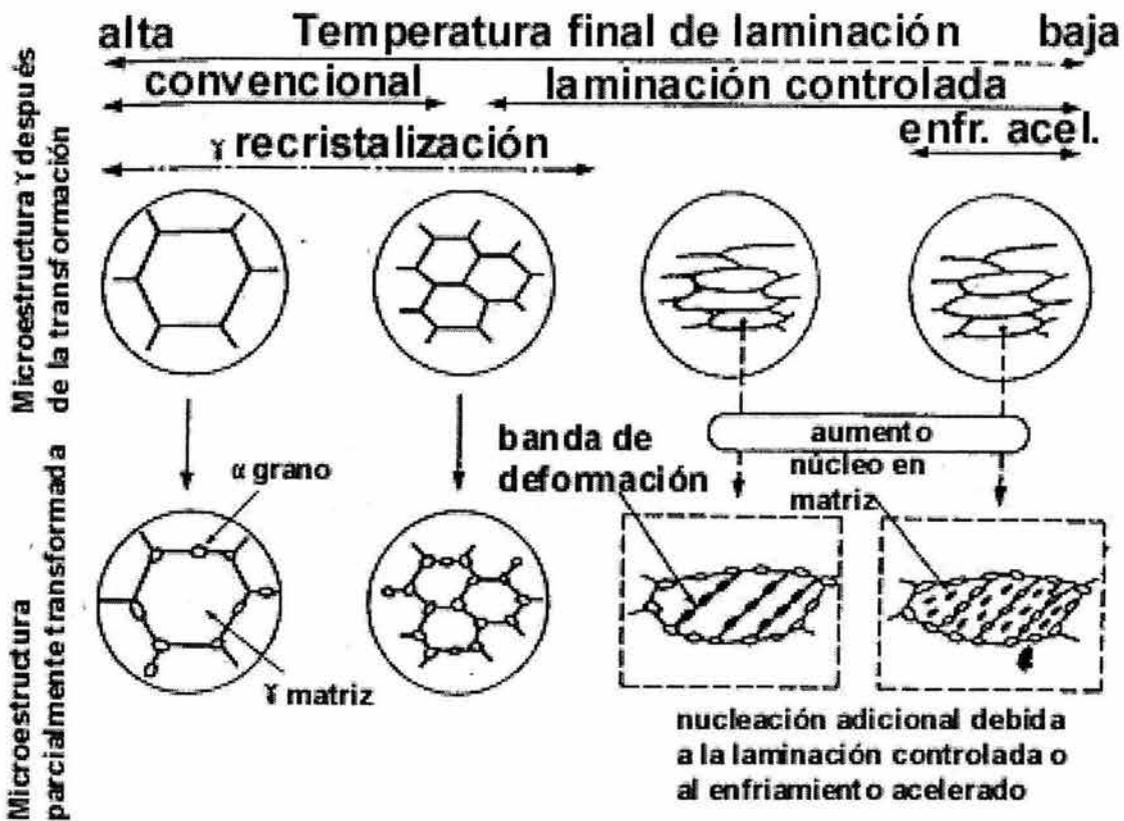


Figura 3.9. Mecanismo de refinamiento de grano de la ferrita mediante precipitados de Nb.

Un tipo especial de precipitación ocurre durante la transformación de la austenita en los aceros microaleados. Se forman finos carbonitruros de estos elementos en intercaras de austenita-ferrita, esto se conoce como precipitación de interfase (68). Las partículas se forman en intercaras planas coherentes entre la austenita y la ferrita, mientras que el crecimiento de la ferrita se da en forma de escalones como se muestra esquemáticamente en la **Figura 3.10**. Cuando la austenita se transforma completamente, se encuentran partículas finas embebidas en filas o arreglos planares en la matriz de ferrita. La adición de los elementos microaleados con diferentes rangos de temperatura de precipitación en un acero puede tener dos efectos. Por ejemplo, el agregar Nb resulta en la formación de partículas del tipo Nb(CN) que pueden controlar el tamaño de grano, y al agregar vanadio resulta en partículas de interfase del tipo V(CN) las cuales incrementan la resistencia por precipitación.

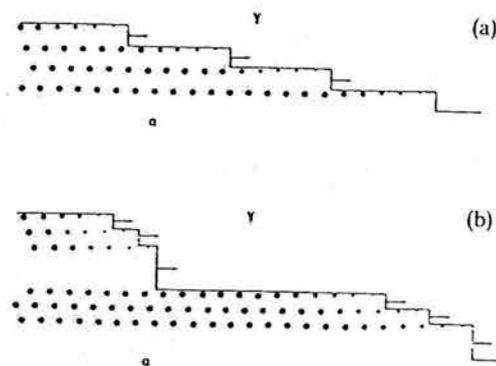


Figura 3.10. Precipitación de Interfase

En 1958, se produjeron las primeras placas de acero de alta resistencia, con contenidos de Nb. Algunos de los trabajos de aquella época, reportaron que: pequeñas adiciones de niobio (0.06 % o menos), aumentan la resistencia mecánica por 10 kgf/mm (100 MPa), sin embargo, la temperatura de transición se incrementó 40 °C para aceros en la condición de laminado. Una disminución en la temperatura final de laminación a 870 °C, no presentó efectos negativos sobre las propiedades mecánicas. En la primera mitad de los años sesenta, las siguientes medidas, reportaron un incremento en la tenacidad en aceros laminados conteniendo niobio (69-72):

Un incremento en la cantidad de manganeso, la disminución de las temperaturas de recocido a 1200 °C o menos, un manejo de temperaturas finales de laminación por debajo de los 800°C. En 1963, aceros semi-calmados con niobio, con límites de fluencia de 36 kgf/mm<sup>2</sup> (grado X-52) en la condición de laminación, después de su recalentamiento a 1170°C, fueron introducidos para su producción comercial. Esta medida fue efectiva en la mejora de la tenacidad mediante el refinamiento del grano ferrítico, evitando la formación de ferrita superior. Se obtuvo un incremento en propiedades mecánicas de aceros laminados, mediante adiciones de Nb y V, debido a la precipitación de carbonitruros de niobio o nitruros de vanadio. Estos carburos y nitruros se encontraban en solución en los granos de austenita y a la temperatura de recalentamiento del planchón. Estos precipitados se formaron en la matriz de ferrita durante y después de su transformación. Los nitruros y carburos de vanadio son más solubles en austenita que en la ferrita, por lo que las propiedades en aceros que contienen vanadio se incrementa mediante la adición de grandes cantidades de vanadio. Se reporta una disminución en la fracción de perlita mediante la disminución del contenido de carbón, dando como resultado una disminución en el valor de la última resistencia a la tensión, sin disminuir el límite de fluencia. Esto no mejora la tenacidad y soldabilidad en aceros Fe-C-Mn. Adiciones de niobio, retardan la recristalización de los granos de austenita durante la laminación en caliente.

Ahora bien los procesos para fabricar tuberías con costura a partir de placas, se clasifican de acuerdo al procedimiento de soldadura por medio del cual se realiza la unión (costura).

Soldadura a tope. Partiendo de placas o láminas dependiendo del calibre del tubo que se desea, cortadas a un ancho predeterminado por el diámetro exterior, con las aristas biseladas. El material se calienta hasta la temperatura de laminación, se hace pasar por la serie de rodillos donde las aristas se acomodan y el material adquiere una forma circular, debido a la presión entre las aristas y la temperatura, las aristas quedan fuertemente soldadas, como se observa en la **Figura 3.11**.

Posteriormente el tubo es conducido entre una serie de rodillos calibradores y de acabado los cuales regulan el diámetro externo, con este procedimiento es posible producir tubos con diámetros mayores a 75 milímetros.

Soldadura por resistencia eléctrica. El proceso parte de una placa o lámina de acero, logrando la forma circular por el paso de esta a través de un grupo de rodillos formadores, **Figura 3.12**. Una vez que se ha alcanzado la forma cilíndrica, el tubo es conducido al dispositivo de soldadura, el cual consta de dos rodillos a los cuales se les suministra corriente eléctrica, necesaria para generar calor, llevando el material localmente hasta la temperatura de fusión. Finalmente el tubo se hace pasar por rodillos reductores y de acabado que retiran el producto sobrante de la soldadura. Mediante este procedimiento es posible producir tubos de hasta 400 milímetros de diámetro con espesores de 12 milímetros.

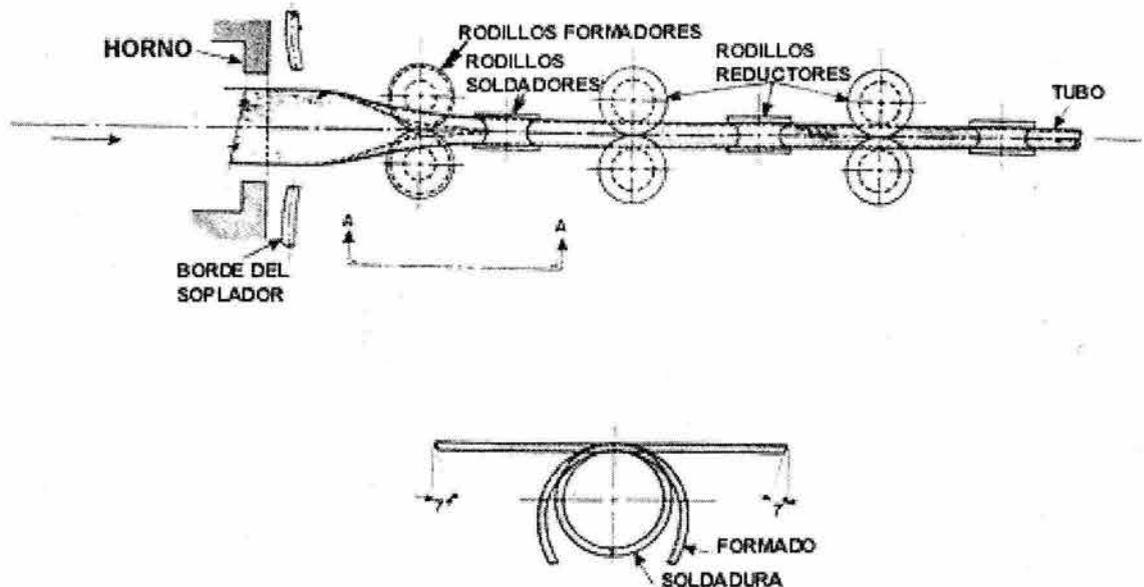


Figura 3.11. Soldadura a tope

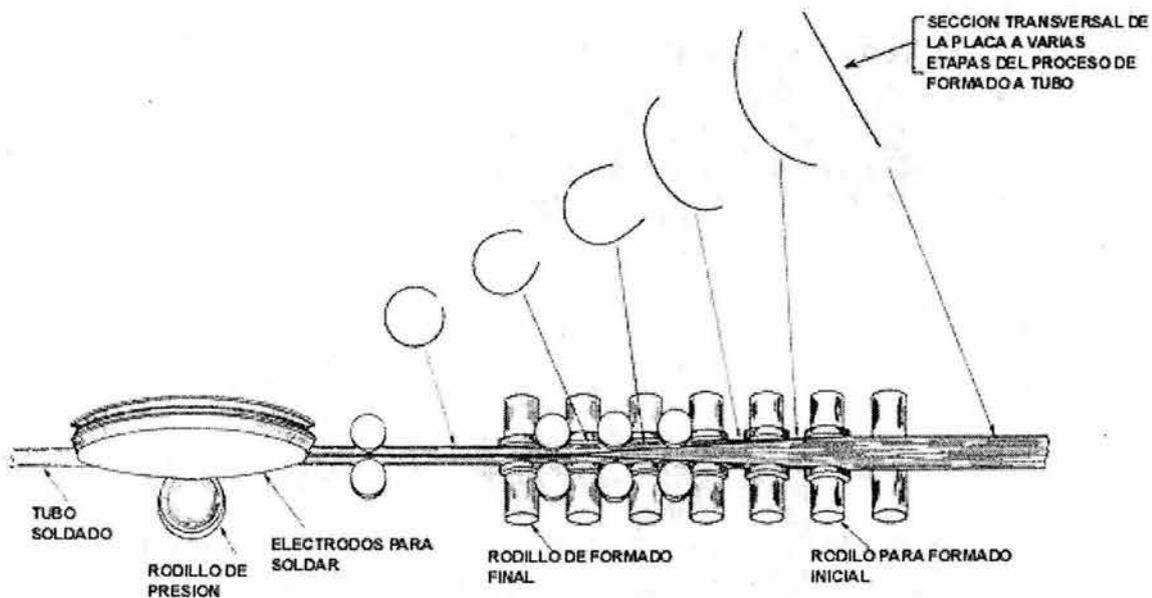


Figura 3.12. Soldadura por resistencia eléctrica

Soldadura por doble arco sumergido. Este es un método especial de soldadura de arco protegido, en este proceso, la plancha primero es prensada sucesivamente hasta alcanzar la forma cilíndrica, ya con esta forma se traslada a la unidad de soldadura donde se realiza el proceso de unión. La soldadura se realiza con dos electrodos y un fundente granular, se establece un arco entre los dos electrodos suministrando un aporte que es depositado en la ranura. La soldadura se realiza en dos pasos desde el interior y el exterior. Con este proceso es posible producir tubos con diámetros y espesores mayores a los logrados con los procesos de soldadura descritos anteriormente, la única limitante es establecida por la capacidad del equipo de conformado (37).

Los tubos sin costura se producen mediante los siguientes procesos a partir de barras. El proceso de extrusión se inicia partiendo de un lingote caliente contenido en un recipiente, se aplica presión sobre la matriz que contiene el mandril, perforando el lingote y colocándose entre la abertura del dado, el vástago de la prensa avanza produciendo que el material fluya en el hueco existente entre la abertura del dado y el mandril, los cuales determinan los diámetros exterior e interior respectivamente. Dependiendo de cuál es el elemento que aplica la carga

se tiene la extrusión directa cuando el lingote aplica la carga, e indirecta cuando el mandril aplica la carga (38).

Penetrado. En este procedimiento la barra sólida primero es punzonada en el centro, para después llevarla hasta la temperatura de forja correspondiente. Acto seguido se hace pasar la barra cilíndrica entre los rodillos de forma cónica que girando en la misma dirección le imparten un movimiento rotación y avance axial, **Figura 3.13**. El prensado y pandeo alternado le producen un conducto en el centro cuyo tamaño y forma es controlado por el mandril perforador. Mediante este proceso se generan tubos de pared gruesa, los cuales posteriormente serán llevados por laminación hasta los espesores y diámetros requeridos (37).

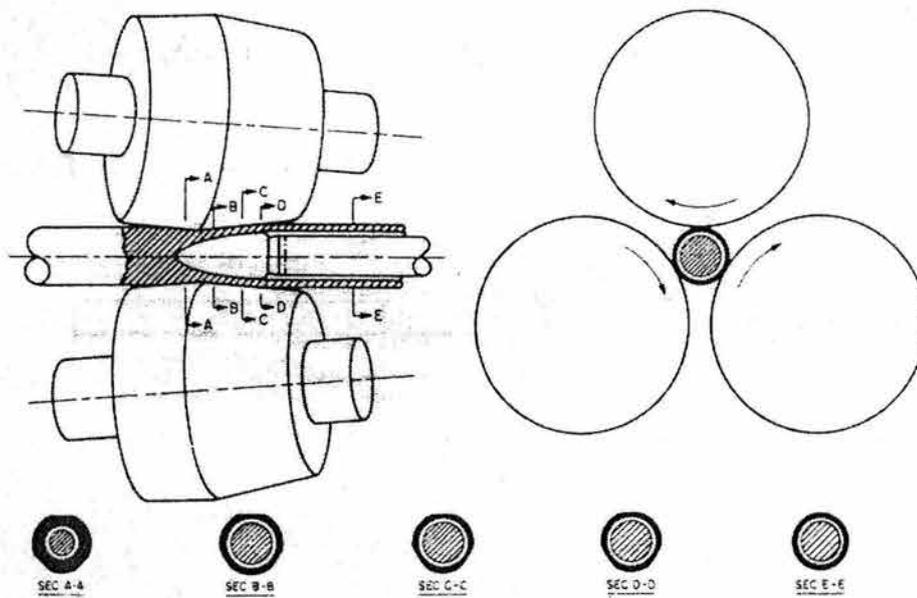


Figura 3.13. Fabricación de tubería por perforado

Los principios metalúrgicos especialmente los concernientes a las temperaturas de formación de precipitados de elementos microaleantes y su efecto en el refinamiento de grano a través de su precipitación durante (precitación de interfase), o después de la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  además del endurecimiento por

precipitación antes mencionados se aplican a los aceros fabricados sin costura, mediante la aplicación de tratamientos térmicos después del formado del tubo. Por ejemplo los aceros desoxidados con aluminio retienen cierta cantidad de este en solución sólida a altas temperaturas de austenitización. A menores temperaturas de austenitización, los nitruros de aluminio precipitan haciendo un efecto de sujeción de las fronteras de grano austenítico, limitando su crecimiento. Este método para controlar el tamaño de grano es efectivo para endurecer aceros de medio carbono que son austenitizados y templados para formar martensita, haciendo un revenido posterior para ajustar las propiedades mecánicas. Los aceros calmados con aluminio son muy conocidos por tener microestructuras con tamaño de grano fino.

A bajos contenidos de carbono se puede obtener mediante normalizado un tamaño de grano fino de austenita. Como se mencionó anteriormente esto se logra al tener precipitados de AlN, si se añade niobio, vanadio o titanio se contribuye a incrementar la resistencia mediante el endurecimiento por precipitación. Aquí el vanadio es el elemento más efectivo para endurecer por precipitación aceros normalizados debido a que los carburos de vanadio tienen una gran solubilidad en la austenita. En la condición de normalizado, se encontró que el refinamiento de grano podía ocurrir en aceros tratados con niobio, pero no ocurría ningún endurecimiento por precipitación si la temperatura del normalizado o austenitizado estaba en el rango de  $A_{c3} + 30$  °C. Con mayores temperaturas de normalizado el endurecimiento por precipitación se aumentaba progresivamente pero con la desventaja de que se perdía tenacidad. Por otro lado los aceros tratados con vanadio muestran un endurecimiento por precipitación cuando son normalizados a las temperaturas convencionales pero la temperatura de transición de impacto no es tan baja como en los aceros tratados con niobio normalizados a la misma temperatura.

La densidad de los carbonitruros de los elementos microaleantes, los cuales gobiernan el endurecimiento por precipitación, esta controlada por la temperatura

y la súper-saturación de los solutos microaleantes en la ferrita así como el contenido de C y N. Todo lo anterior influye directamente sobre el poder químico de reacción del C y N con los microaleantes. Los beneficios del endurecimiento por precipitación se dan porque al ocurrir la transformación de austenita a ferrita ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) el poder de reacción se incrementa fuerte y repentinamente, dando lugar a que los sitios de nucleación en la ferrita se eleven a niveles mucho mayores. Esto se ve reflejado en la amplia diferencia de solubilidades de los carbonitruros de los microaleantes en las dos fases.

Los aceros microaleados con V, son particularmente convenientes para endurecer de manera importante al acero por precipitación; debido a su habilidad de disolver grandes cantidades de carbonitruros de V a temperaturas relativamente bajas en el rango de la austenita, debido a su mayor solubilidad con respecto a la de otros carbonitruros. Esto crea condiciones para un alto poder de reacción en la región  $\alpha$  y por lo tanto crea una densa precipitación.

Se ha encontrado que la precipitación de los V(C,N) se hace más densa y las partículas se vuelven más finas al incrementar el contenido de N (73). Esto se atribuye al hecho de que el potencial químico para la formación de carbonitruros se incrementa conforme aumenta el contenido de N disuelto en la ferrita y por lo tanto incrementa la velocidad de nucleación. El endurecimiento producido al aumentar el contenido de N es considerable. En un acero con 0.12% de V la resistencia se incrementa en 6 MPa al incrementar el N un 0.001% y no depende en gran medida del contenido de carbono **Figura 3.14 (74)**.

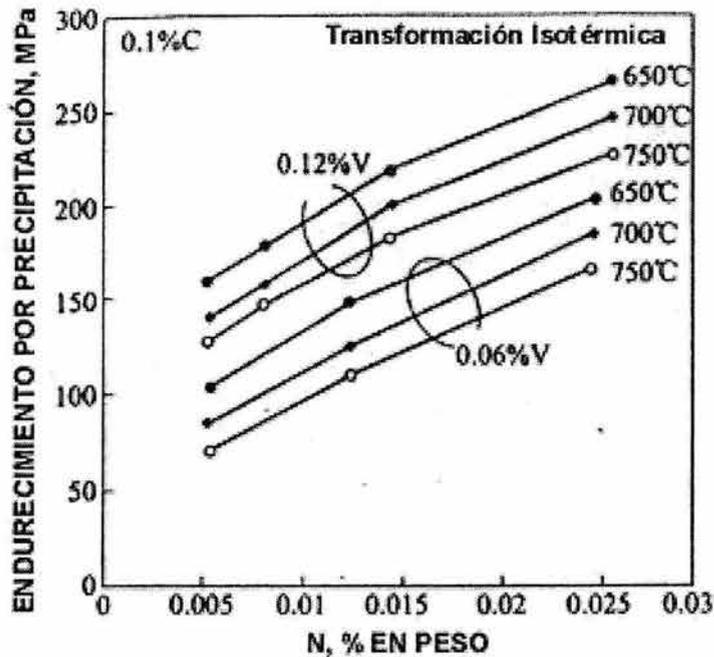


Figura 3.14. Endurecimiento en función del contenido de N.

Debido a la menor solubilidad del VN que la del VC los primeros V(CN) que se forman son ricos en N, y solamente cuando casi se ha consumido el N el contenido de C en el carbonitruros se empieza a incrementar. Para seguir obteniendo el beneficio del endurecimiento por precipitación después de este punto debe haber suficiente carbono en solución y seguir teniendo un alto potencial químico de reacción para que pueda seguir nucleando partículas de V(C,N). Esto se da cuando el contenido de carbono en la ferrita es controlado por el equilibrio de austenita-ferrita en vez del equilibrio ferrita-cementita. En el primer caso el contenido de C es 5 veces mayor que en el segundo a 600°C (75,76). Más aún en estudios recientes se ha encontrado que el endurecimiento por precipitación de aceros microaleados con V se incrementa significativamente con el contenido total de C. Se ve un aumento aproximado de 5.5 MPa por cada 0.01% de C **Figura 3.15 (77)**. Y controlando las adiciones de N se puede controlar el endurecimiento por precipitación de los V(C,N).

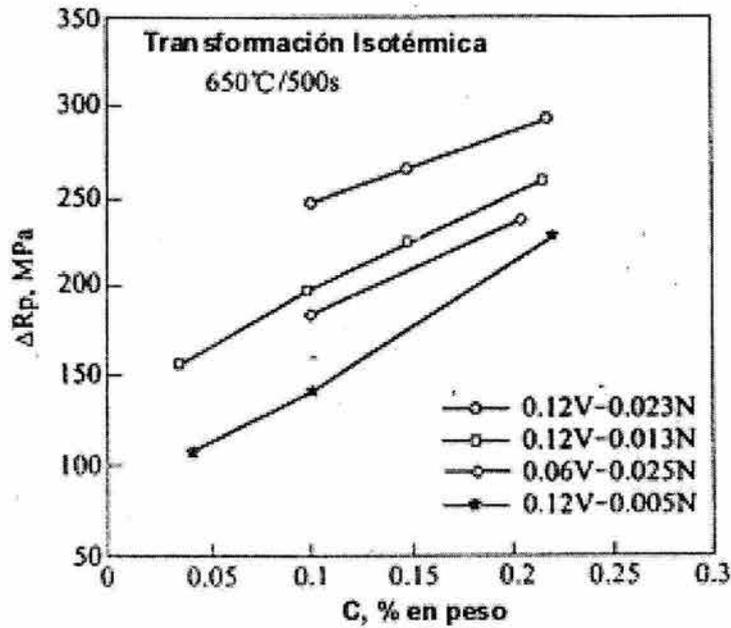


Figura 3.15. Endurecimiento por precipitación al incrementar el contenido de carbono

Para los aceros microaleados templados y revenidos el papel de sus microaleantes está orientado al refinamiento de grano de la austenita para que puedan adquirir niveles adecuados de tenacidad. Para alcanzar la resistencia requerida en estos aceros se incrementa el contenido de carbono, y en general los elementos aleantes para aumentar su templabilidad. En los aceros convencionalmente laminados o forjados en caliente que tienen microestructuras inhomogéneas con granos gruesos, el normalizado se lleva a cabo para obtener una microestructura fina uniforme, así como para mejorar su resistencia y tenacidad. Si estos aceros están microaleados se puede jugar con las temperaturas de austenitización para obtener los beneficios de endurecimiento por refinamiento de grano (principalmente por el Al) y endurecimiento por precipitación (principalmente por el V). Ya que la microestructura cambia con la velocidad de enfriamiento, se aplican algunas veces el enfriamiento acelerado para obtener microestructuras más finas de ferrita-perlita o bainita con el fin de mejorar las propiedades mecánicas en secciones gruesas de productos de acero.

## Referencias

1. G. Krauss, Steels: Heat Treating and Processing Principles. Materials Park. ASM International, 1990.
2. W.C. Leslie The Physical Metallurgy of Steels. New York. McGraw Hill Book Company, 1981
3. C.S. Barret, T.B. Massalski Structure of Metals. 3<sup>rd</sup> ed. New York. Mc Graw Hill Book Company, 1966.
4. T.H. Jack, K.N. Jack, Materials Science and Engineering 11, p. 1, 1973
5. L.E. Toth Transition Metal Carbides and Nitrides. New York. Academic Press, 1971
6. J. Sun, J.D. Boyd. Int J Pressure Vessels Piping; 77 (7), p. 369, 2000
7. A.J. Graven, K. He, L.A. Garvie, T.N. Baker, Acta Mater;48, p. 3857, 2000
8. M. Charleux, W.J. Poole, M. Militzer, A. Deschamps. Met Trans ; 32 A, p. 1635, 2001
9. K.G. Kang, O. Kwon, W.B. Lee, C.G. Park. Scripta Mater; 36, p. 1303, 1997
10. S.G. Hong, K.B. Kang, C.G. Park. Scripta Mater; 46, p. 163, 2002
11. H. Hakasugi, H. Matsuda, H. Tamehiro. Steels from line pipe and pipeline fittings. London: The Metals Society;. p. 90-5, 1983.
12. L.J. Cuddy, J.S. Lally, L.F. Porter. In: Conf. on HSLA Steels Technology and Applications. Ohio: American Society for Metals;. p. 697-703, 1983.
13. J.M. Gray and B.L. Jones, Perspectives in Metallurgical Development (The Metals Society, London, p. 188, 1984
14. W.B. Morrison "Past and Future Development of HSLA Steels". The Fourth International Conference on HSLA Steels October 30-November 2 Xian China, p.3, 2000
15. D.K. Bullens, Steel and its Heat Treatment. Wiley, New York, p. 42, 1916
16. W. Mathesius, DRP 408, p. 668, 1921
17. F.W. Starratt, J. Metals, 10 p. 799, 1958
18. Great Lakes Steel Corp., Mech. Eng. 81 p. 53, 1959
19. N.J. Petch, JISI, 174 p. 25, 1953
20. N.J. Petch, Proceedings, Swampscott Conf. (Wiley, New York) p. 54, 1959
21. W.B. Morrison and J.H. Woodhead, JISI, 201 p. 43, 1963
22. W.B. Morrison, Ironmaking and Steelmaking, 22 p.453, 1995
23. P.L. Harrison and P.H. Bateson, Titanium Technology in Microalloyed Steels (Inst. of Materials) p. 180, 1997
24. Zhou C, Priestner R. ISIJ Int 1996;36(11):1397.
25. J.R. Paules and J. Marshall, 35th MWSP Conf. Proc. (AIME) p. 445, 1994
26. M. Ayada *et al*, ISIJ Int., 38 p. 1022, 1998
27. T. Gladman, Mat. Sc. & Tech., 15 p. 30, 1999
28. W.B. Morrison, Scand. J. of Met., p. 83 1980
29. J.M. Chilton and M.J. Roberts, Met. Trans. 11 A, p. 1711, 1980
30. W. Muschenbom *et al*, Microalloying 95 (ISS, Warrendale) p. 35, 1995
31. P. Repas, HSLA Steels, Tech. and Applications. ASM p. 203, 1984
32. K. Hulka and F. Heisterkamp, HSLA Steels, Beijing (TMS, Warrendale) p. 107, 1992

33. H. Baumgart, H. de Boer and F. Heisterkamp in "Niobium" ed. H. Stuart, TMS of AIME, Warrendale (PA) pp. 883-915, 1984
34. T. Taira, et al "HSLA steels-Technology and Applications" ed. M. Korchynsky, ASM, Metals Park, Ohio, pp. 915-924, 1984
35. M. Iino, N. Nomura, H. Takezawa and T. Takeda. "1<sup>st</sup> International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels", ASM, Washington, M. A. 1982
36. H. Otani, in "HSLA steels-Technology and Applications" ed. M. Korchynsky, ASM, Metals Park, Ohio, 1984
37. The Making, Shaping and Treating of Steels, US steel, ed. W.T. Lankford, N.L. Samways, R.F. Craven and H.E. Mc Gannon, 10<sup>th</sup> edition, Herbeck and Held, Pittsburg, P.A. USA, pp. 495-506.
38. Metals Hand Book Vol. 1, Ninth Edition, "Properties and Selection of Irons and Steels", pp. 109-117
39. S. Pytel, S. Rudnik "The role of inclusion morphology on machinability of structural bar steels". The Institute of Physical Metallurgy and Metals Technology, Poland, pp. 13-21
40. NACE 1992 book of standards, Vol. 2, Eds. H. Buist, E. Feldhusen, B. Fatseas, Houston, TX, USA
41. R.N. Tuttle "Selection of Materials Designed for use in a Sour Gas Environment". Microalloyed HSLA Steels Conference Proceedings, p. 161, 1988
42. J.M. Gray "Modern Pipeline Technology-Specification Trends and Production Experience". The Fourth International Conference on HSLA Steels October 30-November 2 Xian China, p. 72, 2000
43. P.O. Hodgson *et al*, Mater. Sc. Forum, 284-286 p. 63, 1998
44. H. Mabuchi *et al*, ISIJ Int., 39 p. 477, 1999
45. T. Gladman, HSLA Steels, Beijing 1990 (TMS, Warrendale) p. 3, 1992
46. Y. Terado *et al*, HSLA Steels, Beijing 1990 (TMS, Warrendale) p. 519, 1992
47. R.C. Klug *et al*, Met. Trans. 27A p. 1945, 1996
48. S. Zhang *et al*, ISIJ Int. 36 p. 1301, 1996
49. T. Kimura *et al*, Steel for Fabricated Structures (ASM) p. 165, 1999
50. F. Ishikawa and T. Takahashi, ISIJ Int. 35 p. 1128, 1995
51. J.H. Shim *et al*, Acta Mater., 47 p. 2751, 1999
52. W.B. Morrison, The Metallurgy, Welding and Qualification of HSLA Steel Weldments (AWS) 1990
53. R. Mendoza, J. Huante, M. Alanis, C. Gonzalez-Rivera and J. A. Juarez-Islas, J. of Ironmaking and Steelmaking, 26(3) p. 205, 1999
54. R. Mendoza, J. Ruante, G. Lugo, O. Alvarez-fregozo and J. A. Juarez-Islas, J. of Materials Science and performance, 8(5) p. 549, 1999
55. R. Mendoza, J. Camacho, G. Lugo, C. López, L. Herrera, C. González and J.A. Juarez-Islas, Iron and Steel International Journal, Vol. 37 No 2 p. 176, 1997
56. R. Mendoza, J. Huante, M. Alanis, C. Gonzalez-Rivera and J. A. Juarez-Islas, J. of Materials Science and Engineering, 276 (1-2) p. 203, 2000
57. R. Mendoza, J. Huante, M. Alanis, C. Gonzalez-Rivera and J. A. Juarez-Islas, J. of Materials of Materials Processing Technology, 101 p. 238, 2000

58. A. Scholes and A. L. Robson, Structure Modification by Low Superheat Casting of Steels with High Shear Rate at British Steel, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Decennial International Conference on Solidification Processing, eds. J. Beech and H. Jones, pp. 5. , 1997
59. J.M. Gray "Recent Developments in Plate and Linepipe Steels", Joint CBMM-CISRI Symposium, Beijing China, Sept. 29, 1999
60. J.M. Gray and W.J. Fazackerly "Technical Challenges and Metallurgical Aspects of High Strength Linepipe" 37<sup>th</sup> Annual Conference of Metallurgist, 1998
61. I. Tamura, C. Ouchi, T. Tanaka, H. Sekine. Thermomechanical Processing of High Strength Low Alloy Steels, London, Butterworth, 1988.
62. G. Krauss, S.K. Banerji. Fundamentals of Microalloying Forging Steels, Warrendale, PA. TMS-AIME, 1987
63. R. W. Vanderbeck, Weld Journal, 37, pp. 114-116, 1958
64. E. T. Turkdogan, Iron and Steelmaker 16, p. 61, 1989
65. M. Korchynsky, J.R. Paules, SAE Technical Paper, No. 89081. Warrendale P.A., SAE, 1989
66. S.S. Hansen, J.B. Vander Sande, M. Cohen, Metallurgical Transactions 11 A, p. 387, 1980
67. S.W. Thompson, G. Krauss, in "Proceedings of 1989 Mechanical Working and Steel Processing Conference". Warrendale, PA. ISS-AIME, 1990
68. R.W.K. Honeycomb, in "Phase Transformations in Ferrous Alloys", Marder A.R., Goldstein J.I. eds., Warrendale PA, TMS-AIME, pp. 259-280, 1984
69. R. A. Grange, in "Fundamentals of Deformation Processes", Backofen W.A. eds., Syracuse, Univ. Press, pp. 299-317, 1964
70. W. E. Duckworth, Iron and Steel 37, pp. 585-588, 1964
71. W. E. Duckworth, R. Phillips, J.A. Chapman, J. Iron Steel Inst. London 203, pp. 1108-114, 1965
72. R. Phillips, J.A. Chapman, JISI 204, pp. 615-622, 1966
73. S. Zajac, T. Siwecki, M. Korchynsky, Proc. Int. Symp. on Low Carbon Steels for the 90's 1993 ASM/TSM Materials Week, Pittsburgh, Oct., pp. 139-150, 1993.
74. S. Zajac, R. Lagneborg, T. Siwecki, Proc. Int. Conf. Microalloying "95", Iron and Steel Society Inc., Pittsburgh, PA, June, pp. 321-340, 1995.
75. T. Siwecki, B. Hutchinson, S. Zajac, Proc. Int. Conf. "Microalloying "95", Iron and Steel Society Inc., Pittsburgh, USA, June, pp. 197-212, 1995.
76. S. Zajac, T. Siwecki, W. B. Hutchinson, R. Lagneborg, ISIJ Int., 38 pp. 1130-1139, 1998
77. S. Zajac, T. Siwecki, W. B. Hutchinson, R. Lagneborg, Proc. int. Symp. Microalloying in Steels: New Trends for the 21st Century, Sept., San Sebastian, Spain, pp. 295-302, 1998

## CAPÍTULO 4

### Metodología y Procedimientos Experimentales

#### 4.1 METODOLOGÍA

##### 4.1.1 Planteamiento del Problema

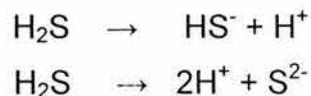
El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo por sulfuros (SSC), se ha identificado como un serio problema para la industria petrolera (Refs. 6,7 Capítulo I). En años recientes se han producido fallas por agrietamiento en ductos utilizados para el transporte de hidrocarburos en medios amargos en México (Ref. 2 Capítulo I). Es de notarse que los grados de acero involucrados (X52) cumplen por mucho los requisitos de dureza especificados en la norma NACE MR0175 para aceros para uso amargo. El escenario de estos medios, cuenta con cantidades de agua de mar, sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), y bióxido de carbono ( $CO_2$ ). Estos medios dependiendo de su composición y temperatura, pueden causar tanto corrosión general como corrosión localizada, pudiendo generar como consecuencia agrietamiento asistido por estos medios (Refs. 114-120 Capítulo I). Para conocer o hacer un modelo determinístico de este agrietamiento, se deben considerar todos los parámetros que lo controlan. Esto se puede analizar viendo al agrietamiento como un sistema compuesto por tres factores generales:

1. Caracterización e interacción del medio corrosivo,
2. Condiciones del material, y
3. Esfuerzos existentes.

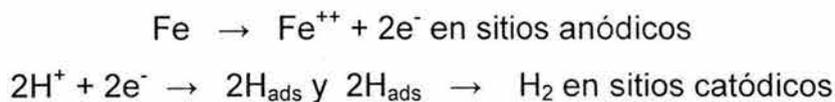
Estos factores en conjunto, son capaces de iniciar y propagar una grieta con respecto al tiempo; en sitios donde existe corrosión localizada, picaduras, ataque intergranular y defectos. La propagación de la grieta se puede visualizar como un crecimiento y coalescencia de grietas microscópicas separadas (1,2).

Este fenómeno ha sido extensamente estudiado, dejando mucho por explicar ya que este fenómeno es muy complejo. Su complejidad se debe a sinergismos que existen entre fenómenos físico-metalúrgicos (i.e. microestructura y composición de aleaciones metálicas), electroquímicos o del medio, y mecánicos o de esfuerzo y a que cualquier variación de estos puede modificar los mecanismos responsables del agrietamiento (Ref. 54 Capítulo 1). La falla de naturaleza frágil, observada en aceros en la industria petrolera; particularmente en los ductos para extracción y transmisión de hidrocarburos, es debida al hidrógeno que se genera por la reacción del acero con el H<sub>2</sub>S (Refs. 123-128 Capítulo 1).

El mecanismo propuesto para describir este fenómeno se describe a continuación (Ref. 116 Capítulo 1). El H<sub>2</sub>S al disociarse con el agua, contribuye con iones H<sup>+</sup>, y iones de sulfuro S<sup>2-</sup>, ambos aceleran la corrosión y como consecuencia la generación de hidrógeno atómico:



La reacción de corrosión tiene lugar entre estos iones y el acero, resultando en la formación de iones de hierro, en sitios anódicos y la reducción de los iones hidrógeno, en sitios catódicos sobre la superficie del acero:



El hierro reacciona con parte del H<sub>2</sub>S presente para formar sulfuro de hierro (película), casi uniforme en el área de metal expuesta. Por lo que la reacción general puede representarse:



Al formarse FeS se puede crear una película continua, que puede proteger al acero de una corrosión posterior. Pero si es removida, por deslizamiento o rompimiento; el área expuesta se comporta de manera anódica dejándola susceptible a picaduras. En estas condiciones, el ataque es básicamente por corrosión, y su velocidad depende del nivel de esfuerzo presente. Lentamente se desarrolla una grieta sin evidencia a escala macroscópica. El hidrógeno atómico generado en la superficie del acero mediante este proceso de corrosión; puede recombinarse en forma molecular y dejar la superficie del acero en forma de gas, o difundirse en el acero dando como resultado la fragilización por hidrógeno, y a nivel nanométrico plasticidad altamente localizada, presentándose agrietamiento inducido por hidrógeno. La recombinación del hidrógeno se evita debido a la presencia del H<sub>2</sub>S disociado en el agua, promoviendo una permeabilidad de hidrógeno mayor, facilitando así la difusión de este al acero.

Con el propósito de dar una explicación integral al agrietamiento, en medios en donde se involucra gas amargo; se han realizado un gran número de investigaciones desde 1950. Uno de los trabajos más sobresalientes hasta la fecha es el realizado por Hill (Ref. 123 Capítulo 1) el cual propone que:

1. Debe existir la presencia de una grieta o un defecto más la aplicación de un esfuerzo aunado a la resistencia inherente del material (Figura 4.1)

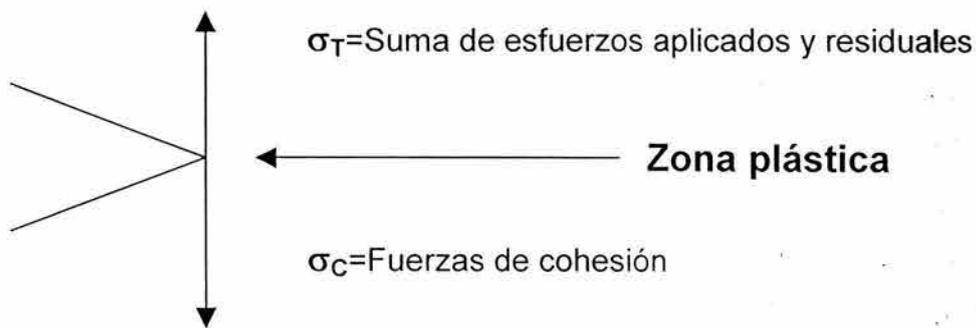


Figura 4.1. Presencia de una grieta y esfuerzos aplicados

2. Existen una serie de reacciones electroquímicas del acero en contacto con el medio acuoso rico en  $\text{H}_2\text{S}$ , que resultan en la producción de hidrógeno atómico el cual es adsorbido por la red cristalina del acero y cuando este hidrógeno atómico se acumula es absorbido por la red del acero.
3. La suma de los esfuerzos aplicados y residuales más los producidos por la presión del hidrógeno, generan un incremento en el estado de esfuerzos ( $\sigma_T^H$ ) al que está sometido el acero. De igual forma, la adsorción del hidrógeno produce una disminución en las fuerzas atómicas de cohesión ( $\sigma_C^H$ ), produciendo un decremento en la resistencia mecánica del acero. Los iones  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{HS}^-$  previenen la recombinación del hidrógeno atómico en la superficie, facilitando la entrada del hidrógeno en el acero y la absorción de este por la matriz como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.2.

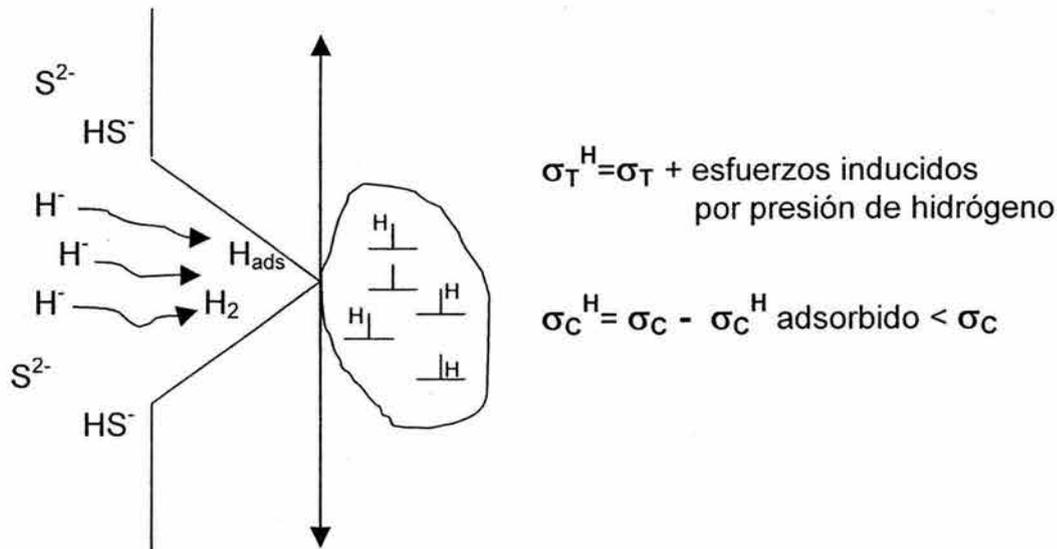


Figura 4.2. Adsorción de hidrógeno y su paso posterior a la matriz del metal

4. Por lo tanto una grieta se desarrollará sí:

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

Este mecanismo explica que la corrosión del acero en un medio de  $H_2S$  acuoso, es un proceso electroquímico, en el cual el hidrógeno atómico es formado en el electrolito.

El entendimiento de la microestructura de los aceros para ductos, es un aspecto importante; requerido para comprender los mecanismos del agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. Los aceros al carbono contienen microestructuras susceptibles al agrietamiento, debido a la presencia de carburos en las fronteras de grano ferríticos, los cuales parecen ser responsables del agrietamiento intergranular (3). Los aceros API X52, son grados de acero alcanzados con y sin microaleantes, diseñados para construir ductos para transporte de hidrocarburos en medios amargos. Las microestructuras presentes en los aceros determinan en gran medida su comportamiento. El proceso de fabricación de estos ductos, es un

proceso muy complejo por lo que pueden existir diferentes microestructuras para diferentes grados de acero. La temperatura y tiempos de permanencia de esta, influyen la solubilidad del carbono en la ferrita y su segregación hacia las fronteras de grano (4). Los carburos pueden precipitarse en las fronteras de grano ferríticas durante la transformación de la austenita, siendo este proceso relacionado a la velocidad de enfriamiento y al contenido de Mn (5,6). Una fuerte deformación localizada o una rápida velocidad de enfriamiento durante el proceso de fabricación, producirán la formación de ferritas aciculares, martensitas e inclusive bainitas. Adicionalmente, el tamaño, forma, distribución y naturaleza química de las inclusiones, pueden jugar un papel preponderante en la generación y crecimiento de grietas.

Los estudios más recientes fundamentan mecanismos de agrietamiento en base a la disolución anódica, formación y rompimiento de películas, difusión de hidrógeno en defectos del material del interior hacia la punta de la grieta, viendo los efectos de la temperatura con relación a los efectos de fragilización y el estado de esfuerzos, en base a pruebas electroquímicas sobre muestras abiertas, por técnicas denominadas como SSRT, y sobre probetas propuestas por la mecánica de la fractura sólo por inmersión en el medio (7,8). Recientemente, se han realizado pruebas del efecto del hidrógeno sobre los materiales mediante sensores potenciométricos (9,10) y técnicas fotoelectroquímicas mediante MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) (Refs. 148,149, Capítulo 1).

De acuerdo a datos recabados por muestreos en ductos instalados en México, se han encontrado diferentes concentraciones de NaCl y H<sub>2</sub>S de medios condensados que se encuentran en contacto con los aceros, demostrándose la presencia de CO<sub>2</sub> así como condiciones de temperatura y presión mayores a las atmosféricas. Debido a que estos medios presentan condiciones particulares que presumiblemente no están reportadas en la literatura se propone estudiar su efecto sobre el agrietamiento en ductos instalados en México.

Con relación a lo anterior se plantea como hipótesis:

1. El mecanismo descrito por Hill explicará en gran medida la presencia o no de agrietamiento de los aceros API X52 en condiciones de presión y temperatura atmosféricas en el medio amargo.
2. Si se presenta agrietamiento en las condiciones anteriores, en el escenario de los sinergismos con relación a las distintas concentraciones de NaCl, en las condiciones de presión y temperatura encontradas en ductos en servicio aunadas al H<sub>2</sub>S; aumentarán las velocidades de corrosión, así como las velocidades de agrietamiento.

#### **4.1.2 Medios de Prueba**

Se ha establecido de acuerdo a datos recabados en diferentes puntos de muestreo realizados por el IMP, en ductos grado API X52 instalados para transporte de gas y crudo en servicio amargo, las diferentes concentraciones de sal en los condensados líquidos que se encuentran en contacto con estos aceros. Encontrándose como concentraciones típicas 3 y 300 ppm de NaCl considerándose muy reducidas. Para fines de comparación con una concentración alta de sal, se establece utilizar la concentración de sal especificada en la solución conocida como NACE que es de 50,000 ppm (5% en peso por 1000 gramos de solución), las condiciones de temperatura y presión promediados a partir de estos muestreos son: 50 °C y 200 KPa. De la misma manera se encontró que las concentraciones de H<sub>2</sub>S fluctúan por lo que se optó por establecer dos concentraciones extremas (alta y baja) y una intermedia para este estudio: 100 500 y 1500 ppm reduciendo el pH agregándole ácido acético siendo este un componente que suele encontrarse en estos medios. El aplicar la presión es relevante para la concentración de las fases gaseosas (H<sub>2</sub>S y vapor) y no como presión de diseño para calcular esfuerzos en las probetas utilizadas en los experimentos que se mencionaran más adelante, por lo que se utiliza un gas inerte pudiendo ser argón o nitrógeno para presurizar los sistemas experimentales.

### **4.1.3 Materiales evaluados**

Para este estudio se consideran dos aceros microaleados grado API X52 para servicio amargo. El primer acero se obtuvo de un tramo de ducto de 36" de diámetro denominado como X52E cortándose una sección de este. Este ducto estuvo en servicio transportando crudo y gas durante 8 meses. En este tiempo presentó fugas y daños por agrietamiento, con grietas de hasta 69 cm de longitud. El segundo acero de reciente fabricación fue donado por TAMSA, denominándose como X52T. Los aceros presentan marcadas diferencias tanto en su composición química como en su microestructura, debidas directamente a diferencias en sus tecnologías de fabricación. Sus propiedades mecánicas dan los requerimientos de resistencia, siendo el acero X52E superior, pero el acero X52T tiene mayor ductilidad y por ende tenacidad.

### **4.1.4 Pruebas y Evaluación del Fenómeno de Agrietamiento Inducido por Medios Amargos**

Históricamente, las fallas en servicio debidas al SSC se han identificado que ocurren debido a esfuerzos de tensión sostenidos, por lo que las pruebas para el SSC se han desarrollado alrededor del uso de cargas estáticas. En algunas situaciones, es ventajoso utilizar un componente estructural de proporciones reales para su evaluación. Sin embargo esto casi siempre resulta impráctico, y a menudo es necesario seleccionar muestras pequeñas que sean capaces de satisfacer las expectativas de predicción para el SSC. Durante la década de los 60's, dos métodos de prueba que aceleraban el fenómeno del SSC emergieron, basadas en diferentes métodos de aplicación de cargas. Una técnica evalúa y analiza probetas mecánicamente pre-agrietadas y cargadas estáticamente, utilizando conceptos de la mecánica de la fractura elástico-lineal. La segunda técnica, consiste en pruebas a velocidad de deformación constante en probetas con o sin pre-agrietamiento.

Las pruebas que evalúan el agrietamiento inducido por el medio incluyen al agrietamiento bajo esfuerzo por sulfuros (SSC) y el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo por la acción de cloruros. En estas pruebas se utilizan probetas con diferentes configuraciones geométricas y métodos de carga; pudiendo ser pruebas estáticas o dinámicas, con probetas de superficies lisas o pre-agrietadas, dependiendo el método de prueba. Las formas de las muestras sometidas a cargas estáticas para evaluar materiales para servicio amargo incluyen: prueba de carga de tensión uniaxial, prueba Shell de viga a flexión, prueba de anillo en C, y las propuestas por la mecánica de la fractura o probetas pre-agrietadas (11,12). Las probetas derivadas de la mecánica de la fractura tienen la gran ventaja de proveer un resultado numérico, la intensidad de esfuerzo crítica, la cual tiene una aceptación ingenieril general. Enfatiza los factores de crecimiento de grieta y arresto que los factores de iniciación de grieta. El hecho de que estas probetas proveen de un número que clasifica en vez de un resultado de falla/no falla la hace útil en el desarrollo de aleaciones y aceros. El tiempo típico de duración es de 14 días. Una desventaja es el tamaño de la muestra, la cual limita su aplicación, aunque se aceptan muestras de 4.8 mm (0.188 in.) de espesor, y muestras curvadas.

Las probetas mencionadas anteriormente están incorporadas en el Método de Prueba NACE TM0177 para la Evaluación en el Laboratorio de Materiales Resistentes al Agrietamiento por Corrosión bajo Esfuerzo por Sulfuros en medios de H<sub>2</sub>S (Test Method for Laboratory Testing of Materials for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H<sub>2</sub>S Environments TM0177). La prueba dinámica más utilizada es la prueba de velocidad de deformación lenta (Slow Strain Rate (SSR)). Al preparar cualquier tipo de muestra se deben considerar 4 factores que influyen en el comportamiento del SCC, estos factores se pueden enlistar como sigue:

1. Orientación del grano de la aleación
2. Esfuerzos residuales
3. Condición de la superficie

#### 4. Zonas de soldadura

Las pruebas electroquímicas determinan el potencial electroquímico y la velocidad de corrosión los cuales son parámetros que controlan el SSC. El conocimiento de estos parámetros implica pruebas en condiciones similares; de acuerdo al sistema aleación-medio que se desee o se quiera estudiar, y ofrecen mayor rapidez comparadas con las pruebas clásicas de corrosión (por ejemplo: pérdida en peso).

Estas pruebas utilizan métodos potenciodinámicos, así las curvas de polarización; permiten la predicción razonable de los rangos de potencial crítico y factores cinéticos, que pudieran controlar el SSC en un sistema dado, la prueba mas utilizada para evaluar las velocidades de corrosión es la denominada Rp. El uso de este tipo de curvas se discuten en las normas ASTM G5, G59, y G102. La información que se obtiene a partir de estas curvas, puede ser muy útil para caracterizar medios de prueba reduciendo el número de pruebas de SSC. Sin embargo, estas pruebas difieren cuando se consideran grietas; ya que las condiciones en la punta de la grieta pueden diferir apreciablemente de las condiciones del medido en una superficie abierta.

Dos reacciones de corrosión básicas: anódica y catódica, dominan el proceso de SSC en conjunto con condiciones o estados de esfuerzo. La composición química del medio, incluyendo el pH y la presencia de agentes que evitan la recombinación del hidrógeno afectando a la reacción catódica, y la composición y condición metalúrgica del material, determinan cual de las dos reacciones de corrosión parciales es la que domina el proceso del SSC. El término SSC anódico involucra la disolución del metal durante la iniciación y propagación de la grieta. El término SSC catódico o SSC involucra la deposición del hidrógeno, en sitios catódicos en la superficie del metal o sobre las paredes de una fisura o grieta; con la subsecuente difusión a la red del metal. Las diferencias mecanísticas entre el SSC y el SSC tipo anódico tienen una influencia significativa en los métodos de prueba utilizados. Por simplicidad se establece, que la variable crítica para el SSC de

aceros al carbono y de baja aleación es el esfuerzo (deformación) requerido para iniciar y sostener el agrietamiento en un medio severo arbitrariamente seleccionado. En el SSC anódico las variables críticas son las características de la polarización electroquímica del sistema metal/medio que controlan los procesos anódicos involucrados en la iniciación y crecimiento de grieta. Por lo tanto, la comparación de la susceptibilidad al SSC de diferentes aleaciones se hace determinando los factores críticos del medio (temperatura, presión de H<sub>2</sub>S, concentración de cloruros) requeridos para causar falla de una muestra sometida a un nivel de esfuerzo severo.

La influencia de las fuerzas impulsoras mecánicas y electroquímicas, son inversamente proporcionales conforme se inicia y avanza la grieta. El papel del esfuerzo es despreciable al comienzo, pero viene a ser dominante conforme la grieta va avanzando. La influencia del medio es continua, pero sólo es dominante al principio. Al estar presente un defecto o pre-grieta, las condiciones para los parámetros mecánicos involucrados; son las dictadas por la mecánica de la fractura elástico-lineal o elástico-plástica según sea el caso (13,14).

Los materiales metálicos y aleaciones, contienen microestructuras complejas. Una muestra de esta complejidad se presenta en la Figura 4.3, en la cual se observan diversas características microestructurales, así como los dos tipos de trayectorias de fractura más importantes, que son la fractura transgranular e intergranular. Una característica fundamental de las aleaciones es que son policristalinas, esto quiere decir que están formadas por arreglos de granos cada uno de los cuales tiene una orientación cristalina particular. La microestructura, así como las superficies de fractura, requieren para su análisis de varias ampliaciones. Un examen macroscópico siempre debe realizarse primero, lo cual nos indicará las direcciones en las cuales crecen grietas y los lugares donde se originaron. Para realizar un análisis microscópico, se deben utilizar microscopios electrónicos; aunque los microscopios ópticos aún son indispensables, porque proporcionan una primera aproximación al análisis de superficies de fractura y crecimiento de grietas en

muestras pulidas y atacadas. El uso de la microscopía electrónica es esencial para identificar los tipos y mecanismos de fractura con certeza. Esto se debe a que las características por las cuales se puede analizar una fractura; deben verse a ampliificaciones mayores con mejores profundidades de foco.

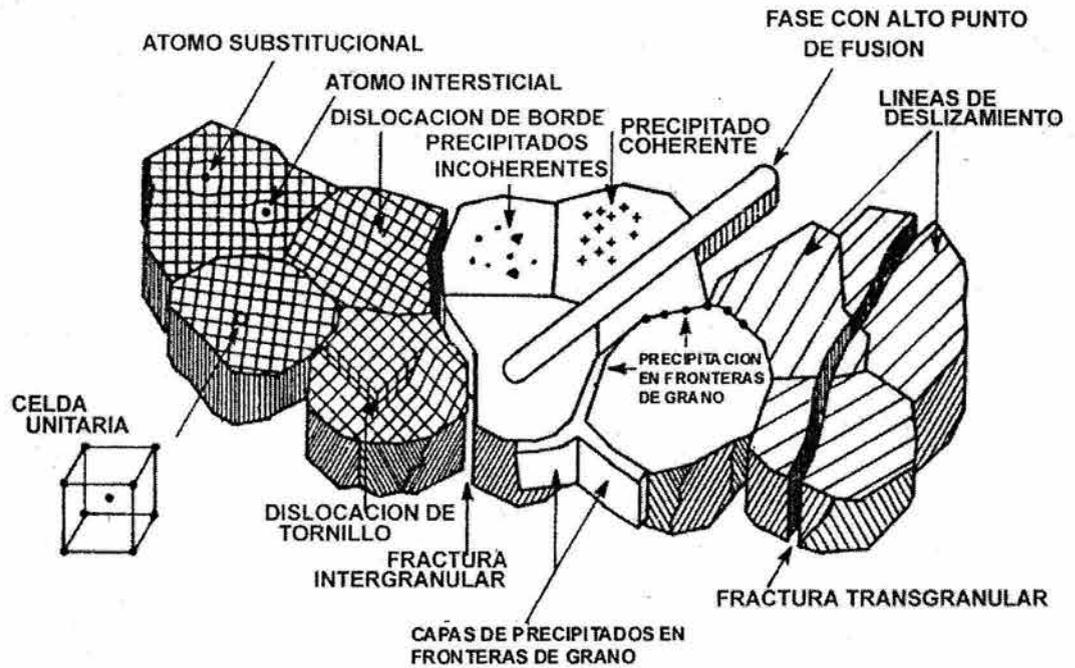


Figura 4.3. Características microestructurales en aleaciones metálicas.

## 4.2 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

Con el objetivo de determinar los efectos de las concentraciones de NaCl y H<sub>2</sub>S en sistemas presurizados a la temperatura de 50 °C sobre la respuesta al agrietamiento de los aceros en estudio, se plantea la siguiente matriz experimental general (tabla 4.1):

**Tabla 4.1. Matriz Experimental General**

Concentración H <sub>2</sub> S (ppm)	Concentración NaCl (ppm)	Presión y Temperatura	Acero	pH
100	3	200 KPa y 50 °C	X52E	3.9
	300		X52T	
	50,000			
500	3	200 KPa y 50 °C	X52E	3.4
	300		X52T	
	50,000			
1500	3	200 KPa y 50 °C	X52E	3.0
	300		X52T	
	50,000			
1500	50,000	Ambiente	X52E X52T	3.0

De la tabla 4.1 los valores de concentración en la última fila en condiciones de presión y temperatura ambiente son las que corresponden a la solución conocida como “solución NACE” o “solución TM0177” y se propone utilizar como punto de comparación con relación a los medios de prueba establecidos de acuerdo al muestreo. Esto se debe a que la “solución NACE” fue diseñada para proveer la absorción del hidrógeno por la muestra equivalente al esperado en el medio de pozo más severo. Esto se logra utilizando una solución saturada (15 psi de presión parcial) con H<sub>2</sub>S a un pH de 3, este pH se obtiene mediante la adición de 0.5% de ácido acético. El 5% en peso de NaCl (50,000 ppm) se añade para simular una agua de formación típica. La temperatura de prueba es de 20 a 25 °C ya que pruebas han mostrado que esta temperatura esta en el rango más severo para producir efectos de fragilización por hidrógeno. La duración de la prueba depende del método seleccionado y varía de 14 días para aceros de mediana resistencia hasta 30 días para aceros de alta resistencia y es consistente con el tiempo de falla observado en materiales susceptibles. La ausencia de CO<sub>2</sub> en la matriz

general se justifica por la presencia inhibitoria con respecto a este del  $H_2S$  sobre las reacciones de corrosión, y a que se quiere aislar el efecto de la concentración de este sobre el agrietamiento.

Con el fin de establecer un procedimiento que nos lleve a tener las concentraciones de  $H_2S$  propuestas en la tabla 4.1, estas se determinaron de manera experimental. El procedimiento fue el siguiente: se saturó las soluciones de prueba con  $H_2S$  variando las velocidades de flujo, controladas por un flujómetro a la salida del tanque de  $H_2S$  y tiempos de saturación, hasta encontrar las concentraciones esperadas. La saturación se hizo en recipientes de acrílico, equipados con un sistema de válvulas y conductos de manguera, sellados y deareados previamente con argón. El análisis de la concentración de  $H_2S$  se llevó a cabo mediante métodos químico-analíticos de Iodometría. El procedimiento consistió en atrapar los iones de H en las soluciones saturadas con  $H_2S$  agregando Yodo (15), cuantificándolos por titulación con NaOH en cada solución de prueba hasta encontrar las concentraciones deseadas.

Se plantea como un factor determinante la caracterización microestructural de las distintas fases en el acero: ferrita, perlita, carburos, precipitados, inclusiones, y su interacción con las dislocaciones y límites de grano en los campos de deformación en la punta de la grieta, por técnicas de microscopía mediante: microscopios ópticos, MEB y MET (Microscopio Electrónico de Transmisión) analíticos. Ya que estos factores pueden influir en cual de los diferentes mecanismos de agrietamiento este presente, o si sus características microestructurales lo hacen inmune al agrietamiento. La importancia radica en cuanto a su relación con la composición química y propiedades mecánicas. Lo anterior nos lleva a establecer referencias de cual de los aceros es más susceptible al agrietamiento y discernir que procedimientos de fabricación para la obtención de estos aceros son los más adecuados para la aplicación en estudio.

Los experimentos propuestos involucran técnicas electroquímicas, velocidades de agrietamiento y pruebas de permeabilidad.

Se establece la prueba electroquímica de Rp (resistencia a la polarización) para establecer los potenciales y velocidades de corrosión presentes al interactuar los aceros con los diferentes medios. Los potenciales indican si es posible la disolución del acero y la posibilidad de que se den reacciones catódicas como la reducción de hidrógeno. Las velocidades de corrosión, son importantes porque al ser reacciones anódicas tienen su contraparte en reacciones catódicas siendo la más evidente la reducción del hidrógeno el cual puede difundirse a regiones de punta de grieta y fragilizar el acero. Suponiendo altas velocidades de corrosión se supone que se puede tener más hidrógeno disponible para fragilizar el acero. Las reacciones electroquímicas son dependientes del potencial y frecuentemente del pH, esta dependencia se debe reflejar en el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo. Sin embargo, los valores de potencial no proporcionan una guía precisa del agrietamiento, ya que los potenciales y el pH en el interior de la grieta serán diferentes a los medidos sobre una superficie abierta. Por lo que, el comportamiento del acero en los diferentes medios solo puede utilizarse como un indicativo de las reacciones que ocurran en el transcurso del agrietamiento.

Las pruebas de velocidad de agrietamiento se proponen, ya que estas se basan en el concepto de que una estructura de gran tamaño, puede contener defectos o grietas internas, o en su defecto generarlas. Después de que una grieta por corrosión bajo esfuerzo empieza a crecer, o una muestra sé pre-agrieta, el análisis clásico del esfuerzo se hace inadecuado; para determinar la respuesta del material sujeto a esfuerzos en presencia de un medio corrosivo. La fuerza mecánica capaz de generar agrietamiento, puede ser cuantificada por la teoría de la mecánica de la fractura elástico-lineal; en términos del factor de intensidad de esfuerzos en la punta de la grieta denominado como K. A cierto nivel de K o por arriba de este, el SCC en un material susceptible iniciará y crecerá bajo ciertos medios, pero debajo de este nivel no se observa propagación de grieta (16). La intensidad del esfuerzo

umbral por arriba del cual ocurre el SCC, se designa como  $K_{ISCC}$ . Por lo que en términos de la mecánica de la fractura elástico-lineal para una grieta en una placa cargada en tensión, el tamaño de grieta mínimo que se propagará bajo el fenómeno del SCC es:

$$a_{crit} = 0.2 \left( \frac{K_{ISCC}}{TYS} \right)^2 \quad 4.1$$

En donde  $TYS$  es la resistencia a la cedencia bajo tensión. Por lo que una grieta que sea más pequeña que esta, no se propagará bajo las condiciones del medio corrosivo. El cálculo de  $a_{crit}$  involucra al esfuerzo umbral, y la contribución del esfuerzo al SCC debido a esfuerzos residuales (17). La aplicación de conceptos de mecánica de la fractura, provee un método de tratar el factor de intensidad de esfuerzo en presencia de una grieta.

La probeta de prueba propuesta se conocen como 1T-WOL ó probetas WOL modificadas. Se utilizan en condiciones de desplazamiento constante, cargadas mediante un tornillo (18,19). La configuración de la probeta se muestra en la Figura 4.4. Estas probetas tienen la ventaja de no necesitar un equipo externo para someterlas a la acción de un esfuerzo.

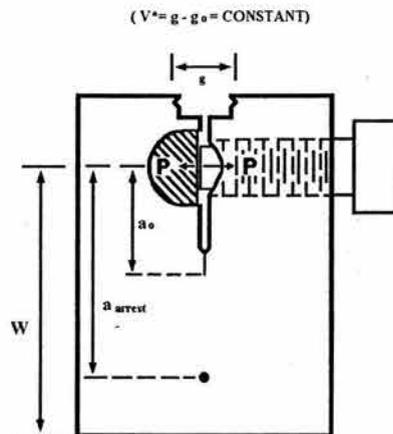


Figura 4.4. Probeta WOL modificada

Su dimensión compacta facilita su exposición a medios operando en servicio. La determinación del  $K_{Isc}$  del material a evaluar en un medio específico, se calcula a partir del arresto de la grieta; debido a que bajo condiciones de prueba a desplazamiento constante, la intensidad del esfuerzo decrece progresivamente conforme la grieta se va propagando. La grieta inducida o pre-grieta, anterior a la prueba en el medio de estas probetas sirve a dos propósitos, el primero es la concentración del esfuerzo aplicado en un punto, y segundo, es que hace muy fácil la inspección de la grieta por medios ópticos. Es importante aclarar que también se pueden tener estas probetas sin esta pre-grieta, para fines de analizar los tiempos de iniciación o generación de la grieta.

El análisis se complementa al monitorear la longitud de la grieta, la carga y/o el desplazamiento de la boca de la grieta con respecto al tiempo de prueba, hasta el arresto de la grieta. Lo que nos conduce al conocimiento de la velocidad de propagación de la grieta. Estos parámetros en conjunto con las propiedades y características del medio y el material; nos proporcionarán los elementos suficientes para la evaluación del agrietamiento inducido por el medio. También permite obtener datos mecanísticos acerca del desarrollo y propagación de la grieta al analizar la trayectoria de esta en la microestructura de los aceros y productos de corrosión en su punta mediante un MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) analítico. Así como el análisis de los campos de deformación en la punta de la grieta y las superficies de fractura. Esto nos da información para establecer los mecanismos responsables para el crecimiento de grieta en los aceros evaluados en los diferentes medios. Una nota importante es que el agrietamiento se da en mayor medida paralelo al eje longitudinal (i.e., paralelo a la laminación) en ductos, por lo que se propone la orientación del corte de las probetas de manera que la grieta corra paralela al eje longitudinal del ducto y la dirección del esfuerzo sea transversal a este eje.

En medios que contienen hidrógeno disuelto, o tienen hidrógeno como resultado de la reducción electroquímica del agua o iones de hidrógeno, estos pueden estar

dispuestos en la superficie del metal. En las aleaciones ferrosas, la adsorción y la absorción del hidrógeno se puede dar simultáneamente. El interés sobre el estudio del hidrógeno se deriva del hecho que este puede ser asociado a los aceros para ductos mientras están operando en condiciones de servicio amargo al corroerse o al ser protegidos catódicamente, y subsecuentemente fragilizarlos.

Un comportamiento importante del hidrógeno en los aceros es, que puede ser atrapado en sitios como dislocaciones, fronteras de grano, microgrietas, huecos y partículas en la matriz (20), los cuales pueden retener al hidrógeno por corto tiempo (trampas reversibles) o por periodos largos de tiempo pudiendo no liberarlo (trampas irreversibles). El hidrógeno atrapado puede recombinarse para formar hidrógeno en forma de gas, generando una presión en estos sitios pudiendo formar ampollas que debilitan el material. Otro efecto del hidrógeno atrapado es que puede ayudar de alguna manera al proceso de fragilización del metal. La formación de óxidos, hidróxidos u otros productos insolubles sobre la superficie del metal interferirán con el viaje del hidrógeno a través de la superficie del metal reduciendo significativamente las velocidades de permeabilidad. Estas películas no sólo actúan como barreras para la permeabilidad, también limitan la adsorción del hidrógeno en la superficie y la disociación de moléculas de hidrógeno, y por lo tanto limitan la velocidad de abastecimiento de átomos de hidrógeno que pudieran difundirse. El pH del medio tiene un gran efecto sobre la permeabilidad del hidrógeno, ya que en las soluciones ácidas la reducción de protones hidratados es el proceso de transferencia de carga responsable para la actividad de los iones de hidrógeno, mientras que en medios alcalinos la reducción directa de moléculas de agua involucra una energía de activación significativa, o sobrepotencial, y, debido al bajo coverage de hidrógeno, las velocidades de permeabilidad son menores que en soluciones ácidas (21). La temperatura también afecta fuertemente las velocidades de permeabilidad de hidrógeno, y usualmente adopta un comportamiento de acuerdo a la ley de Arrhenius (22). De acuerdo a Cottis et al (23), la corriente de permeabilidad se dobla cada 10°C de incremento en la temperatura.

Debido a lo anterior y con el objetivo de relacionar directamente la presencia del hidrógeno en los aceros con algún mecanismo de fragilización que este interactuando con sus microestructuras (límites de grano, dislocaciones, precipitados, inclusiones, etc.) se propone realizar pruebas de permeabilidad en los medios de prueba. De entre los múltiples métodos para evaluar la cantidad de hidrógeno en los aceros, el método electroquímico desarrollado por Devanathan y Stachurski (24) es ampliamente utilizado por su simplicidad, bajo costo, facilidad, y velocidad en las mediciones. En este método, el hidrógeno producido en el lado catódico de una delgada membrana de acero se difunde a través del acero y es medido al ser oxidado a un potencial suficientemente anódico en lado de salida de la membrana. Aunque estas mediciones se realizan bajo diferentes condiciones que las encontradas en las pruebas velocidad de agrietamiento (i.e. las mediciones de permeabilidad de hidrógeno se llevan a cabo utilizando probetas lisas, sin deformación) estas pueden dar información útil para evaluar la posibilidad de que opere un mecanismo de fragilización por hidrógeno en estos sistemas. La secuencia de la metodología experimental se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 4.5.

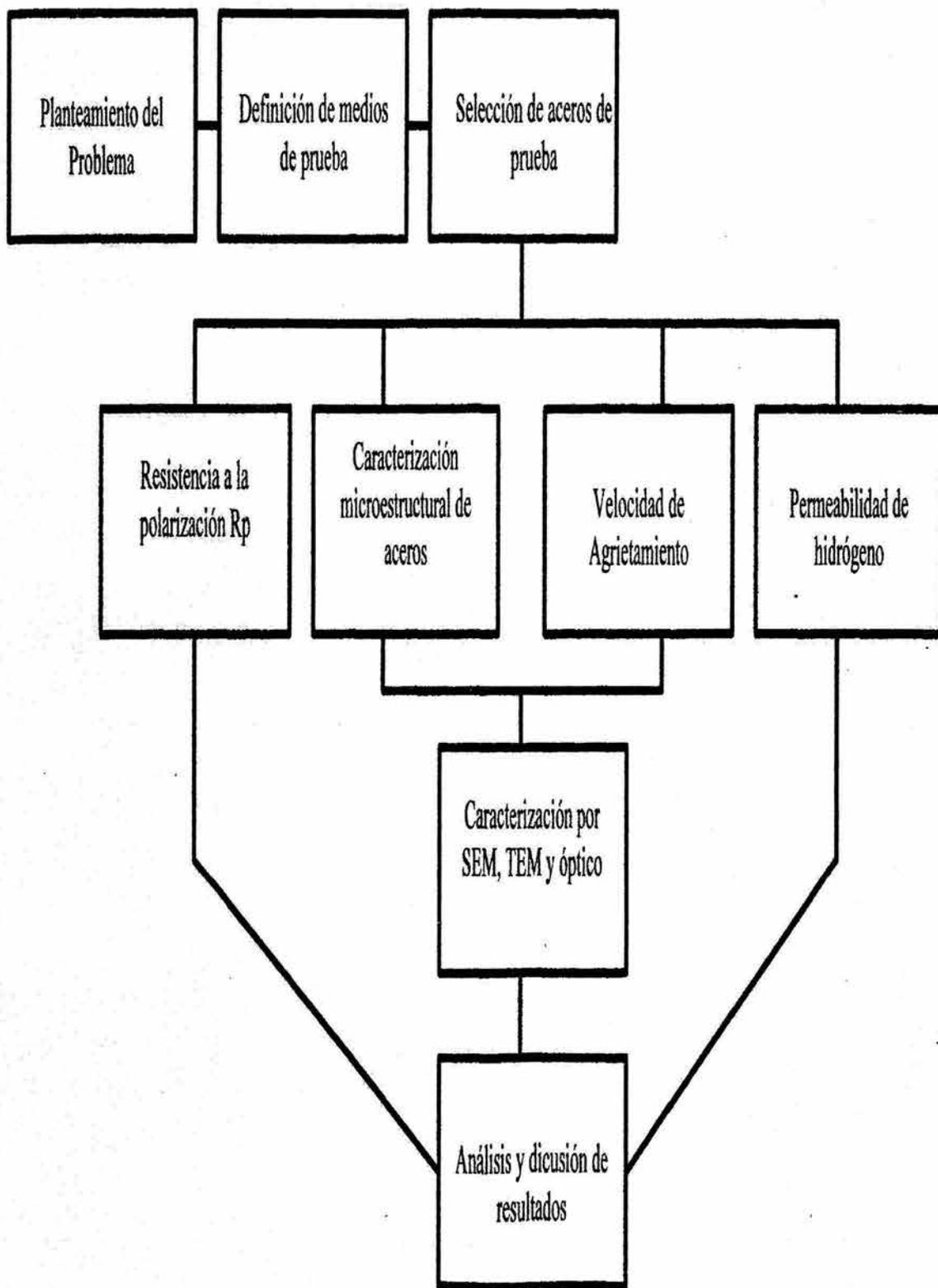


Figura 4.5. Diagrama de flujo experimental

### **4.3 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES**

La descripción detallada de los equipos construidos para la experimentación y experimentos realizados, así como los métodos y equipos de análisis utilizados, se da a continuación.

#### **4.3.1 Caracterización.**

##### **Análisis Químico.**

Se realizaron análisis químicos elementales en muestras de los aceros microaleados preparadas en forma de cupones de 4 a 5 mm de espesor, mediante un espectrómetro de emisión óptica Sepctrotest F, que opera con excitación por arco eléctrico en aire, así como también con excitación por chispa en atmósfera de argón. Además se repitieron los análisis en un analizador elemental Lecco acoplado con un horno de inducción. Para esta técnica la cantidad de muestra utilizada fue de entre 50 y 70 mg de rebaba obtenida de los aceros microaleados.

##### **Microscopía Óptica.**

Las muestras se obtuvieron del metal base de los ductos. Se seccionaron longitudinalmente, esto es en el sentido paralelo al eje longitudinal del ducto por la cara interna de este. Ciertas muestras se montaron en baquelita para facilitar su manejo. Las muestras se prepararon metalográficamente para su observación, mediante técnicas metalográficas de desbaste y pulido a espejo, mismas que se utilizaron para las observaciones por MEB, posteriormente unas se analizaron después del pulido y otras fueron atacadas con nital al 2 y 5 % durante 5 a 15 segundos para su análisis.

Las observaciones metalográficas se llevaron a cabo en un microscopio óptico marca Olympus PMG3 que tiene acoplado un analizador de imágenes. La determinación de la microestructura: tamaños de grano, morfología de la ferrita (en

ciertos casos se diferenci6 entre una ferrita acicular y la ferrita poligonal), as6 como la morfolog6a, distribuci6n, y tama6o de inclusiones se llev6 a cabo sistem6ticamente en varias secciones de las muestras de los aceros. El tama6o de grano se determin6 mediante la t6cnica de intersecci6n (25), implementada en el analizador de im6genes.

### **Microscop6a Electr6nica de Barrido (MEB).**

Para la caracterizaci6n microestructural, y la de los distintos precipitados y/o part6culas de segunda fase (inclusiones) se utiliz6 un MEB Jeol 6400 y alternativamente un Phillips XL-30 que operan con electrones secundarios y retrodispersados con un voltaje de aceleraci6n hasta de 30 Kv, los cuales tienen acoplados una microsonda para detectar rayos X caracter6sticos, para la realizaci6n de los an6lisis qu6micos. Tambi6n se utiliz6 para los estudios morfol6gicos de los patrones de crecimiento de grieta y su interacci6n con la microestructura as6 como la realizaci6n de an6lisis puntuales sobre los productos de corrosi6n presentes a lo largo de las grietas.

### **Microscop6a Electr6nica de Transmisi6n (MET).**

Para estudiar la morfolog6a de los precipitados y en general los efectos microestructurales, a partir de muestras previamente seleccionadas se prepararon laminillas. Para llevar a cabo las observaciones, el material que se eligi6 fue de preferencia de las 6reas adyacentes a las 6reas utilizadas para su caracterizaci6n mediante microscop6a 6ptica o de barrido. Las observaciones de las laminillas en MET se realizaron mediante un microscopio JEOL 2010 a 200 Kv con una resoluci6n de 0.23 nm, equipado con un EDS y alternativamente en un microscopio de emisi6n de campo anal6tico (EDS, EELS, contraste Z) con unidad de barrido (STEM) JEOL 2010 FEG, este microscopio tiene una resoluci6n de 0.19 nm.

La preparaci6n de las lamillas se describe a continuaci6n. Se cortaron laminillas de aproximadamente 250  $\mu\text{m}$  de espesor mediante una cortadora de disco de

diamante de baja velocidad. Posteriormente las laminillas se desbastaron mecánicamente mediante lijas de SiC con el objetivo de remover cualquier óxido y emparejar la superficie de la muestra. Mediante este desbaste mecánico se logró adelgazar las muestras hasta 50 a 75  $\mu\text{m}$ , limpiándolas con etanol al termino de este paso.

Se obtuvieron discos de 3mm de diámetro, mediante un sacabocado de las laminillas de acero. Finalmente se utilizó un adelgazador mecánico (Dimpler), con el cual se logra obtener espesores hasta de 15  $\mu\text{m}$ , y con el cual se pueden generar superficies cóncavas además de poder obtener una superficie pulida. Estos discos se adelgazaron electrolíticamente hasta perforarlos en una unidad de electropulido con doble chorro Tenupol Struers. El electrolito que se utilizó fue una solución de 70% ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) + 2% de glicerina + 10 % de metanol ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); la temperatura del baño se mantuvo entre 10 y 15  $^{\circ}\text{C}$  mediante nitrógeno líquido y el voltaje y la corriente se mantuvo a 20-25 V y de 11-21 mA, respectivamente. Generalmente se lograba perforar entre los 30 segundos y 1 minuto, las muestras se enjuagaron varias veces en metanol y se secaron perfectamente antes de ser observadas. Se efectuaron observaciones de los precipitados y las características microestructurales tanto en campo claro, como campo oscuro y se obtuvieron patrones de difracción de electrones en áreas seleccionadas. Así como imágenes de alta resolución, y patrones de EDS en partículas seleccionadas debido al tamaño de estas.

### **Propiedades Mecánicas.**

Los ensayos mecánicos para los aceros se efectuaron en probetas maquinadas para pruebas de tensión. Su dimensión así como los procedimientos para la obtención de las propiedades, se realizaron de acuerdo a la norma ASTM E8. Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina Instron modelo 4200 equipada con un extensómetro de 25 mm y un dispositivo para adquisición de datos HP. Para los ensayos de dureza se utilizó un equipo de dureza Rockwell Lecho modelo RT-120a, de acuerdo a la norma ASTM E140.

### 4.3.2 Resistencia a la Polarización ( $R_p$ )

#### Fundamento Teórico (26)

La relación observada experimentalmente entre la densidad de corriente y potencial electroquímicos para un electrodo que se está corroyendo es debida a la presencia de reacciones anódicas y catódicas controladas por transferencia de carga esta dada por:

$$i_{app} = i_{corr} \left[ \exp\left(\frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_c}\right) \right] \quad 4.2$$

en donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de Tafel anódicas y catódicas respectivamente.  $E_{corr}$  es el potencial de corrosión.  $E$ , es el potencial aplicado de tal manera que  $E - E_{corr}$  es  $\Delta E$ , y  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión. Esta relación sienta las bases para la técnica de polarización electroquímica al aplicarla a un electrodo corroyéndose a su potencial de corrosión. Muchos investigadores han observado experimentalmente que la  $i_{app}$  tiene una relación aproximadamente lineal al potencial aplicado en el rango de pocos milivolts de polarización a partir de  $E_{corr}$ . Stern y Geary simplificaron la ecuación 4.2 para dar una aproximación a la cinética de reacción controlada por transferencia de carga para el caso de pequeños sobrepotenciales con respecto de  $E_{corr}$ . Esta expresión simplificada tiene la forma:

$$R_p (\Omega - cm^2) = \left. \frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} \right|_{(E - E_{corr}) \rightarrow 0} = \left( \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad 4.3$$

re-arreglando la ecuación 4.3 da:

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3 R_p} \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad 4.4$$

en donde  $R_p$  es la resistencia a la polarización dada por  $(\partial E / \partial i_{app})_{t=\infty, \Delta E=0}$ , y B es una constante de proporcionalidad. La ecuación 4.4 se puede utilizar para medir directamente la velocidad de corrosión en cualquier instante de tiempo siempre que  $i_{app}$  sea lineal con respecto al potencial aplicado. Esto normalmente se da en el rango de potencial de  $\pm 5$  a  $\pm 10$  mV respecto a  $E_{corr}$ , por lo que se conocen como pruebas de bajo campo. Cuando se grafica una curva de  $E-i_{app}$  barriendo este rango de potencial la pendiente esta dada por  $\Delta E / \Delta i_{app}$  cuando esta se determina por una tangente en  $E_{corr}$ , define la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y en este punto es independiente del grado de linealidad de la gráfica, por lo que esta prueba se le conoce como  $R_p$ .

### **Preparación de Probetas**

Se cortaron muestras de  $1 \text{ cm}^3$  de los dos aceros, se montaron en baquelita para dejar expuesta una superficie de  $1 \text{ cm}^2$  a la solución, esta superficie es la cara interna del ducto. Para establecer contacto eléctrico, se maquinó lateralmente un orificio con cuerda donde se inserta un tornillo de longitud conveniente. La condición de la superficie expuesta se obtuvo mediante la preparación metalográfica hasta lija 600 de SiC. Posteriormente se desengrasa y se limpia con alcohol secándola en aire caliente.

### **Realización de la Prueba**

Se diseño y construyo un autoclave de acero inoxidable 316L protegido en su interior por un recubrimiento inerte al medio para minimizar la interacción de este con las probetas de prueba. El arreglo experimental se muestra en la Figura 4.5. Se prepara la solución de prueba y se inserta en el autoclave previamente deareado y calentado a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  mediante un horno eléctrico circular controlado automáticamente. Inmediatamente se sella con una tapa de acero inoxidable 316L a la cual se le ha adaptado previamente mediante atravesadores con cuerda de nylacero, la probeta del acero antes descrita, X52E o X52T según el caso, como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag-AgCl, como electrodo de referencia, y

grafito como electrodo auxiliar. Estos dispositivos se conectan a un potencióstato ACM Gill-953 controlado por computadora. Una vez sellado el autoclave se ajusta y se controla la temperatura de prueba mediante un termopar tipo J, conectado al controlador automático del horno. El termopar está adaptado a la tapa del autoclave mediante un termopozo para medir la temperatura de la solución de prueba. Posteriormente se presuriza con argón. La presión se mide y se ajusta mediante un controlador de presión, instalado a la salida del tanque de argón, un manómetro, y sistema de válvulas. El manómetro y válvulas están instalados en la tapa del autoclave. Las soluciones y condiciones de prueba se enlistan en la tabla 4.1. También se realizan las pruebas en condiciones ambientales en este autoclave, el procedimiento es esencialmente el mismo pero no se presuriza ni se eleva la temperatura

Previo a esto se tienen ajustados los parámetros potenciodinámicos en el software del potencióstato ACM para la medición de  $E_{corr}$  y  $R_p$ . Estos parámetros son, tiempo de estabilización de  $E_{corr} = 5$  minutos, barrido de  $\pm 20$  mV anódico y catódico respecto a  $E_{corr}$ , velocidad de barrido 10 mV/min de acuerdo a criterios establecidos en la norma ASTM G59. Finalmente se inicia la prueba. Los parámetros que se obtienen del software en cada medición son: curva de potencial (E) vs densidad de corriente (i),  $R_p$ ,  $\beta_a$  y  $\beta_c$ ,  $i_{corr}$ , y  $E_{corr}$ . Estos valores fueron tomados como base de comparación. Para el cálculo de la  $i_{corr}$  mediante la ecuación 4.4 el valor de  $R_p$ , se obtuvo determinando la pendiente de la curva E-i evaluándola mediante una línea tangente en  $E_{corr}$ . El valor de las constantes de Tafel tanto anódicas como catódicas se tomó como 120 mV/decada dando un valor de  $B = 26$  mV en todos los cálculos. La razón de estos valores es que se ha establecido que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/decada, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Y a que en cualquier caso, si se aplica este valor de constante B a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales (27).

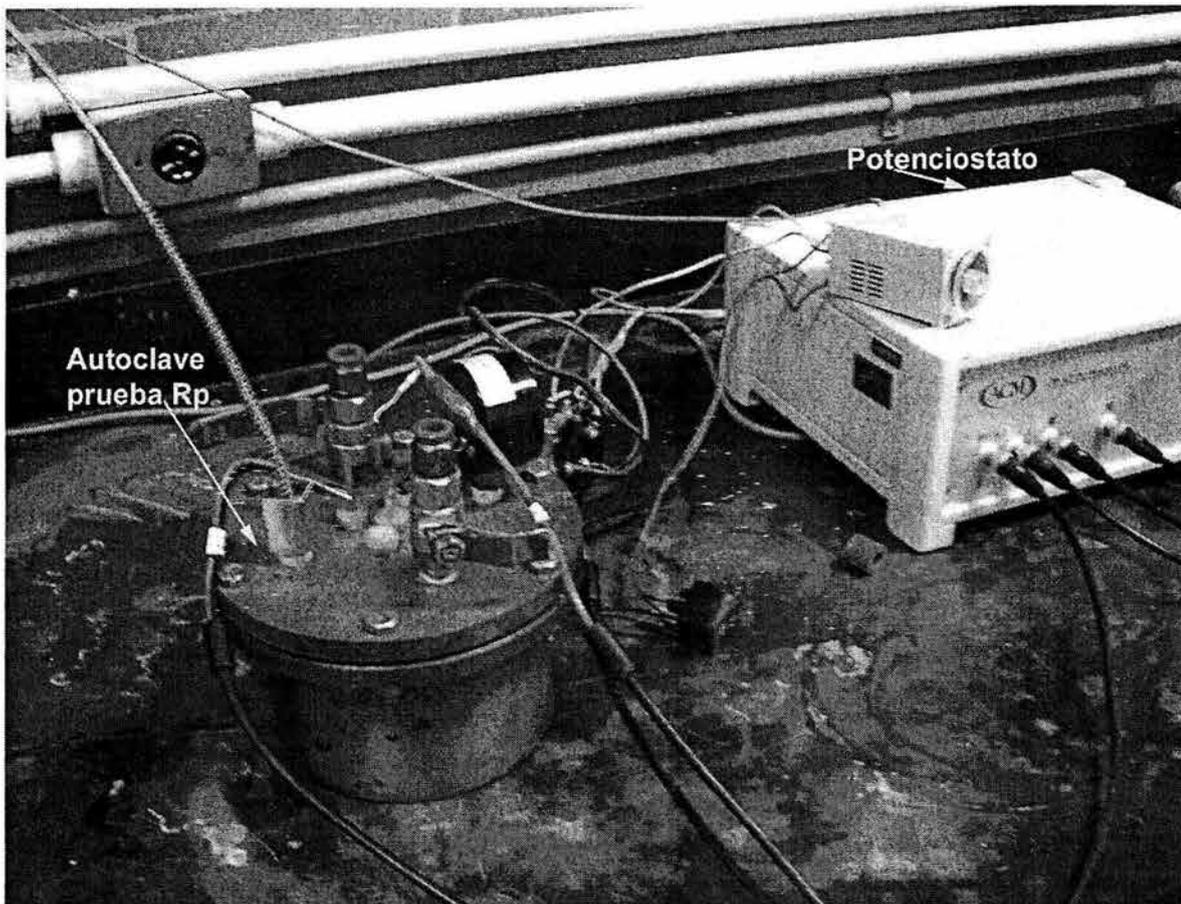


Figura 4.5. Arreglo Experimental para las pruebas de Rp

### Cálculo de las Velocidades de Corrosión

Las velocidades de corrosión (VC) se calculan a partir de la densidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) estimada de acuerdo al comportamiento a la polarización como se vio anteriormente. La  $i_{corr}$  se expresa como pérdida de peso por unidad de área por unidad de tiempo, o un cambio en el espesor por unidad de tiempo utilizando la ley de Faraday:

$$VC[\mu g/(m^2 \cdot seg)] = 10^6 \left[ \frac{i_{corr} M}{Fz} \right] \quad 4.5$$

en donde M es el peso molecular del hierro, F es la constante de Faraday (96,490 coulombs/equivalente), y z es el estado de valencia del acero en la forma oxidada.

Los procedimientos para el cálculo de las velocidades de corrosión en este estudio, son los mencionados en la norma ASTM G102, utilizando la ecuación 4.6 que se deriva de la ecuación 4.5, para determinar velocidades de corrosión en mm/año:

$$VC[mm/año] = K \left( \frac{i_{corr}}{D} \right) [W] \quad 4.6$$

en donde la densidad del acero,  $D$ , esta en  $g/cm^3$ ,  $i_{corr}$  se da en  $\mu A/cm^2$ , y  $W$  es el peso equivalente definido como la masa que será oxidada al pasar por esta una carga eléctrica de un Faraday (96,490 coulombs), y  $K = 3.27 \times 10^{-3}$  mm.g/ $\mu A.cm.año$ .

### 4.3.3 Velocidad de Agrietamiento

#### Preparación de Probetas

Las probetas MWOL modificadas por Novak y Rolfe (19), para condiciones de carga bajo desplazamiento constante, fueron maquinadas a partir del material base de los ductos en la dirección T-L (la primera letra indica la dirección del esfuerzo a aplicar y la segunda indica la dirección a lo largo de la cual se habrá de propagar a grieta) siguiendo el criterio de mediciones de tenacidad a la fractura bajo deformación plana establecidos en la norma ASTM E399. Las dimensiones de la probeta dependen de su espesor. La configuración geométrica, y las dimensiones de las probetas así como detalles del maquinado, y la dirección de corte de las probetas se muestran en la Figura 4.6. Un detalle importante es el maquinado de ranuras semi-circulares laterales en las probetas. Esta práctica se realiza para reducir la condición del esfuerzo plano, la cual puede generar una superficie de fractura en forma de labios debido a esfuerzos cortantes, y a que previene que la trayectoria de la grieta se salga de la línea de carga.

El sistema de carga de la probeta consiste en un tornillo y un tope, el cual fue maquinado del mismo acero con el que se maquinaron las probetas MWOL (X52E o X52T según el caso) para prevenir los efectos de una corrosión galvánica una vez introducida en el medio de prueba.

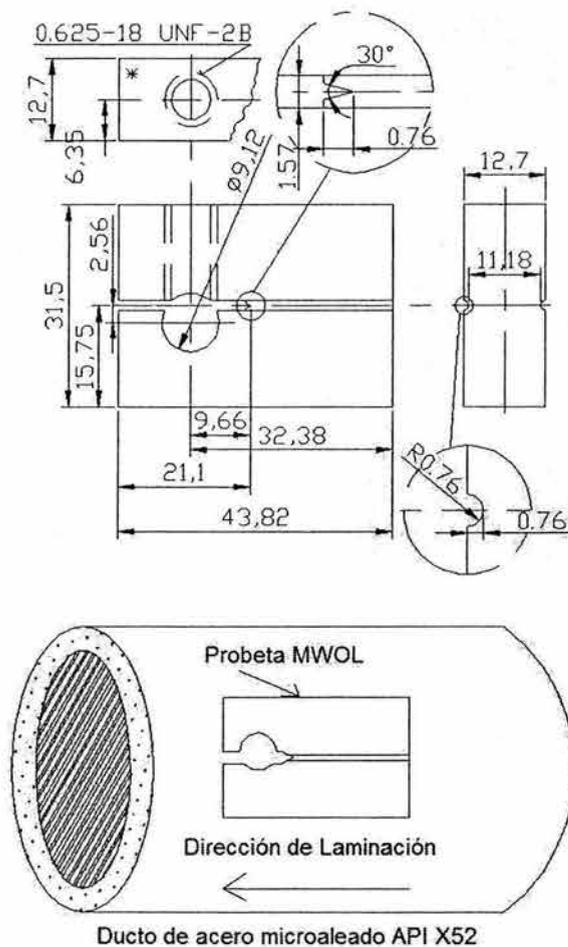


Figura 4.6. Dimensiones de la probeta MWOL, y dirección de maquinado con respecto a los ductos.

### Pre-agrietamiento

Parte de las probetas MWOL fueron pre-agrietadas utilizando una máquina Instron modelo 4200, la cual puede realizar ciclos de fatiga controlando la carga aplicada

a la probeta. Se obtuvieron grietas de aproximadamente 1.3 mm de largo a través de las probetas en los diferentes aceros bajo las siguientes condiciones de frecuencia e intensidad de esfuerzo constante. Para el acero X52E: ciclo de carga 10 hz durante una hora con  $\Delta K = K_{\max} = 20 \text{ MPa m}^{1/2}$ , en donde  $\Delta K$  y  $K_{\max}$  son las intensidades de esfuerzo cíclicas y máxima en el ciclo de fatiga, respectivamente. Para el acero X52T solamente se redujo el parámetro de intensidad de esfuerzo a  $19 \text{ MPa m}^{1/2}$ . La longitud de esta grieta se midió durante y al final del agrietamiento por fatiga mediante un microscopio óptico portátil que tiene un aumento máximo de 100X, en ambos lados de la probeta con la ayuda de marcas hechas en los costados de los surcos de las probetas a intervalos de 0.5 mm, el promedio de estas mediciones se utilizó como la longitud de la pre-grieta. Para establecer condiciones de inicio de grieta algunas probetas MWOL se evaluaron sin pre-agrietarlas.

### **Procedimiento de Carga**

Para evaluar un espécimen que contenga una grieta mediante técnicas de mecánica de la fractura elástico-lineal hay que conocer dos parámetros: la longitud de la grieta, y la carga aplicada. Mediante una calibración experimental de la relación entre estos parámetros, se puede calcular el valor de uno conociendo o midiendo el valor del otro. El conocimiento de estos parámetros se puede extender para realizar estudios de fatiga, corrosión bajo esfuerzo y corrosión fatiga.

Se ha probado experimentalmente que existe una relación en donde se involucra la deformación de la cara opuesta de las probetas MWOL que provee un simple y sensitivo método para medir la carga cuando se conoce la longitud de la grieta conocido como método de deformación de la cara opuesta (28). Así la carga de la probeta MWOL impuesta por el tornillo se midió y controló al medir la deformación en la cara opuesta de la probeta pegándole una galga de deformación.

El procedimiento en forma general se describe a continuación: Se pega una galga de deformación en el centro de la cara opuesta de la probeta. Posteriormente se

ensambla el tope de carga y el tornillo a la probeta. Se sujeta la probeta convenientemente en un tornillo de banco y se aplica la carga dándole vueltas al tornillo hasta llegar al valor de deformación deseado. Para medir la deformación la galga se conecta a un dispositivo electrónico (Strain Indicator Modelo 3800) que da digitalmente una lectura de la deformación en microdeformaciones.

A partir de esta deformación la carga se puede calcular. Los procedimientos y fórmulas que se utilizaron fueron los desarrollados por Deans y Reachards (28) Se quita la probeta del tornillo de banco, y se remueve la galga, para desgrasarla y limpiarla en acetona mediante ultrasonido. Se calcula la intensidad del esfuerzo a partir de los datos de la longitud de grieta y carga en el tornillo mediante la fórmula 4.7 (18,29):

$$K = \frac{YP}{B\sqrt{a}} \quad 4.7$$

en donde:

$$Y = \left( 30.96 \left( \frac{a_0}{W} \right) - 195.8 \left( \frac{a_0}{W} \right)^2 + 730.6 \left( \frac{a_0}{W} \right)^3 - 1186.3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^4 + 754.6 \left( \frac{a_0}{W} \right)^5 \right) \quad 4.8$$

$$\text{para un rango de aplicación (Y y K) } 0.3 \leq \left( \frac{a}{W} \right) \leq 0.8$$

En la Figura 4.7 se muestran los parámetros de las ecuaciones anteriores. En la Figura 4.8 se muestra el arreglo experimental para la carga de la probeta.

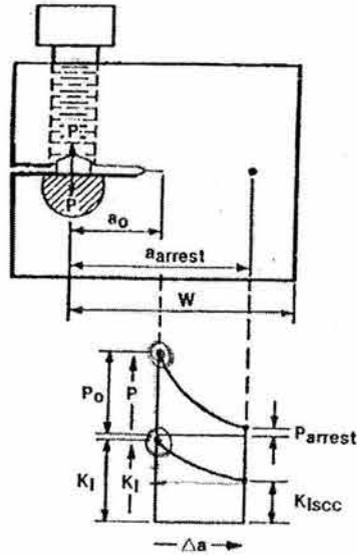


Figura 4.7. Parámetros de la probeta MWOL,  $a_0$ ,  $a_{arrest}$ ,  $W$ ,  $P$ ,  $K_I$ ,  $P_{arrest}$ , y  $K_{Isc}$ .

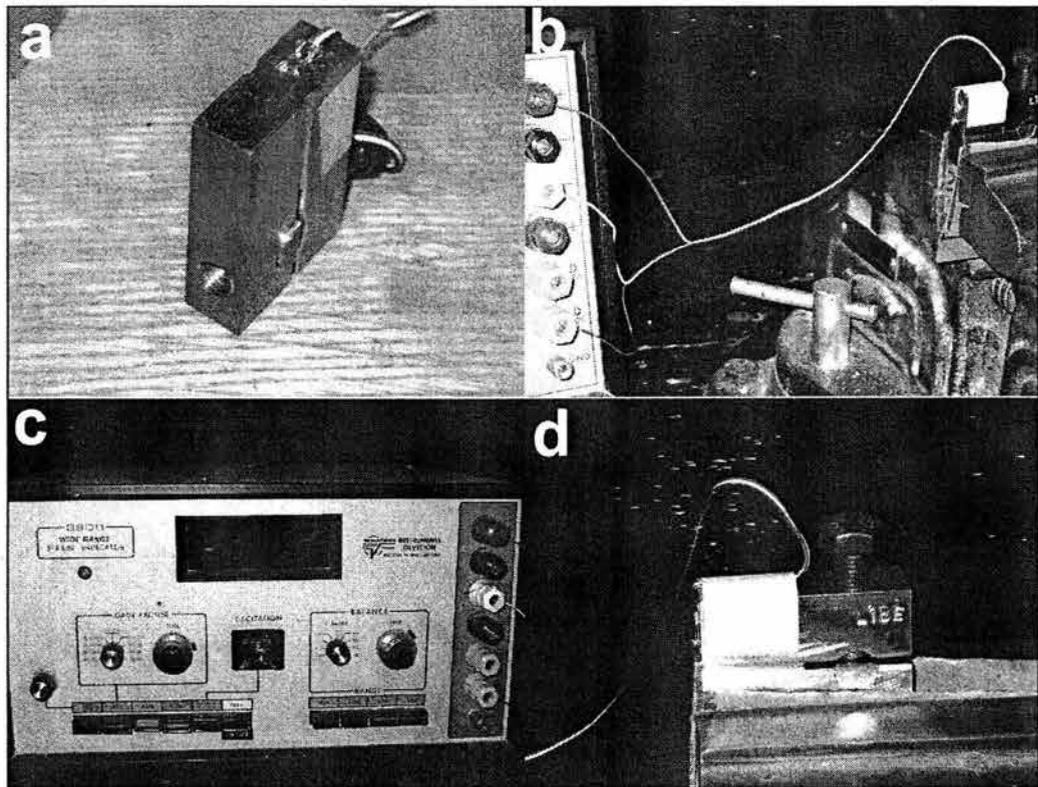


Figura 4.8. Arreglo para la carga de la probeta, a) probeta MWOL con la galga de deformación adaptada, b) adaptación de la probeta MWOL al tornillo de banco y su conexión con el dispositivo electrónico Strain Indicator Modelo 3800, c) y d) detalles de lectura de deformación en la probeta MWOL.

## Realización de la Prueba

Para las pruebas a presión y temperatura se diseñó y construyó un autoclave de acero inoxidable 316L que está protegido en su interior por un recubrimiento inerte al medio para evitar la interacción de este con las probetas MWOL. El arreglo experimental se muestra en la Figura 4.9. Se sigue el siguiente procedimiento: Se prepara la solución de prueba y se inserta en un autoclave previamente deaerado y calentado a 40 °C mediante un horno eléctrico circular controlado automáticamente. Inmediatamente se sella con una tapa de acero inoxidable 316L, la probeta MWOL previamente cargada de los aceros, X52E o X52T según el caso, se encuentra colgada mediante un dispositivo instalado en la tapa. Una vez sellado el autoclave se ajusta y se controla la temperatura de prueba mediante un termopar tipo J, conectado al controlador automático del horno. El termopar está adaptado a la tapa del autoclave mediante un termopozo para medir la temperatura de la solución de prueba. Posteriormente se presuriza con argón, la presión se mide y se ajusta mediante un controlador de presión, instalado a la salida del tanque de argón, un manómetro, y sistema de válvulas. El manómetro y válvulas están instalados en la tapa del autoclave. Las soluciones y condiciones de prueba se enlistan en la tabla 4.1. Para las pruebas en condiciones de temperatura y presión ambientales se utilizó el mismo procedimiento, pero sin calentar ni presurizar el autoclave.

Inicialmente el avance de la grieta se midió a intervalos de 12 horas, por microscopía óptica utilizando un Microscopio Óptico Olympus PMG-3. Para el caso de las pruebas realizadas en el autoclave de acero estos intervalos fueron creciendo dependiendo del comportamiento del avance de la grieta. A cada intervalo las muestras fueron lavadas y desengrasadas al insertarlas nuevamente en el dispositivo de prueba; una vez que las grietas se arrestan, se mantienen sumergidas por 72 horas más con el objetivo de comprobar su arresto. En el caso de las pruebas a temperatura y presión debido a su lento crecimiento se optó por dejar el crecimiento de la grieta hasta por 30 días. Que es el tiempo máximo

establecido, para aleaciones susceptibles, en la norma NACE TM0177 para servicio amargo. Al término de cada prueba las grietas fueron cuidadosamente medidas antes de iniciar el procedimiento de caracterización.

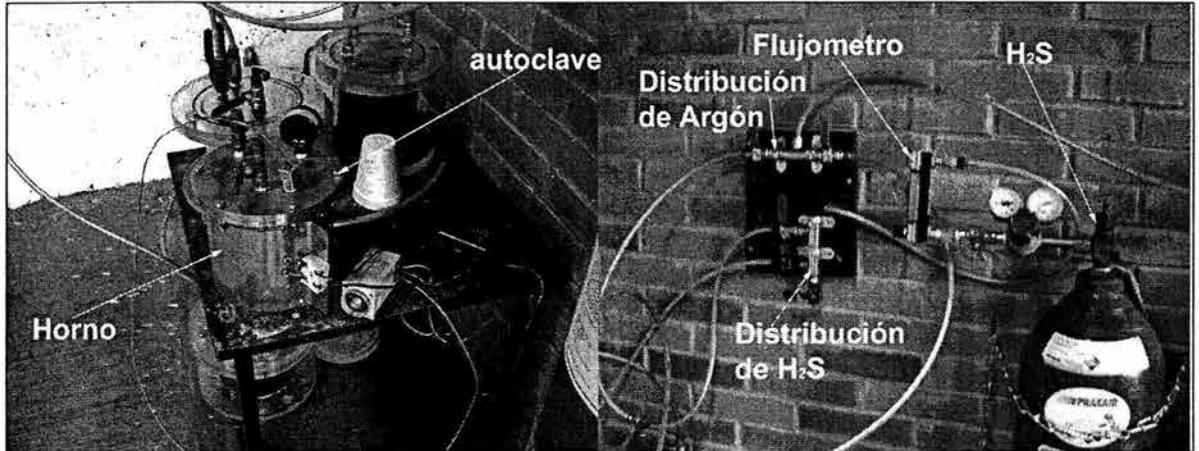


Figura 4.9. Arreglo Experimental para el crecimiento de grieta, para probetas MWOL

### Cálculo de $K_{ISCC}$

La intensidad de esfuerzo umbral se determina mediante la siguiente ecuación 4.8 (29):

$$K_{Isc} = VE \sqrt{\left(\frac{B}{a_{arrest} B_n}\right) \left(\frac{C_3}{C_6}\right)} \quad 4.8$$

V es el desplazamiento inicial de la grieta (COD) y  $a_{arrest}$  es la longitud final de la grieta, E es el Módulo de Young del acero, B es el espesor de la probeta, y  $B_n$  es el espesor de la probeta considerando las ranuras laterales de la probeta. V se determina por:

$$V = \frac{K_{inic}}{E} \sqrt{\left(\frac{a_0 B_n}{B}\right)} \left(\frac{C_6}{C_3}\right) \quad 4.9$$

$K_{inic}$  es la intensidad de esfuerzo inicial,  $a_0$  es la longitud inicial de la grieta. Las constantes están dadas por:

$$C_{6(5\%ranura)} = e^{\left(3.453 - 8.097\left(\frac{a_0}{W}\right) + 42.314\left(\frac{a_0}{W}\right)^2 - 64.677\left(\frac{a_0}{W}\right)^3 + 36.845\left(\frac{a_0}{W}\right)^4\right)} \quad 4.10$$

El valor de la  $C_3$  se calcula mediante la fórmula 4.8, igual al valor de  $Y$ . El valor de  $W$  es la longitud desde el eje de carga hasta el sitio donde se arresta la grieta (ver Figura 4.7).

### Análisis Metalográfico

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

Las muestras fueron sumergidas en nitrógeno líquido para separar las superficies de fractura producidas por la propagación de la grieta.

### Análisis de los Campos de Deformación en la Punta de la Grieta

De las probetas MWOL de los aceros evaluados en la solución NACE en condiciones ambientales, se prepararon muestras para estudiar por microscopía electrónica de transmisión la microestructura en los alrededores de la punta de la grieta. En la Figura 4.10 se presenta la orientación de corte de las muestras extraídas para el estudio por transmisión. Las muestras fueron adelgazadas por desbaste en lijas hasta tener un espesor de 200 micras, de esta delgada lámina se

cortaron discos de 3mm de diámetro, los cuales fueron adelgazados hasta un espesor de 5 micras. Una vez alcanzado este espesor las muestras fueron terminadas de preparar por electropulido.

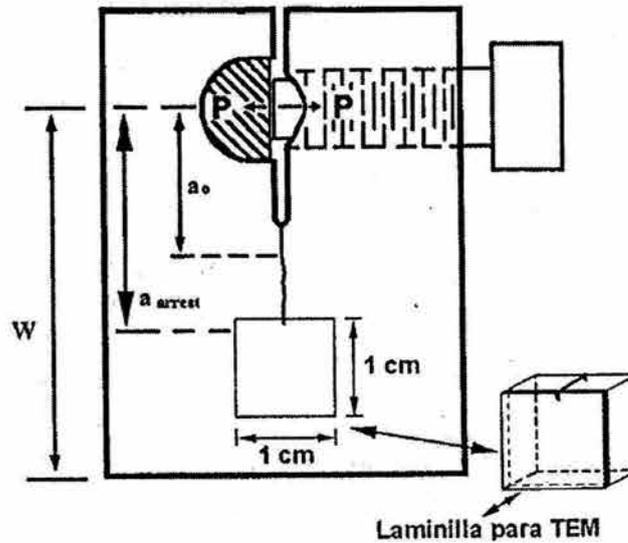


Figura 4.10. Laminillas para TEM sacadas de la punta de la grieta

#### 4.3.4 Permeabilidad de Hidrógeno

##### Preparación de Probetas

Con el objetivo de obtener membranas de los aceros evaluados, se cortaron muestras rectangulares del material base de 8 x 2.5 cm, se maquinaron hasta un espesor de 1 mm. Posteriormente se hace un desbaste mecánicamente por las dos caras de la muestra mediante lijas de SiC hasta dejar un acabado superficial conveniente con lija 600. Mediante este desbaste se logró adelgazar las muestras hasta 0.7-0.8 mm. Posteriormente se desgrasan con acetona y se limpian con alcohol secándolas en aire caliente. Después en una de las caras se deposita una película de paladio mediante una evaporadora.

##### Realización de la Prueba

Devanathan y Stachursky (24) desarrollaron un método de permeabilidad electroquímico en el cual se evoluciona hidrógeno en un lado del acero, el cual funge como una membrana permeable al hidrógeno, difunde a través de este y es electroquímicamente oxidado produciendo agua de acuerdo con la siguiente reacción:



La corriente necesaria para oxidar al H es una medida del flujo de hidrógeno a través de la membrana.

Se diseñó y construyó una doble celda interconectada similar a la de Devanathan y Stachurski, el arreglo experimental se muestra en la Figura 4.11. Entre la celda de carga y la celda de oxidación se fija y sella la membrana del acero de prueba en cuestión. Queda un área expuesta al lado de carga y al lado de oxidación de 2.83 cm<sup>2</sup>. La celda de carga contiene las soluciones de prueba. La celda de oxidación que contiene la cara recubierta con paladio contiene una solución 0.1 M de NaOH. Todos los experimentos se realizaron al potencial libre de corrosión entre el acero y la solución.

Después de que se instala la membrana de acero, se vierte y se dearea la solución de NaOH en la celda de oxidación, la cual tiene adaptados los siguientes dispositivos: un electrodo de referencia de Calomel (SCE) y un electrodo auxiliar de grafito, así como un sistema de válvulas. El electrodo de trabajo es la membrana de acero. Estos dispositivos se conectan a un potenciosato ACM Gill-953 controlado por computadora. La oxidación del hidrógeno se realiza en condiciones potencioestáticas monitoreando la corriente respecto al tiempo. Se establece el potencial de oxidación de +300 mV vs (SCE) de acuerdo a la norma ASTM G148.

Después de que se alcanza un estado estable de corriente en la celda de oxidación, que fue normalmente menor a  $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , la solución de prueba se vierte en la celda de carga previamente deareada y calentada a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , esto se hace con el fin de evitar choques térmicos. Se ajusta a la temperatura de prueba y se presuriza el sistema. La corriente asociada con la permeabilidad del hidrógeno se monitorea en función del tiempo hasta que esta alcanza un estado estable. Posteriormente se retira la solución de prueba. Estas pruebas se realizaron también a presión y temperatura ambiente.

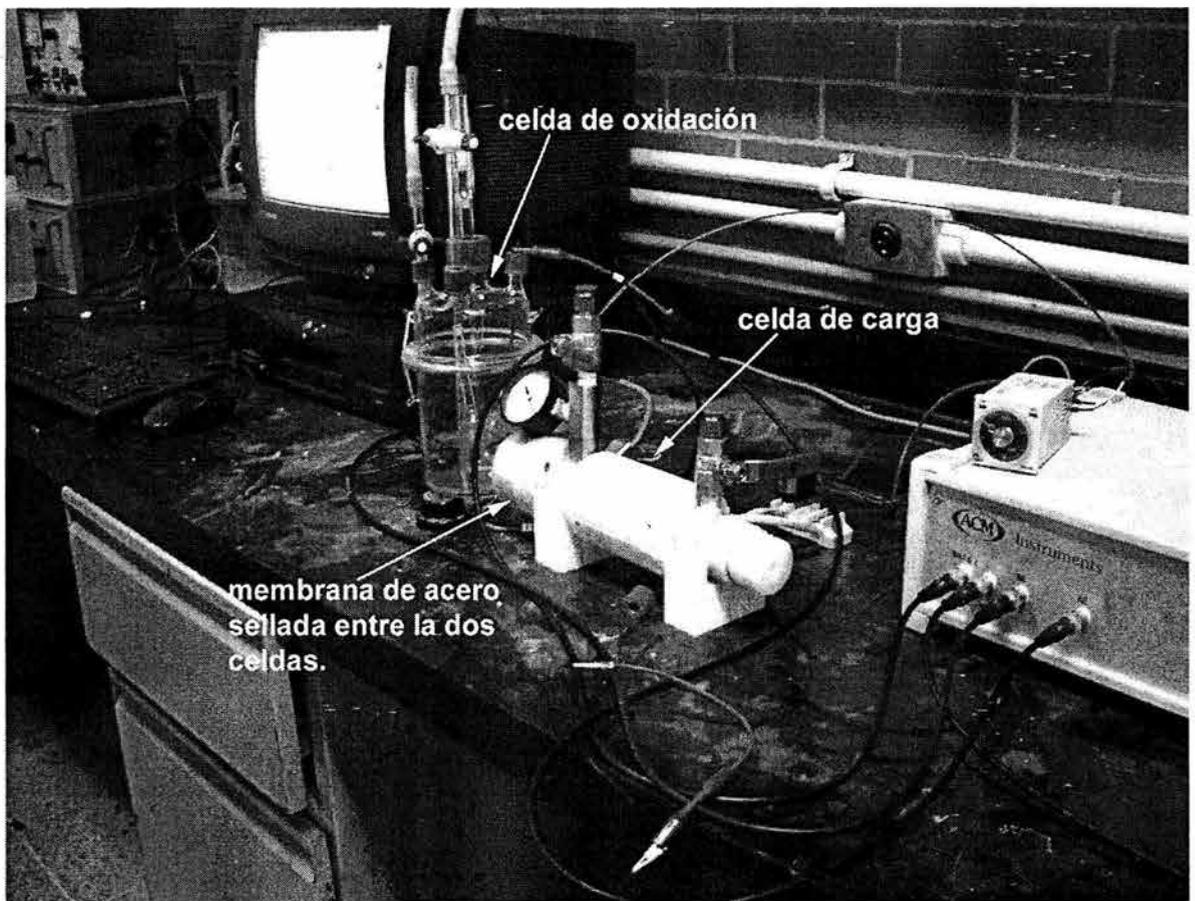


Figura 4.11. Arreglo experimental, prueba de permeabilidad.

### **Análisis de la Corriente de Permeabilidad**

En general, para aceros de baja aleación, la teoría propuesta para analizar la permeabilidad del hidrógeno a través de membranas se basa en las leyes de Fick

para la difusión (30), ecuaciones 4.12 y 4.13. Para fines de comprobación y análisis se pueden comparar las curvas de permeabilidad de hidrógeno experimentales con las predichas por la segunda ley de Fick por medio de la ecuación 4.15.

$$-D \frac{\delta C}{\delta x} = \frac{J}{nF} \quad (4.12)$$

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (4.13)$$

donde C es la concentración de hidrógeno a una distancia x desde la membrana, t es el tiempo, D es el coeficiente de difusión de hidrógeno, J es la densidad de flujo difusional (expresada como una densidad de corriente) a una distancia x, n es el número de electrones transferidos en la oxidación de las especies difusivas y F es la constante de Faraday. La corriente de permeabilidad en estado estable nos da una descripción del flujo y la concentración en el lado de carga de los átomos de hidrógeno mediante:

$$J_{ss} = \frac{DC_0}{L} \quad (4.14)$$

Por lo tanto, el valor de  $C_0$  se deriva rápidamente después de estimar el valor del coeficiente de difusión. Varios métodos se usan comúnmente para calcular D (ecuaciones 4.16 y 4.17). Si la concentración de los átomos de hidrógeno en el lado de carga de la membrana es constante ( $C_0$ ) a cualquier tiempo la concentración es cero en el lado de oxidación y los transientes pueden describirse por la ecuación 4.15 para el flujo normalizado. Esta ecuación es la solución de Fourier para la ecuación 4.13 (Segunda Ley de Fick) (31).

$$\frac{J_{\tau}}{J_{ss}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (4.15)$$

donde  $J_\tau$  es el flujo dependiente del tiempo y  $J_{ss}$  es el valor de estado estable. El parámetro adimensional de tiempo  $\tau$  es  $Dt/L^2$ , donde  $L$  es el espesor de la membrana. El coeficiente de difusión  $D$ , mencionado anteriormente, puede ser calculado en base al método de tiempo-retraso o por el método de quiebre desarrollados por Devanathan et al (24). En el primero se establece que el tiempo de retraso (el tiempo correspondiente al punto donde la velocidad de permeabilidad es  $0.63 J_{ss}$ ) está relacionado al coeficiente de difusión por:

$$D = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (4.16)$$

En el segundo el tiempo de quiebre,  $t_b$ , es definido como el tiempo que pasa antes que el hidrógeno sea detectado en el lado de medición. La relación entre  $D$  y  $t_b$  está dada por:

$$D = \frac{L^2}{15.3t_b} \quad (4.17)$$

## Referencias

1. R.N. Parkins. Corrosion 43, 1987 p. 130
2. R.N. Parkins and P.M. Singh, Corrosion 46, 1990 p. 485-498
3. J.Q. Wang, A. Atrens, D.R. Cousens, N. Kinaev. Microestructure of X52 and X65 pipeline steels. Jour. of Mater. Science Vol 34 1999 p. 1721.
4. P.N. Robinson and P.N. Richards. J. Iron Steel Inst. 1965, p. 621.
5. B. Mintz and P. Campbell. Mater. Sci. Tech. Vol 5 1989 p. 155
6. B. Mintz, S. Tajik, and R. Bignon. Mater. Sci. Tech. Vol 10 1994 p. 89
7. K. Videm and J. Kvarekval. Corrosion of Carbon Steel in Carbon Dioxide-Saturated Solutions Containing Small Amounts of Hydrogen Sulfide. Corrosion, April 1995 p. 260
8. A.A. El-Yazgi and D. Hardie. Stress Corrosion Cracking of Duplex and Super Duplex Stainless Steel in Sour Environments. Corrosion Science Vol 40 1998 p. 909
9. D.R. Morris and L. Wan. A Solid-State Potentiometric Sensor for Monitoring Hydrogen in Commercial Pipeline Steel. Corrosion Vol 51, No 4. 1995 p. 301-307
10. Y. Tari. Monitoring Localized Corrosion Process and Estimating Localized Corrosion Rates Using a Wire-Beam Electrode. Corrosion Vol 54 No. 5 1998.
11. R.D. Mack, S.M. Wilhelm and B.G. Steinberg. Laboratory of Corrosion Testing of Metals and Alloys in Environments Containing Hydrogen Sulfide. STP 866. G. S. Hanes and R. Baobian Eds. ASTM, Philadelphia, 1985 p.246-259
12. B.F. Brown. Stress Corrosion Control Measures, Chemistry Department The American University Washington. NACE, 1981 p. 5-12
13. D.O. Sprowls et al. A Study of Environmental Characterization of Conventional and Advanced Aluminium Alloys for Selection and Design: Phase II-The Breaking Load Test Method. Contract NAS1-16424 NASA Contractor Report 172387 1984
14. B.F. Brown. Stress Corrosion Cracking Control Measures. National Bureau of Standards Monograph 156. U.S. Department of Commerce. 1977
15. M. Watty B., Química Analítica., Alhambra, México, 1982
16. R. P. Wei, S.R. Novak and D.P. Williams. Some Important Considerations in the Development of Stress Corrosion Cracking Test Methods. Mater. Res Stand. Vol 12 1972 p. 25
17. B.F. Brown. Stress Corrosion Control Measures, Chemistry Department The American University Washington. NACE, 1981 p. 5-12
18. J.A. Hauser, H.R. W. Judy Jr. and T.W. Crooker. Draft Standard Method of Test for Plane-Stress-Corrosion-Cracking Resistance of Metallic Materials in Marine Environments. NRL Memorandum Report 5295, Naval Research Laboratory 1984.
19. S.R. Novak and S. T. Rolfe. Modified WOL Specimen for  $K_{Isc}$ . Environmental Testing. JOM Vol 4 No. 3 1969 p. 701-728
20. J.T. Bell, J.D. Redman, H.F. Betiner, Met. Trans Vol 11A, p. 775, 1980

21. J.O.M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, *Journal of Electrochemistry Society*, Vol 112 No.10, p. 1025, 1969
22. J.F. Newman, L.L. Schrier, *Corrosion Science*, Vol 9 p. 631, 1969
23. R.A. Cottis, D.C.A. Moore, E.G. Leitch, E.G. Bellinger, *Proc. Int. Cong. Met. Corrosion*, 4, p. 538, 1984
24. M.A.V. Devanathan, S. Stachurski, *Proc. Roy. Soc. A* 270, 90, 1962
25. Especificación ASTM E112-96 y E1382-97, Ed. ASTM, PA, (1997).
26. J. R. Scully *Corrosion* 98, paper No. 304, 1998
27. F. Rogríguez, "Resistencia a la Polarización" *Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, Ed. Juan Genesca Llongueras, p. 28, 2002
28. 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*, JTVEA, Vol 7 No. 3 1979, p. 147-154.
29. A. John Sedriks, *Stress Corrosion Cracking, Test Methods, Corrosion Testing Made Easy Vol 1*, p. 50, 1990
30. A. Turnbull, "Standardization of Hydrogen Permeation Measurement by the Electrochemical Technique", *Proceedings, Hydrogen Transport and Cracking in Metals*, Teddington UK, ed. A. Turnbull, pp. 129-141, 1994
31. K. Kiuchi, R.B. McClellan, *Acta Metall.* 31, p. 961, 1983

## CAPÍTULO 5

### Resultados y Discusión

#### 5.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

##### 5.1.1 Composición, microestructura y propiedades mecánicas de los aceros

La composición química de los aceros se muestra en la tabla 5.1. Puede observarse que son del tipo Fe-Mn-Si con pequeños porcentajes de microaleantes, (MIC). Los contenidos de C y Mn están en los límites determinados para servicio amargo (1), la suma de los elementos microaleantes establecida de 0.110%, es rebasada por el acero X52E. El acero X52T es calmado con Al y no contiene Nb ni Mo como elementos microaleantes. Se pueden observar contenidos de S muy bajos y contenidos de P por debajo de los límites recomendados (0.015% en peso). Es de notarse la presencia de los elementos Cu, Ni y Cr.

**Tabla 5.1. Composición química de los aceros microaleados, % en peso**

Acero	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	MIC
X52E	0.06	0.30	1.05	.013	.002	-	0.25	0.02	0.02	0.008	0.05	0.05	0.02	0.12
X52T	0.075	.334	.823	.013	.003	.021	.126	.043	.033	-	.031	-	.014	.045

Balance Fe

$$\text{MIC} = \%V + \%Nb + \%Ti$$

Sus propiedades mecánicas se muestran en la tabla 5.2, el acero X52E se encuentra por arriba del límite de cedencia requerido de 360 Mpa (52 ksi) y el X52T se encuentra por debajo. En general se observó que el acero X52E es mas resistente en relación a sus mayores valores de dureza, límite de cedencia y UTS, pero es mucho menos dúctil que el X52T.

**Tabla 5.2. Propiedades mecánicas de los aceros microaleados.**

<b>Acero</b>	<b>HRB</b>	<b>YS (MPa)</b>	<b>UTS (MPa)</b>	<b>Elongación (%)</b>
X52E	91	382	470	26
X52T	87	343	453	42

La microestructura de los aceros se presenta en la Figura 5.1, de esta se puede observar que los dos aceros son predominantemente ferríticos. El acero X52E (Fig. 5.1a), esta compuesto principalmente por una microestructura mixta que consiste de muchos granos finos de entre 2 y 3  $\mu\text{m}$ , y un número menos reducido de granos mas grandes de entre 20 a 30  $\mu\text{m}$  con algunas islas de perlita distribuida en forma de bandas. Las fronteras de grano aparecen de forma irregular y, se alcanza a apreciar una ligera elongación de los granos preferencialmente en la dirección de la laminación. El acero X52T (Fig. 5.1b) muestra una microestructura de ferrita acicular. Como en el acero X52E, también se puede apreciar una mezcla de granos finos y un número menor de granos más grandes (parcialmente recristalizados). Se observa la profusa distribución de precipitados en la matriz ferrítica. A mayores aumentos por MEB, (Figura 5.3) se pueden observar pequeñas colonias de perlita y perlita segregada a las fronteras de grano preferencialmente (zonas oscuras en la Figura 5.1b). Esta microestructura se produce por un enfriamiento rápido y un tratamiento de revenido. Después de analizar un área de 100 x100  $\mu\text{m}$  con un número de granos aproximado de 1000, el tamaño de grano promedio para los dos aceros fue de 10  $\mu\text{m}$ .

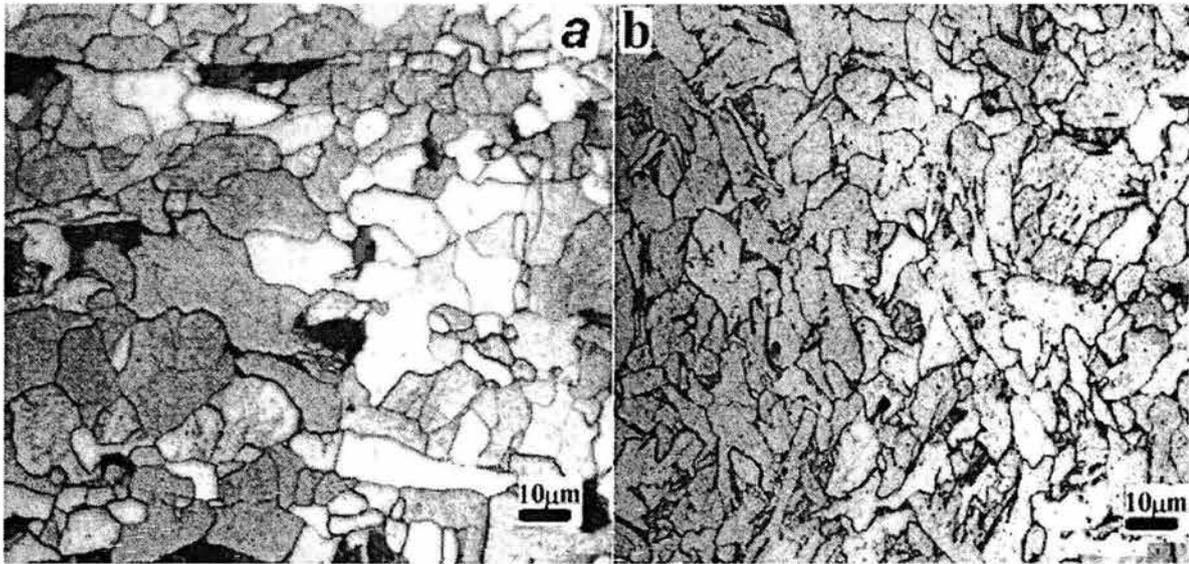


Figura 5.1. Microestructura de los aceros microaleados: a) X52E, b) X52T.

Del análisis de la composición química y microestructura de los aceros, así como de sus propiedades mecánicas, se infiere que fueron obtenidos por diferentes tecnologías de fabricación. Aunque los dos aceros alcanzan parte de su resistencia por la adición de Mn y de Si (endurecimiento por solución sólida), su endurecimiento debido al refinamiento de grano, es distinto. Sus bajos contenidos de carbono indican que estos aceros fueron diseñados para obtener un alto grado de soldabilidad.

El proceso termomecánico de laminación controlada, es una tecnología relativamente reciente, reduce el tamaño de grano de la fase ferrítica. Esta práctica se inicia a finales de los cincuenta (2, Ref. 61 Capítulo 3) cuyo fundamento, fue el control de las temperaturas finales de laminación. Dos pasos esenciales fueron adoptados: 1) interrumpir la operación de laminación en caliente cuando el planchón fue reducido al espesor establecido y 2) re-iniciar la laminación en caliente, cuando el planchón se haya enfriado a la temperatura de diseño (i.e. 890°C), sobre todo en aceros que contienen Nb, y terminar de laminar a temperaturas en el rango austenítico. Esta práctica de las bajas temperaturas

finales de laminación para los aceros Fe-C-Mn, refina los granos recristalizados de austenita durante la laminación controlada.

Debido a la microestructura observada en el material base del acero X52E (bandas de ferrita y perlita), y a la presencia del Nb en su composición química (el cual tiene un mayor efecto sobre la temperatura a la cual la recristalización de la austenita cesa efectivamente) (3). Nos hace asumir que el proceso de fabricación de este acero fue el de laminación controlada, como se describe a continuación: El acero fue laminado en molinos capaces de alcanzar altos rangos de temperatura, que involucran deformaciones gruesas en el rango de temperaturas de 1250 a 1150-1050°C. A esta temperatura se está en la región de deformación-recuperación-recristalización. Posteriormente sigue una laminación fina en el rango de temperatura de 1150-1050°C a 870°C, que es la región de precipitación de carbonitruros de niobio, en donde la austenita no recristaliza por la adición de este elemento, y se nuclea ferrita en límites de grano de austenita y maclas. Este proceso refina los granos de ferrita y promueve un incremento en la tenacidad. Este proceso continúa hasta los 850-800°C para aceros Fe-C-Mn y Fe-C-Si (Ref. 54 Capítulo 3). Debido a que la laminación en caliente finaliza en la región bifásica, se tienen cambios microestructurales como: una estructura de granos poligonales y de subgranos de ferrita. Dependiendo del espesor final de la placa y las condiciones de enfriamiento (i.e. aire) se obtendrá, como en este caso, una estructura final de ferrita y perlita. En la Figura 5.2 se muestra un detalle de esta microestructura (acero X52E).

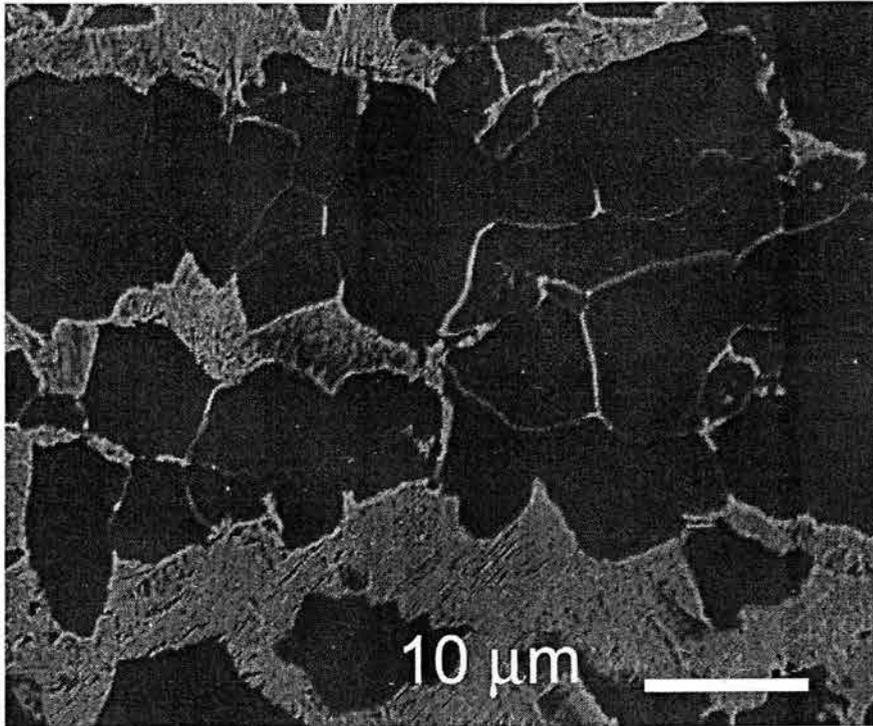


Figura 5.2. Detalle de la microestructura acero X52E (ferrita + perlita).

Una vez obtenido el planchón al espesor y propiedades mecánicas requeridas, este se conformo a tubo, y se unio mediante proceso de soldadura. Durante el proceso de soldadura, es muy importante seleccionar el material de aporte, y llevar a cabo un adecuado proceso de soldadura, a fin de evitar el agrietamiento del tubo en el cordón de soldadura o zona afectada por el calor.

La reaustenitización y templado después de formado el tubo puede utilizarse para refinar el tamaño de grano de la ferrita, seguido de un revenido. Siendo este un proceso que se conoce desde hace más de 30 años (4). La microestructura de granos finos de ferrita acicular obtenida por temple y revenido, produce la combinación deseada de alta resistencia con una excelente tenacidad. Los aceros con bajos contenidos de C desarrollan microestructuras de finos granos de ferrita con pequeñas cantidades de segundas fases tales como perlita y/o bainita, así como microestructuras de ferrita y agregados de carburo en los límites de grano preferencialmente.

Debido a que el acero X52T presenta una microestructura como la que se describe en el párrafo anterior se infiere que este acero fue templado y revenido después de haberlo formado a tubo (Figura 5.3). La ausencia de soldadura longitudinal en el tubo infiere que este fue formado a partir de algún tocho de colada y formado a tubo por algún proceso de extrusión o de penetrado (Ref. 37 Capítulo 3.)

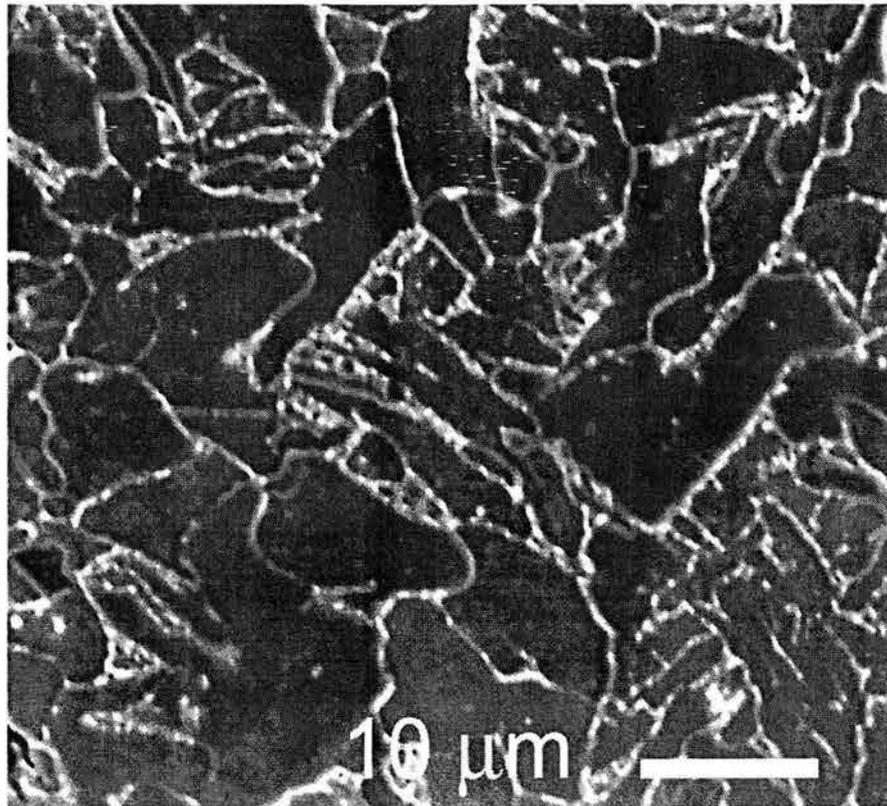


Figura 5.3. Detalle de la microestructura acero X52T.

Al analizar la composición química del acero X52T se detecta la presencia de Al. El refinamiento de grano de este acero se debe muy posiblemente a que este acero al ser desoxidado con aluminio retienen cierta cantidad de este en solución sólida cuando se alcanzan bajas temperaturas de austenitización. A estas temperaturas, se precipitan nitruros de aluminio haciendo un efecto de sujeción de las fronteras de grano austenítico, limitando su crecimiento. Este método para controlar el tamaño de grano es efectivo para endurecer aceros de medio carbono

que son austenitizados y templados para formar martensita, haciendo un revenido posterior para ajustar las propiedades mecánicas. Los aceros calmados con aluminio son muy conocidos por tener microestructuras con tamaño de grano fino. Por otro lado otros elementos microaleantes como el V y el Ti, también pueden ser efectivos para refinar el grano por tratamiento térmico. Se han reportado tamaños de grano de  $5\mu\text{m}$  en placas de 25 mm de espesor tratadas con Al conteniendo adiciones de V y N (Ref. 22 Capítulo 3). Las temperaturas de  $900$  y  $600$  °C fueron posiblemente utilizadas como temperaturas de austenitización y revenido respectivamente. Los precipitados antes mencionados son estables a  $900$  °C por lo que existirá una fracción volumétrica suficiente de estos, para que puedan controlar el crecimiento de grano.

Si se añade, vanadio o titanio se contribuye a incrementar la resistencia mediante el endurecimiento por precipitación. La contribución del Nb al endurecimiento por precipitación es muy pequeña reduciéndose aún mas cuando ocurre la precipitación de NbCN durante la deformación en caliente. Aquí el vanadio es el elemento más efectivo para endurecer por precipitación debido a que los carburos de vanadio tienen una gran solubilidad en la austenita. La presencia de V en ambos aceros se justifica ya que los aceros microaleados con V son particularmente convenientes para endurecer de manera importante al acero por precipitación debido a su habilidad de disolver grandes cantidades de carbonitruros de V a temperaturas relativamente bajas en el rango de la austenita debido a su mayor solubilidad con respecto a la de otros carbonitruros. Esto crea condiciones para un alto poder de reacción en la región  $\alpha$  y por lo tanto crea una densa precipitación.

Finalmente la presencia de Ti en ambos aceros puede deberse a que los únicos carburos o nitruros efectivos para controlar el crecimiento de grano a altas temperaturas de austenitización son los de Ti. Por lo tanto se añaden pequeñas cantidades de Ti para minimizar el tamaño de grano cuando se calienta el acero antes de ser formado y para controlar el crecimiento de los granos recristalizados

durante el recalentamiento y la deformación en las placas laminadas y aceros forjados en caliente (Ref. 25 Capítulo 3). Ya que si estos aceros son instalados por soldadura en campo el Ti podrá controlar el tamaño de grano a una alta temperatura de soldadura en la zona afectada por el calor, sólo se añaden muy pequeñas cantidades de Ti para optimizar la fracción en volumen de sus partículas.

La disparidad en cuanto a sus propiedades mecánicas se debe al proceso intrínseco por el cual se han endurecido estos aceros. El acero X52E para alcanzar su resistencia mecánica suma los siguientes mecanismos: endurecimiento por solución sólida + endurecimiento por refinación de grano mediante tratamiento termomecánico + endurecimiento por precipitación (principalmente por el V). Aunque el acero X52T se endurece por solución sólida y precipitación, así como por refinación de grano, el efecto de su tratamiento térmico de revenido le imparte una mejor distribución de sus precipitados a la vez que ductiliza el acero, pudiendo de esta manera bajar su resistencia. Este comportamiento sobre su resistencia se atribuye principalmente a la reducción de la densidad de dislocaciones por su tratamiento de revenido y a la interacción de estas con los precipitados (5).

### **5.1.2 Análisis de inclusiones**

La evaluación de las inclusiones para cada acero, consistió en analizar, un mínimo de 15 campos de  $0.5 \text{ mm}^2$  a una magnificación de 20 y 320 X sobre la superficie pulida sin ataque químico de cada muestra, cuantificando en todos los casos la cara paralela al eje axial del acero de ducto en cuestión. Se midieron para cada partícula mediante un analizador de imágenes los siguientes parámetros: 1)diámetro (D), 2)factor de redondez (Fr), 3)relación área de inclusión por unidad de área total (Ra). La calibración dimensional del analizador se efectuó mediante una reglilla marca Olympus en relación al aumento utilizado.

Se presentan en la Figura 5.4, microfotografías de las inclusiones observadas para los aceros X52E y X52T. En general se encontraron en los dos aceros inclusiones redondeadas, no se encontraron inclusiones alargadas ni facetadas, lo que demuestra que en la fabricación de los dos aceros se utilizó un método efectivo de globulización de las inclusiones.

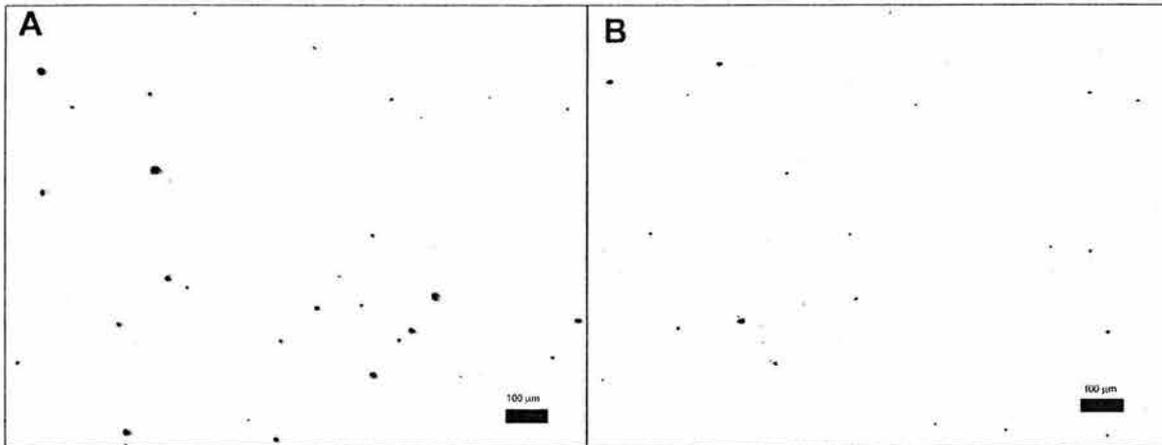


Figura 5.4. Inclusiones redondeadas observadas en los aceros. A y B son los aceros pulidos sin ataque X52E y X52T respectivamente.

En la tabla 5.3 se muestran los promedios de los parámetros mencionados en el párrafo anterior, así como, el número total de partículas por unidad de área total (Na). En la tabla 5.4 se muestran los valores mínimo y máximo de partícula para los dos aceros.

**Tabla 5.3. Parámetros promedio del análisis de inclusiones de los aceros X52E y X52T**

Acero	D (μm)	Fr	Ra	% de area con inclusiones	Área total (μm <sup>2</sup> )	Na
X52E	6.0	0.705	0.00035	0.035	7.5x10 <sup>6</sup>	80
X52T	5.3	0.720	0.00024	0.024	7.5x10 <sup>6</sup>	69

**Tabla 5.4**

**Parámetros de partícula mínimo y máximo para los aceros X52E y X52T**

Acero	Diámetro de partícula (μm)		Factor de redonde de partícula (Fr)		Área de partícula (μm <sup>2</sup> )	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
X52E	3	11.1	0.59	0.80	7.07	96.77
X52T	3	10.6	0.60	0.90	7.07	88.25

De los resultados expuestos en las tablas 5.3 y 5.4 se puede observar que el acero X52E tiende a tener las partículas más grandes y valores menores en su factor de redonde, así como un número mayor de partículas y un porcentaje mayor de área de inclusiones por área total. Sin embargo, estos valores siguen siendo muy buenos en relación a su contenido de inclusiones. Analizando el parámetro Ra este es muy pequeño en ambos aceros y se puede deducir de este que las inclusiones son una fracción casi despreciable en los dos aceros. Aparte, las inclusiones en los dos aceros tienen un factor de redonde muy elevado (0.7), o sea que, prácticamente son partículas esféricas. Sin embargo, es interesante puntualizar que el acero X52T es más limpio, como se hace evidente de su menor valor de Ra. No se encontraron cadenas de partículas, en general se pudo observar una buena distribución de éstas en el área total analizada.

Debido al bajo contenido de óxidos globulares (tipo D) estos fueron clasificados por el método D de la norma ASTM E45 en los dos aceros. Las partículas clasificadas fueron, serie delgada partículas menores a 8 μm de ancho y serie gruesa, menores a 13 μm. Para los dos aceros los números de severidad fueron: 1.0 para la serie delgada y 0.5 para la serie gruesa, en la mayoría de los campos observados. Estos valores de severidad están dentro de los límites propuestos para las inclusiones tipo D (1). Por lo que se puede decir en relación a esto y a los resultados descritos en las Tablas 5.3 y 5.4, que estos aceros cumplen con los requerimientos para uso amargo.

Un efecto muy conocido de la inyección de calcio a los aceros es que globuliza las inclusiones de sulfuro de manganeso (MnS) (6-8). Las inclusiones de sulfuro de manganeso son muy dúctiles y, tienden a elongarse durante las etapas de laminación. Cuando se añade calcio al acero fundido, parte de este reacciona con las inclusiones de MnS para formar inclusiones de la forma (Mn,Ca)S. Estas inclusiones son menos susceptibles a deformarse durante la laminación y tienden a mantener una forma esférica. Tomita (6) sugiere que la relación óptima de calcio añadido al azufre en el acero fundido es aproximadamente de 3:1. Él demostró el hecho de que la inyección de calcio solo es eficiente si se realiza después de que el acero ha sido deoxidado. Le y Ichikawa (7) mostraron que, para obtener un óptimo control de la forma de las inclusiones una relación de Ca/S de 2:1 debe ser utilizada. Finalmente, Gustaffson (8) demostró que, para controlar completamente la forma de las inclusiones de MnS la relación Ca/S debe ser de alrededor de 2:3. Él sugirió que una relación de 1:2 provee un aceptable nivel de control sobre las formas de las inclusiones de MnS.

En un estudio reciente (9), se ha encontrado que una relación óptima de Ca/S de 0.70 permite la modificación del factor de forma (redondez) promedio de las inclusiones de MnS, a un valor óptimo de 0.73, determinándose también que la concentración óptima de calcio en la fase de sulfuros es aproximadamente 15% en peso, y que un incremento de este valor no se traduce en ningún cambio en el factor de forma de las inclusiones. Analizando las gráficas de las figuras 5.5a y c para los aceros X52E y X52T respectivamente, se puede deducir debido a que el factor de redondez de las partículas cae en su mayoría entre el intervalo de 0.68 a 0.75 que estos aceros fueron tratados con calcio atendiendo aproximadamente a la relación de Ca/S antes mencionada. Esto se aprecia claramente al ver que estas gráficas muestran predominantemente una distribución unimodal. Si las gráficas presentaran una distribución bimodal se podría pensar que los aceros presentarían dos poblaciones de inclusiones: elongadas, que son indeseables, e inclusiones esféricas, que son más apropiadas. La Figura 5.6 muestra una

inclusion de MnS encontrada en la superficie de fractura de una probeta de tensión para el acero X52E. Este tipo de morfología de inclusión fue la de mayor frecuencia en los dos aceros. Es importante hacer notar la forma redondeada de la inclusión lo cual demuestra que tienen un factor de redondez muy bueno con un diámetro de entre 3 y 4 micras.

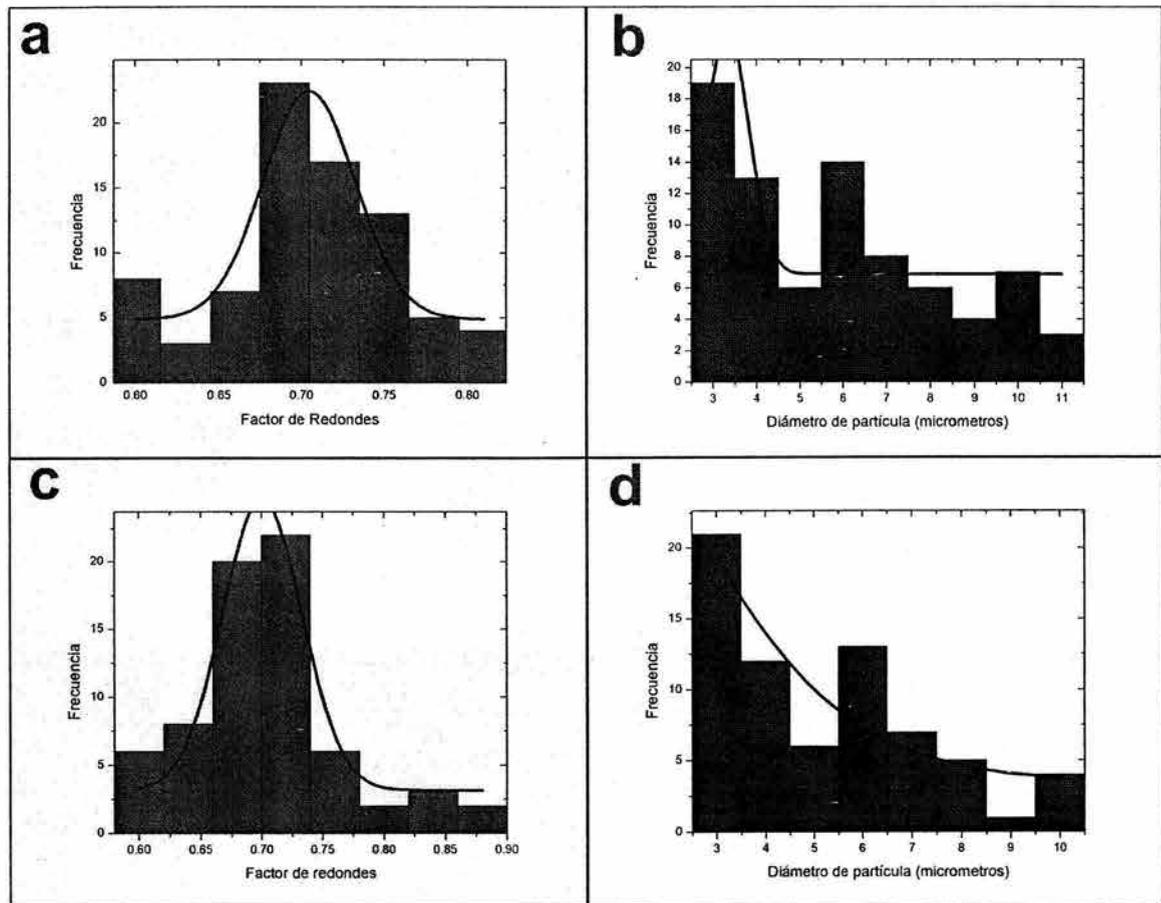


Figura 5.5. Distribuciones de frecuencia de factor de redondeo y diámetro de partícula: a) y b) acero X52T, c) y d) acero X52E

De este mismo estudio se ha sugerido que un incremento en la proporción de calcio en el acero tiende a decrecer el diámetro de las inclusiones, lo cual podría indicar que se pudieron utilizar relaciones mayores de Ca/S a 0.70, debido a que la mayoría de los diámetros de las partículas en los dos aceros Figuras 5.5b y c, caen en el intervalo de 3 a 4  $\mu\text{m}$ . Esta tendencia en el diámetro de partícula se ve

ligeramente aumentada para el acero X52T, ya que tiene muy pocas inclusiones en el rango de 10 y 9  $\mu\text{m}$  y no presenta partículas con diámetros de 11  $\mu\text{m}$ . De la misma forma el acero X52E al tener menos contenido de calcio no presenta partículas con factores de forma mayores a 0.8. Sin embargo el número de partículas con un factor de redondez mayor a 0.8 en el acero X52T es muy reducido (aproximadamente 5 partículas). Cabe mencionar que varios autores establecen que el tratamiento con calcio de los aceros es eficiente para modificar la forma de las inclusiones de MnS si el contenido de S es menor a 50 ppm (6,8,10).

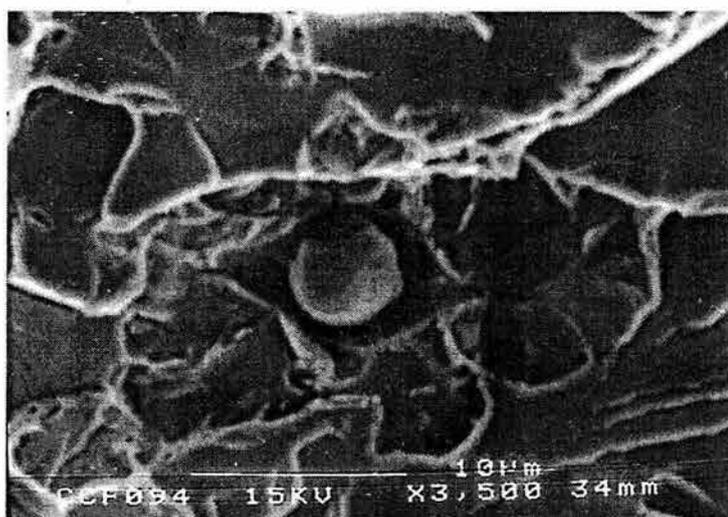


Figura 5.6 Inclusión típica encontrada en los dos aceros X52.

Se realizó el microanálisis de 50 inclusiones, 25 inclusiones dentro de una área de 1  $\text{cm}^2$  para cada acero, mediante un SEM equipado con un espectrometro de rayos X (EDX). La Figura 5.7 ilustra espectros típicos de EDX de las inclusiones encontradas en los aceros.

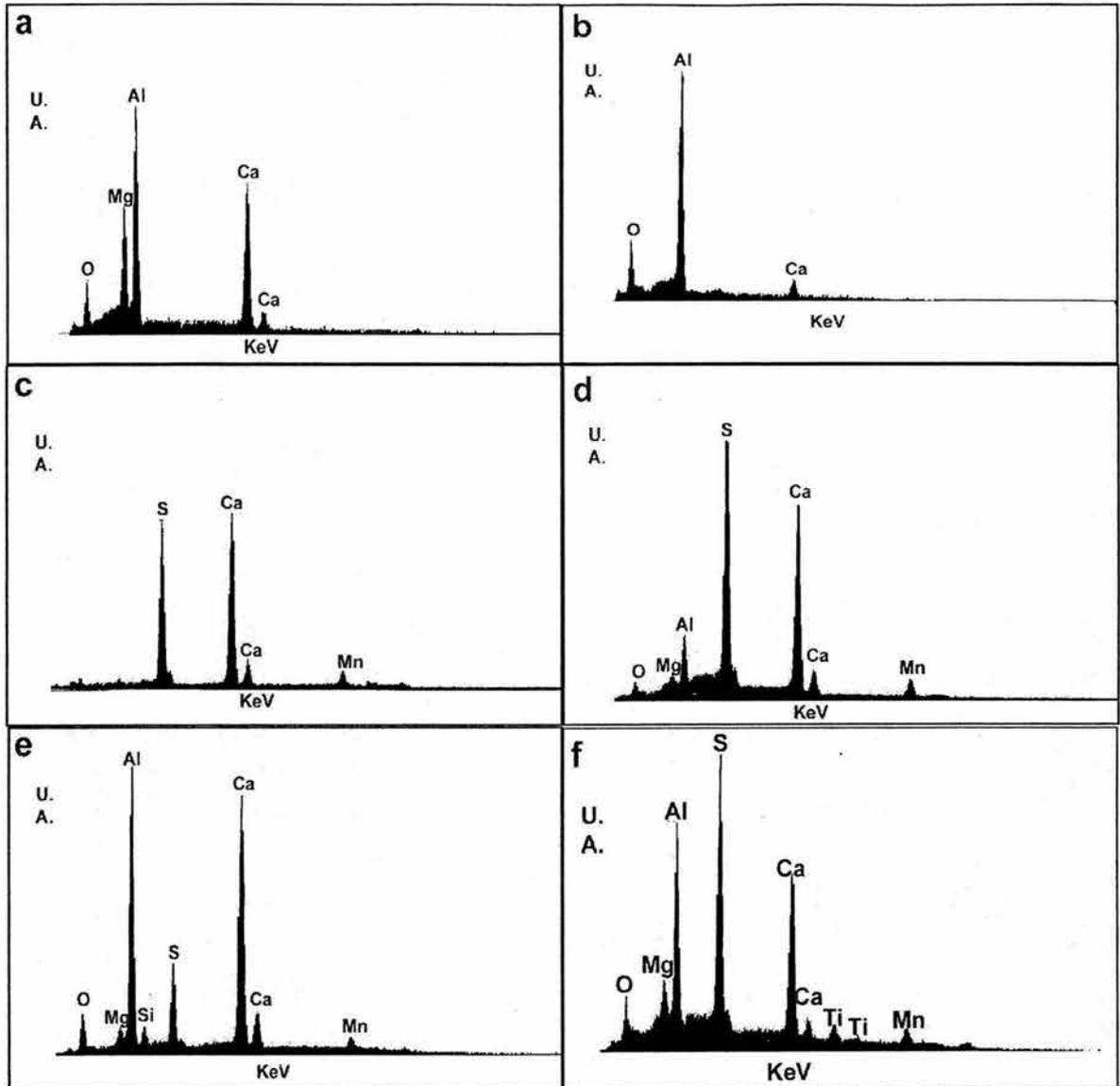


Figura 5.7. Patrones de EDX de las inclusiones analizadas en los dos aceros.

El espectro que corresponde a la Figura 5.7a es típico de una fase espinela ( $MgAl_2O_4$ ) la cual posee una alta temperatura de fusión y constituirá la segunda fase de una inclusión bifásica. El alto contenido de Mg se debe a la concentración de este en el acero líquido, el cual puede provenir de los materiales refractarios ricos en MgO. Este tipo de fase se encontró muy raramente, con tamaños no mayores a  $3\mu m$ , comparada con la fase asociada con el espectro de la Figura 5.7b, la cual representa la fase de óxido de inclusiones bifásicas. Esta fase es un

aluminuro de Ca ( $\text{CaAl}_2\text{O}_3$ ). Es el resultado de una reacción entre partículas de alumina y calcio libre en el acero. Los aceros calmados con aluminio casi siempre contienen inclusiones de alumina. Estas inclusiones se forman generalmente durante la desoxidación del acero o mediante la re-oxidación del aluminio en solución durante las operaciones de emboquillado. Las inclusiones de alumina son particularmente dañinas debido a que tienden a obstruir, las boquillas refractarias. Una forma de resolver este problema es inyectar calcio en la olla antes de transferir el acero al bastidor. El calcio reacciona con las inclusiones de alumina para formar aluminatos ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ) los cuales tienen menores temperaturas de fusión. Estos aluminatos, que están en forma líquida durante la transferencia del acero fundido no obstruyen las boquillas (11).

La Figura 5.7c muestra un patrón de EDX de una inclusión de MnS, es peculiar a parte de los picos de Mn y S, la presencia de picos de Ca lo cual indica inclusiones del tipo (MnCa)S. No se encontraron inclusiones de este tipo elongadas y todas las inclusiones analizadas que presentan picos de Mn y S siempre presentaron picos de Ca. La Figura 5.7d es un espectro de una fase de sulfuro de una inclusión bifásica (i.e., fase de sulfuro alrededor de una fase de óxido). Este tipo de inclusión generalmente tiene un buen factor de forma ( $>0.7$ ). Al igual que en la Figura 5.7c, se puede observar que están presentes picos de calcio en el espectro.

Es interesante indicar que aunque el acero X52E no contiene Al como se muestra en la tabla 5.1 y que muy probablemente fue deoxidado con silicio, muestra inclusiones con aluminio. Este proviene probablemente de la desintegración parcial del recubrimiento de la olla. Finalmente, los espectros de las Figuras 5.7e, y f muestran picos adicionales de Si y Ti, este tipo de inclusiones se encontraron en los dos aceros. La parte de óxido de estas inclusiones es un aluminuro de Ca. Gatellier et al (12), demostraron que para aceros desoxidados con silicio, las inclusiones producidas en la desoxidación ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) constituyen sitios de germinación heterogénea para las fases de sulfuro. De la misma manera, Wakoh

et al (13), investigaron el uso de diferentes óxidos como sitios de germinación de sulfuros para el control de la forma de las inclusiones de MnS. Ellos encontraron que se pueden obtener altos niveles de precipitación utilizando inclusiones de MnO-SiO<sub>2</sub>. Por otro lado, un incremento en la proporción de la fase de aluminuros en las inclusiones, las endurece y las hace menos susceptibles a la deformación durante la deformación en caliente. La presencia de Ti sugiere la existencia de la fase TiO en las inclusiones.

Todas las inclusiones analizadas por EDX presentaron un buen factor de redondez (>0.7), lo cual indica la existencia de una óptima concentración de calcio en la fase de sulfuro. Como se indicó anteriormente existe un contenido de Ca óptimo reportado (9) en la fase de sulfuro (15 % en peso de Ca). Un incremento en la concentración de Ca en la fase de sulfuro no cambia significativamente el factor de forma de las inclusiones pero, si se excede este contenido óptimo de Ca, se tiende a formar fases de sulfuro ricas en calcio, como lo demuestran los picos elevados de calcio en los espectros de las Figuras 5.7c a f. Este resultado indica que la fase de sulfuro es mas rica en calcio que de manganeso. Esto parece indicar que, conforme se aumenta la relación Ca/S, la concentración de Ca en la fase de sulfuro también se incrementa hasta que hay mas calcio que manganeso en la fase de sulfuro.

La complejidad de las composiciones químicas mostradas en los espectros de las Figuras 5.7d a f, se puede explicar describiendo la transformación de inclusiones de MnS por el calcio. Una fracción del calcio inyectado reacciona con las inclusiones sólidas de alumina para formar aluminuros de calcio líquidos. La otra parte del calcio en el acero reacciona con las inclusiones líquidas de MnS para formar inclusiones líquidas de (Mn,Ca)S. Los aluminuros, teniendo un mayor punto de fusión que el de las inclusiones de sulfuros, solidifican primero y vienen a ser sitios de nucleación para la solidificación de las inclusiones de (Mn,Ca)S.

### 5.1.3 Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Las observaciones por MET muestran que la ferrita tiene una estructura compleja en ambos aceros (Figura 5.8) con grandes variaciones de grano a grano. Para el acero X52E, se observó una alta densidad de dislocaciones en casi todos los granos observados. El acero X52T mostró ser más complicado, porque existe una mezcla de granos con altas densidades de dislocaciones así como granos que parecen estar libres de dislocaciones. Se realizó una medición de la densidad de dislocaciones en áreas en donde se pudo observar una alta densidad de estas en los aceros. Esto se hizo contando el número de dislocaciones en las zonas más delgadas de las laminillas para MET. Por lo que la densidad de dislocaciones fue estimada en el orden de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  y  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  para los aceros X52E y X52T respectivamente. Para entender esta disparidad de densidades de dislocaciones, es importante examinar la diferencia en el proceso de estos aceros. Un contenido de Mn mayor a 1.0 % en peso, como en el acero X52E, retrasa la descomposición de la austenita a temperaturas de transformación lo suficientemente bajas a la salida del molino de laminación, de tal manera que se forma una microestructura de ferrita cuasi-poligonal (14). Esta microestructura se caracteriza por la presencia de granos ferríticos muy finos, y un número significativo de dislocaciones inducidas por transformación (15,16). La menor resistencia observada en el acero X52T probablemente involucra una recuperación en la subestructura de dislocaciones (menor densidad de dislocaciones) y un engrosamiento de los precipitados, ambos debidos al tratamiento de revenido.

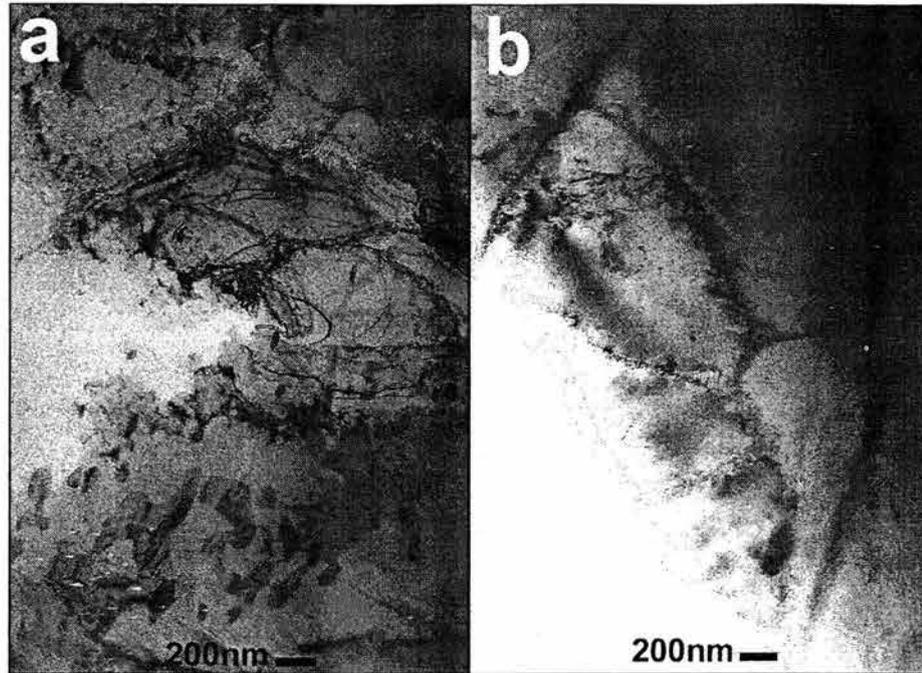


Figura 5.8. Micrografías de MET de los granos de ferrita a)X52E, b)X52T

De las observaciones por MET, los precipitados encontrados en ambos aceros pudieron ser analizados y agrupados de acuerdo a su tamaño, morfología, química, y localización. Los precipitados encontrados en el acero X52E (tabla 5.5), fueron partículas cúbicas de TiN, precipitados en la frontera de grano que contienen Ti y Nb con diámetros de 10 nm aproximadamente, y precipitados muy finos de V(C,N) de forma alargada o esférica con tamaños del orden de 3 a 6 nm. Los precipitados de V así como de Ti,Al(N) y TiN, estos últimos con tamaños hasta de 1  $\mu\text{m}$  como puede observarse en la Figura 5.9 la cual muestra el patrón de EDX tomado en las partículas indicadas por las flechas, también fueron encontrados en el acero X52T (tabla 5.6). Los precipitados de forma alargada fueron encontrados en dislocaciones en la ferrita y constituyen la población dominante de precipitados. Por lo que, estos parecen ser los responsables del endurecimiento por precipitación observada en los aceros. Por lo tanto los mecanismos de endurecimiento en base a estas observaciones pueden describirse como una superposición no-lineal entre las dislocaciones y endurecimiento por precipitación.

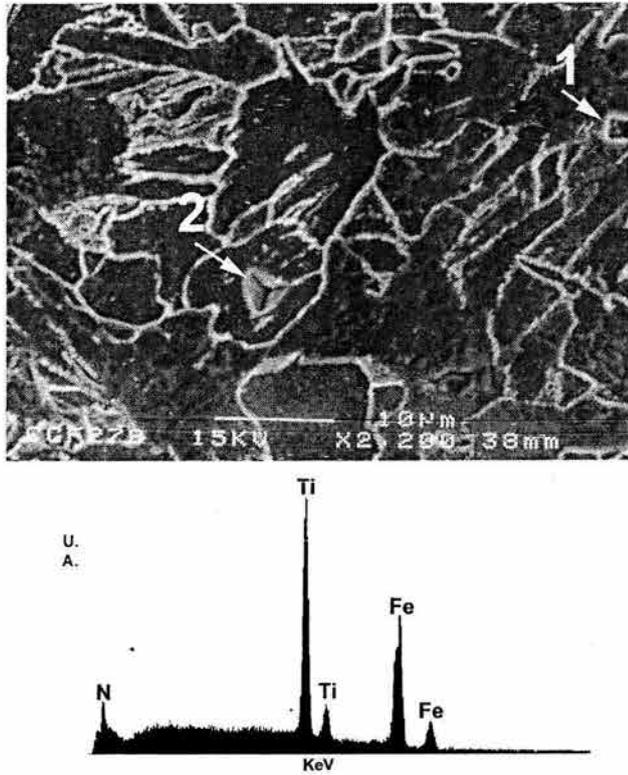


Figura 5.9. Las flechas (1) y (2) indican partículas de TiN identificadas en el acero X52T (también encontradas en el acero X52E). El patrón de EDX muestra la composición de las partículas.

**Tabla 5.5. Precipitados encontrados en el acero X52E**

Tipo	Tamaño/nm	Morfología	Localización	Composición
I	50 a 1000	Cuboidales	Aleatorio	TiN
II	7 a 12	Esféricos	En fronteras de grano y en dislocaciones	Nb, Ti(C,N)
III	3 a 6	En forma alargada	En granos con una alta densidad de dislocaciones	V(C,N)
IV	3 a 5	Esféricos	En granos con una baja densidad de dislocaciones	V(C,N)

**Tabla 5.6. Precipitados encontrados en el acero X52T**

<b>Tipo</b>	<b>Tamaño/nm</b>	<b>Morfología</b>	<b>Localización</b>	<b>Composición</b>
I	50 a 1000	Cuboidales	Aleatorio	TiN
II	50 a 1000	Esféricos	En fronteras de grano	Ti,Al(N)
III	4 a 6	En forma alargada	En granos con y sin dislocaciones	V(C,N)
IV	3 a 5	Esféricos	En granos con una baja densidad de dislocaciones	V(C,N)

Los precipitados mas grandes observados son de forma cuboidal. Estos precipitados se identifican como del tipo I y fueron observados en ambos aceros. La Figura 5.10a da un ejemplo de una de las partículas mas pequeñas de este tipo de precipitados. Su morfología es típica de los precipitados de nitruro de titanio (TiN) (17,18) lo cual se comprueba de su analisis de EDX mostrado como inserto en la Figura 5.10a, adicionalmente, se ha reportado la presencia de TiS,  $Ti_4C_2S_2$  y Ti(C,N) (19), especialmente cuando los aceros han sido recalentados, laminados o recocidos, aunque no se muestra evidencia, es muy probable que existan este tipo de precipitados en ambos aceros, especialmente los de TiS y Ti(C,N). El Ti, entre otras cosas, se agrega al acero para atrapar el N en solución dando pauta a la formación de TiN, si existe un exceso de Ti, este puede ser capaz de ampliar el endurecimiento por precipitación de los carburos finos formados por los elementos microaleantes. Los precipitados de TiN se forman en el acero de colada antes de que este solidifique. Estas partículas son termodinámicamente estables en la austenita y la ferrita y por lo tanto no se disuelven a las temperaturas de recalentamiento o laminado en caliente por lo que son efectivos en inhibir el crecimiento de grano de la austenita. El tamaño de estos precipitados esta en el rango de 50 a 1000 nm.

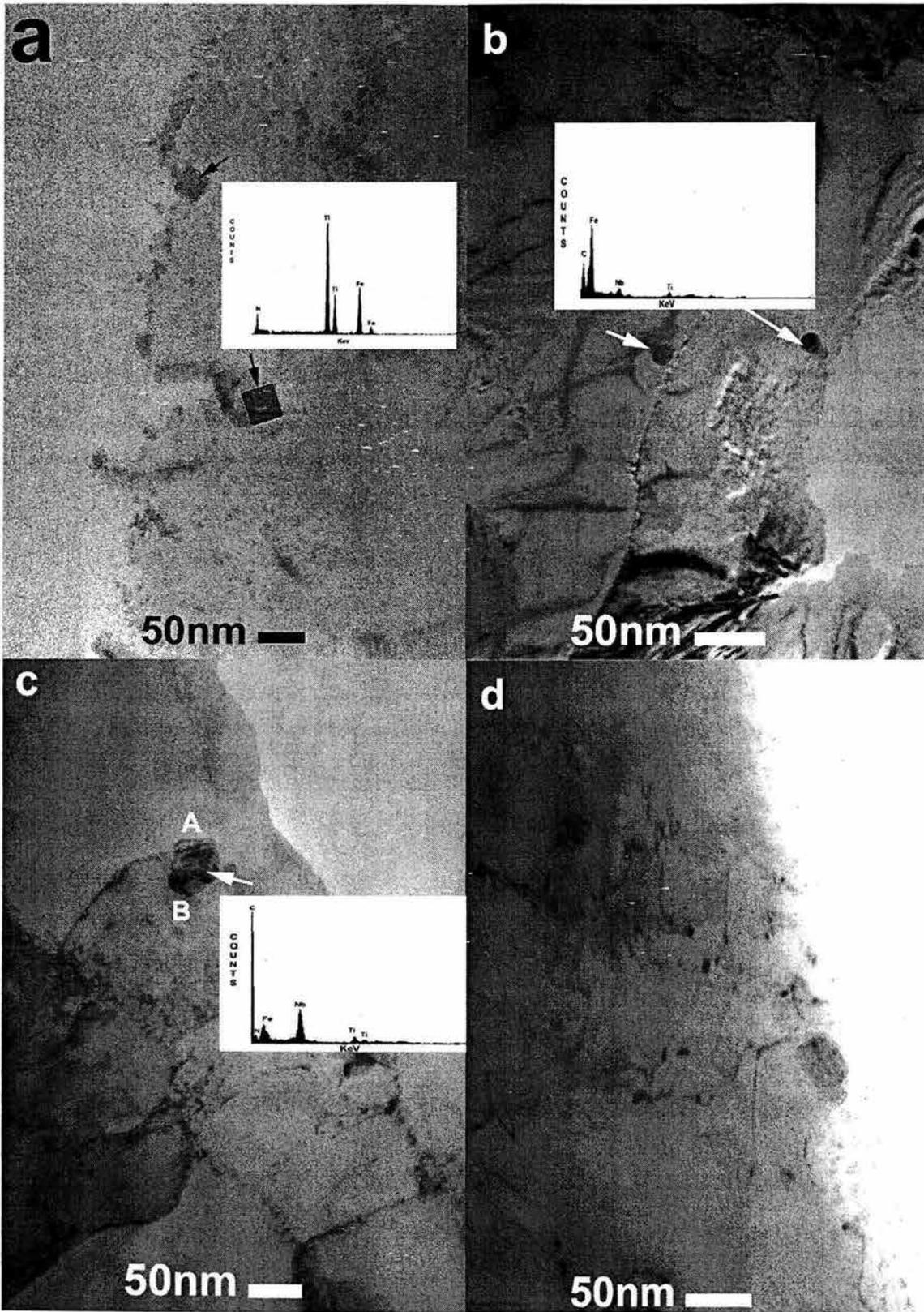


Figura 5.10. Precipitados encontrados a), b) y c) acero X52E, a) y d) acero X52T

Para el acero X52E el segundo tipo de precipitados, identificados como del tipo II (tabla 5.5), se observaron en las fronteras de grano y en sitios de alta deformación (Figura 5.10b). Su forma es más o menos esférica. Estos precipitados, con un diámetro aproximado de 10 nm, contienen niobio y titanio como lo demuestra el patrón de EDX insertado en la Figura 5.10b. La adición del Nb juega un papel crítico en el retraso de la recristalización de la austenita durante la laminación controlada (20). También fue posible observar algunos granos libres de estos precipitados. Los precipitados de NbC inducidos por deformación (parte B de la Figura 5.10c) usualmente encontrados en los aceros laminados en caliente son nucleados heterogeneamente en los precipitados de TiN pre-existentes (parte A de la Figura 5.10c) (Ref. 10 Capítulo 3). Se puede decir observando el patrón de EDX, tomado donde indica la flecha de la Figura 5.10c, que este es un precipitado complejo de Nb,Ti(C,N). Este tipo de partículas mejoran la tenacidad en la zona afectada por el calor como resultado de algún proceso de soldadura. Esto se debe a que estos carbonitruros son muy estables y pueden ser ricos en Ti, por lo que son capaces de restringir el crecimiento de la austenita en la zona afectada por el calor a altas temperaturas mejorando la tenacidad en esta zona (21, 22). Aparte de estos precipitados, se encuentran presentes una gran cantidad de precipitados finos que se lograron observar en ambos aceros, los cuales, a mayores ampliaciones, se pueden clasificar en dos tipos principales. Los precipitados más numerosos son los que tienen forma alargada (tipo III), mientras que un número menor de precipitados tienen forma esférica (tipo IV). La Figura 5.10d muestra a ambos tipos de precipitados coexistiendo en la misma región.

La forma de estos precipitados se puede ver claramente en la Figura 5.11. Estos precipitados se encontraron indistintamente en granos de ferrita con y sin dislocaciones (ver también Figura 5.10a, pequeños puntos aleatoriamente distribuidos cerca de los precipitados de TiN), en los granos con dislocaciones estos precipitados casi siempre fueron observados a lo largo de líneas de dislocaciones (Figuras 5.10c y 5.11). La naturaleza cristalográfica de estos precipitados se determinó mediante su patrón de difracción. El análisis de este

patrón fue complicado debido al gran número de puntos de difracción extraños debidos a una película de óxido en la superficie. Sin embargo, los puntos en el patrón de difracción con las direcciones señaladas por flechas se atribuyen a precipitados de VN. Los aceros microaleados con V son particularmente convenientes para endurecer de manera importante al acero por precipitación; debido a su habilidad para disolver grandes cantidades de carbonitruros de V a temperaturas relativamente bajas en el rango de la austenita debido a su mayor solubilidad con respecto a la de otros carbonitruros (Ref. 74, Capítulo 3). Esto crea condiciones para un alto poder de reacción en la región  $\alpha$  y por lo tanto crea una densa precipitación. Debido a la menor solubilidad del VN que la del VC los primeros V(C,N) que se forman son ricos en N, y solamente cuando casi se ha consumido el N el contenido de C en el carbonitruros se empieza a incrementar.

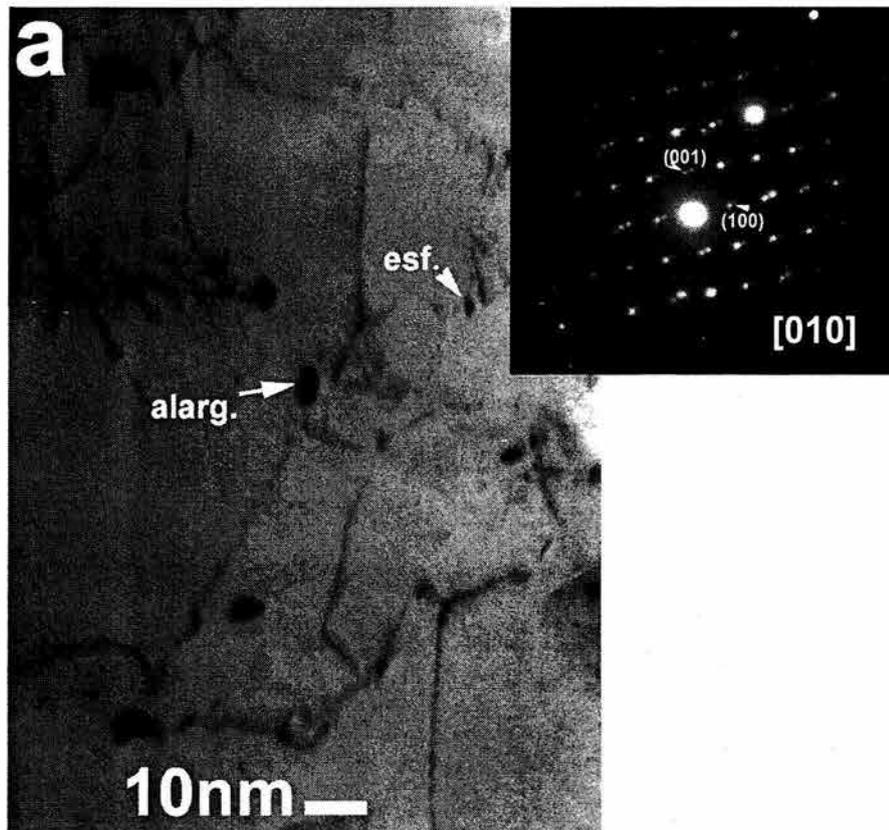


Figura 5.11. Detalle de los precipitados mostrados en la Figura 5.9d, el patrón de difracción corresponde al precipitado de forma alargada.

Para seguir obteniendo el beneficio del endurecimiento por precipitación después de este punto debe haber suficiente carbono en solución y seguir teniendo un alto potencial químico de reacción para que puedan seguir nucleando partículas de V(C,N). Esto se da cuando el contenido de carbono en la ferrita es controlado por el equilibrio de austenita-ferrita en vez del equilibrio ferrita-cementita (Refs. 75,76 Capítulo 3). La estructura cristalina observada de estos precipitados en los aceros es cúbica (ángulo entre las direcciones señaladas = 90 grados) con un parámetro de red de 0.41 nm. La orientación cristalográfica de los precipitados con respecto a la matriz es  $(100)_p // (100)_\alpha$  y  $[011]_p // [010]_\alpha$ , *i.e.*, la bien conocida relación de Baker-Nutting (23). Estas características cristalográficas básicas permanecen constantes para el acero X52T, aunque los precipitados en este acero incrementan ligeramente su tamaño. Los precipitados esféricos (tipo IV) fueron ocasionalmente encontrados en los aceros. Estos precipitados se localizan principalmente en los granos de ferrita con una baja densidad de dislocaciones.

Los precipitados del tipo II observados en el acero X52T son precipitados complejos del tipo Ti,Al(N). La Figura 5.12, de campo oscuro, muestra este tipo de precipitado, el inserto del lado derecho muestra el patrón de difracción del precipitado de TiN hexagonal con parámetro de red de  $a_0=2.973 \text{ \AA}$  y planos como se muestran en el inserto. En el mismo patrón de difracción se puede observar un anillo interno de puntos, que muestran una distancia de red de  $7.913 \text{ \AA}$  que corresponde al AlN cúbico. En la tabla 5.7 se muestran datos comparativos entre valores calculados mediante el patrón de difracción con los reportados en la literatura, con los índices de Miller obtenidos a partir de las distancias interplanares se obtuvo el ángulo formado entre los puntos difractados (90 grados, para ambos precipitados) presentan una buena correlación con el ángulo medido. Además, el patrón de difracción muestra que ambos compuestos coexisten de manera coherente. Este tipo de precipitado se ha encontrado en aceros IF calmados con aluminio con adiciones de titanio (Ref. 55 Capítulo 3), en donde se ha reportado que el AlN se encuentra atrapado dentro del TiN casi en el centro

mostrando una zona oscura. En la Figura 5.12, se muestra una zona oscura indicada por la flecha, en concordancia con lo descrito anteriormente. Adicionalmente no se encontró evidencia de la presencia de precipitados sólo de AlN.

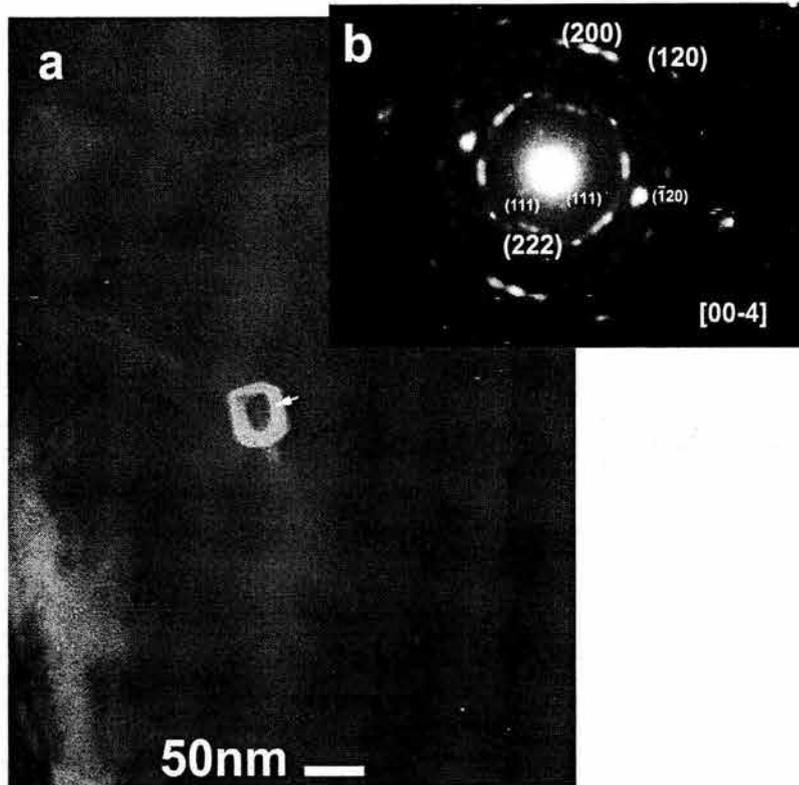


Figura 5.12. a) Precipitado de Ti,Al(N), b) Patrón de difracción.

Una posible descripción de la formación de estos precipitados se describe a continuación: los precipitados de AlN resultan de la adición de aluminio al metal líquido para desoxidar y producir el refinamiento de grano de la austenita. Por lo que estos precipitados aparentemente son los principales responsables del refinamiento de grano para el acero X52T cuando es templado y revenido. La situación se complica, por el efecto de la adición del Ti, que entra en competencia con el Al para atrapar N, formándose partículas de TiN (24). Estas partículas nuclean en las partículas de AlN pre-existentes, creciendo así, epitaxialmente (Ref. 55 Capítulo 3).

**Tabla 5.7. Distancias interplanares comparativas de los tipos de precipitados de TiN y AlN**

Distancia interplanar calculada (Å)	Distancia interplanar reportada (Å)	Indices de Miller (h,k,l)	Parámetro de red (Å)	Compuesto	Angulo medido	Angulo calculado
1.7134	1.754	102	2.973	TiN	90°	90°
1.2721	1.288	200				
0.954	0.973	210				
4.51	4.57	111	7.913	AlN	90°	90°
4.51	4.57	111				
2.29	2.28	222				

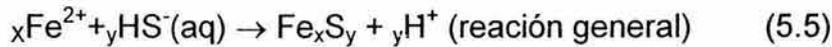
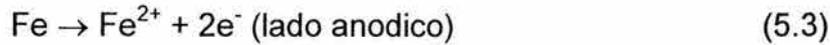
La microestructura de estos aceros es complicada con una distribución heterogénea en su densidad de dislocaciones y la presencia de precipitados de diferentes tamaños y morfologías. La diferencia en microestructuras no solo afecta la estructura final del grano sino también el comportamiento de la precipitación, ya que la nucleación de precipitados se ve fuertemente influenciada por la presencia de sitios de nucleación heterogénea.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN MEDIO-ACERO

En medios amargos, cuando el H<sub>2</sub>S entra en contacto con el agua se disocia en iones, de acuerdo a las siguientes posibles reacciones:



Entonces se produce una reacción de corrosión con el acero formando iones de hierro en sitios anódicos y la reducción de hidrógeno en sitios catódicos sobre la superficie del acero, conforme a las siguientes reacciones (25):

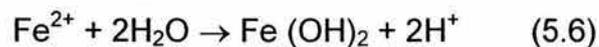


Debido a la presencia del H<sub>2</sub>S disociado en iones, la recombinación del hidrógeno atómico para producir hidrógeno molecular se ve inhibida. De esta forma la entrada del hidrógeno atómico al acero se facilita, intensificando cualquier efecto de fragilización. Las velocidades de corrosión estimadas así como los potenciales de corrosión para los dos aceros en los diferentes medios de prueba se muestran en la tabla 5.8.

**Tabla 5.8. Potenciales y velocidades de corrosión de los aceros.**

Medio		Condición de Operación	Velocidad de corrosión				Potencial de corrosión E <sub>corr</sub> (mV)	
H <sub>2</sub> S ppm	NaCl ppm		X52E		X52T		X52E	X52T
			mpy	mm/ año	mpy	mm/ año	E vs E <sub>Ag/AgCl</sub>	E vs E <sub>Ag/AgCl</sub>
Solución NACE		25 °C y 1 atm	164.055	4.167	176.338	4.479	-650.955	-645.955
1500	50,000	50 °C y 200 KPa	418.124	10.62	203.639	5.172	-660.231	-655.346
	300		89.063	2.262	104.007	2.641	-686.166	-660.201
	3		76.763	1.949	64.946	1.649	-677.672	-658.468
500	50,000		41.332	1.049	54.675	1.388	-660.063	-654.356
	300		24.129	0.612	27.455	0.697	-656.004	-650.976
	3		7.561	0.192	13.898	0.353	-658.772	-650.759
100	50,000		290.378	7.375	267.426	6.792	-640.132	-636.941
	300		114.41	2.906	89.022	2.261	-627.511	-643.481
	3		5.897	0.149	0.774	0.019	-635.896	-650.562

Las condiciones del medio dentro de una zona ocluida como lo es una grieta pueden ser diferentes al resto del medio. Por ejemplo, Pourbaix (26) para condiciones de corrosión libre, mido un pH=10 en una solución de cloruros. En la misma solución encuentro un pH que oscilaba entre 4.7 y 2.7 dentro de una picadura en un acero al carbono. Pourbaix explicó este comportamiento sobre la base de que la picadura se corroe para dar iones de  $\text{Fe}^{2+}$  los cuales se hidrolizan de acuerdo a la siguiente reacción, liberando hidrógeno:



También sugirió que las condiciones dentro de las picaduras no deben ser diferentes a aquellas dentro de las grietas. De acuerdo a estos resultados, es claro que el pH en una grieta puede ser significativamente diferente del pH en la solución fuera de esta, y que esto depende de las reacciones electroquímicas dentro de la grieta. Pero dónde y cuando existen caídas de potencial es menos claro. En algunos trabajos como en el realizado por Turnbull y Thomas (27), se predice que esta caída puede ser relativamente pequeña. Ellos, aplicando un modelo matemático indican que la caída de potencial dentro de la grieta se incrementa de acuerdo con la relación  $L^2/W$ , donde L es la longitud de la grieta y W el ancho. Por lo tanto para una grieta de 2 mm de largo y 10  $\mu\text{m}$  de ancho, la caída de potencial dentro de la grieta fue estimada a ser menos de 60 mV. Esto concuerda con la evidencia experimental, la cual sugiere que en la situación real en las grietas; cualquier caída de potencial debe ser pequeña. Ya que las reacciones electroquímicas son dependientes del potencial, y al suponer una pequeña variación de este dentro de las grietas, los resultados obtenidos experimentalmente de potencial en los diferentes medios son indicativos para dar una aproximación al comportamiento de las reacciones dentro de las grietas.

En la figura 5.13 se comparan los potenciales de corrosión obtenidos en los dos aceros en los diferentes medios y condiciones de prueba. De la grafica de la Figura 5.13 y de los datos de la tabla 5.8 se observa que los potenciales en

solución NACE bajo condiciones de temperatura y presión ambientales en los dos aceros es menos negativo, que en las condiciones a 50 C y 200 KPa. Lo anterior sugiere que el aumento de temperatura puede generar mas hidrógeno. Sin embargo es de nortarse que esta tendencia desaparece cuando se tienen concentraciones de H<sub>2</sub>S de 100 ppm.

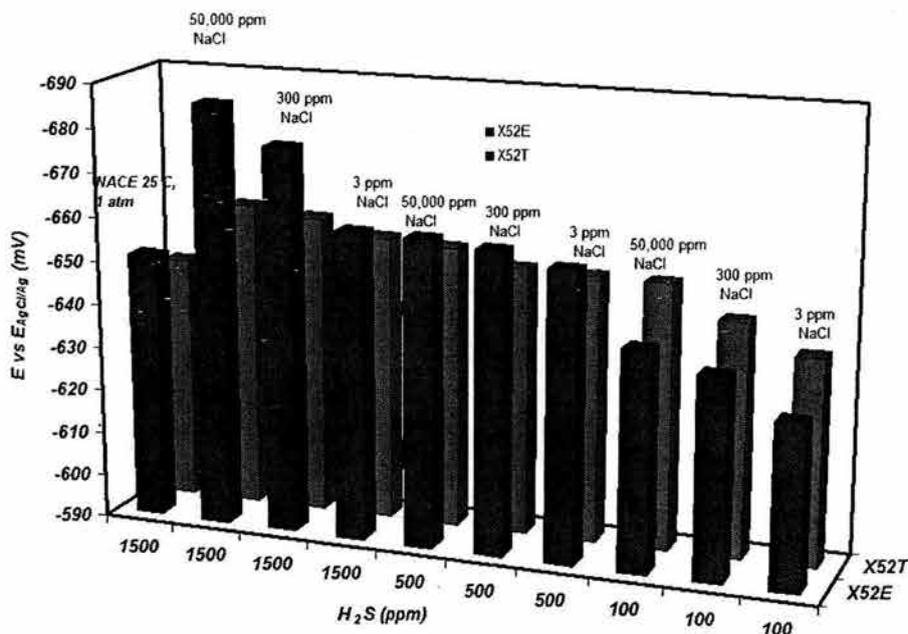


Figura 5.13. Comparación de los potenciales de corrosión de los dos aceros

Parkins establece que (28), cuando el potencial de corrosión es muy cercano a la línea de estabilidad del Fe en un diagrama de E-pH como el mostrado en la Figura 5.14 (Diagrama de Pourbaix del Fe), el papel del hidrógeno sobre el agrietamiento puede ser mayor, incluso pudiendo presentar falla por clivaje. Por lo que se espera que, en los medios para los dos aceros con potenciales mas negativos esten mas cercanos a esta línea de estabilidad y, manifiesten un mayor agrietamiento producido por el hidrógeno. En este caso los medios que contienen 100 ppm de H<sub>2</sub>S pueden ser los menos susceptibles a causar agrietamiento por hidrógeno en los dos aceros. También es de notarse que en todos los medios, con excepción de los medios con 100 ppm de H<sub>2</sub>S, el acero X52E tiene potenciales mas negativos.

Por lo que es de esperarse que se genere mas hidrógeno en este acero, y contribuya en mayor medida a su agrietamiento. La tendencia en el cambio en el potencial es clara cuando se cambia la concentración de  $H_2S$ , pero no se aprecia una tendencia del cambio en el potencial cuando, a una misma concentración de  $H_2S$  se cambia la concentración de  $NaCl$ .

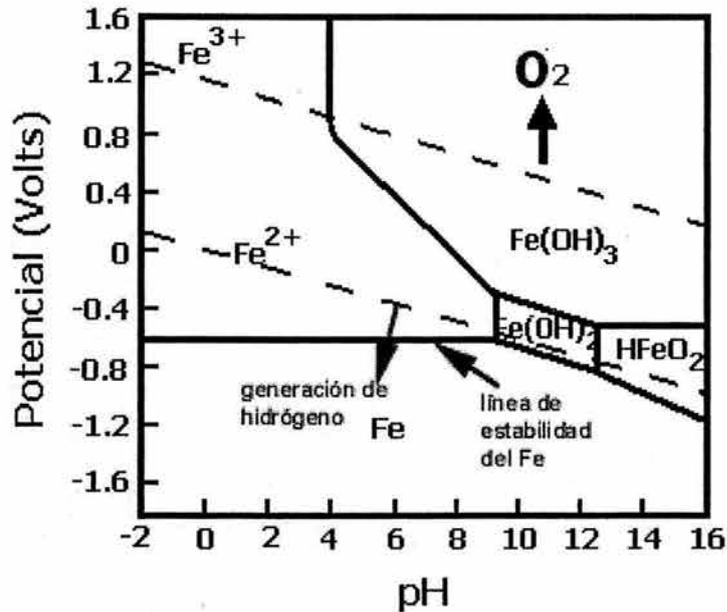


Figura 5.14. Superposición del diagrama de Pourbaix para el Fe al diagrama de equilibrio del  $H_2O$ , mostrándose la línea de estabilidad del Fe, los límites de generación de hidrógeno y generación de oxígeno.

En la Figura 5.15 se comparan las velocidades de corrosión estimadas en los dos aceros en los diferentes medios y condiciones de prueba. De la grafica de la Figura 5.15 y de los datos de la tabla 5.8 se observa de manera analoga a los potenciales de corrosión que, las velocidades de corrosión en solución NACE bajo condiciones de temperatura y presión ambientales en los dos aceros es menor, que en las condiciones a  $50^{\circ}C$  y 200 KPa. Lo anterior sugiere que el aumento de temperatura puede generar mayores velocidades de corrosión. Sin embargo conforme se baja la concentración de  $H_2S$  después de 1500 ppm esta tendencia desaparece siendo las velocidades de corrosión menores.

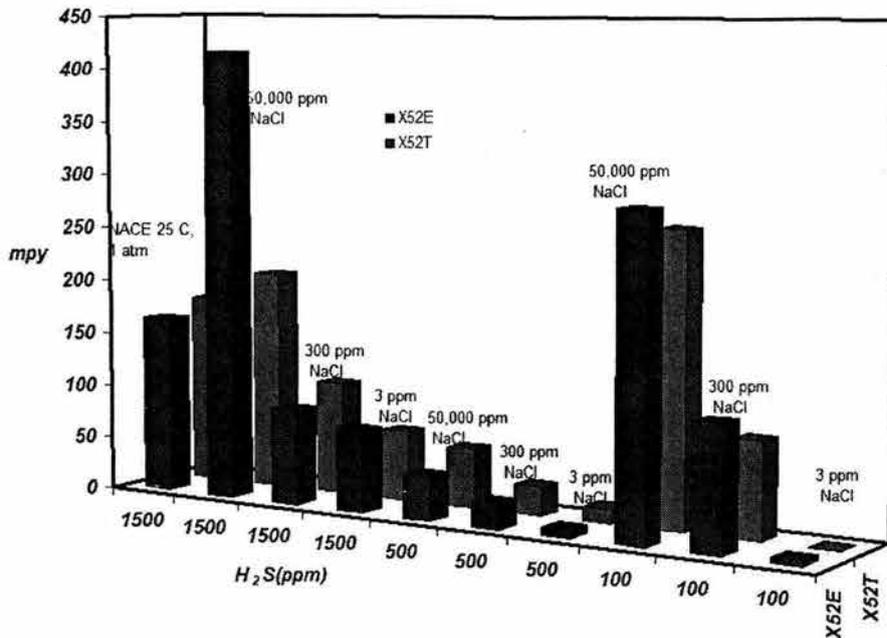


Figura 5.15. Comparación de las velocidades de corrosión de los dos aceros

Esta tendencia también se observa al decrecer los contenidos de NaCl pero, es obvio de estos datos, que el factor que determina las velocidades de corrosión es el H<sub>2</sub>S. Por otro lado, como en el cambio en el potencial de corrosión, el cambio en el comportamiento de las velocidades de corrosión es extremadamente notable cuando se tiene una concentración de 100 ppm de H<sub>2</sub>S a 50 °C y 200 KPa en los dos aceros. Parece ser que a esta concentración de H<sub>2</sub>S, los efectos del NaCl se imponen, llegando a tener velocidades de corrosión mayores incluso que en la solución NACE a temperatura y presión ambiente. Por lo que es claro que bajo estas condiciones, la concentración de NaCl dicta las velocidades de corrosión, sin embargo, es de esperarse que la generación de hidrógeno sea mucho menor, por ende, influya en mucho menor medida al agrietamiento, esperando que la grieta crezca principalmente por disolución. Lo anterior concuerda con el comportamiento de los potenciales a esta misma concentración de H<sub>2</sub>S.

En base a los resultados obtenidos se puede predecir de manera general que, aun en los medios con menos concentración de  $H_2S$ , existirá evolución de hidrógeno que puede ser transportado hacia las regiones de las puntas de grieta de los aceros, pudiendo ser esto un factor clave para su crecimiento; suponiendo la condición de pH más crítica posible dentro de las grietas (pH=3), siempre y cuando la solución este en contacto con el frente de la grieta. Por otro lado, por arriba de 100 ppm de  $H_2S$  y a una concentración fija de  $H_2S$  se observa un fuerte sinergismo entre el NaCl y el  $H_2S$ , en relación a las velocidades de corrosión. Por lo que, es de esperar que se establezca una fuerte competencia entre la disolución y la difusión de hidrógeno durante el agrietamiento de los aceros por arriba de las 100 ppm de  $H_2S$ .

Adicionalmente, bajo estos medios, la corrosión de los aceros podrían evolucionar productos de corrosión "protectores" en sus superficies. Su espesor y evolución en el tiempo depende de la interacción del medio con los aceros. Como resultado de la formación de estas productos se pueden distinguir dos etapas sobre el proceso general de corrosión (29,30). En la primera etapa hay un proceso de transferencia de carga con la posible evolución de un producto de corrosión protector, que en estos medios puede ser de sulfuros, aunado a una evolución y difusión hacia el metal de especies fragilizantes en la interfase metal-medio. La segunda etapa es un proceso de transporte de estas especies a través de estos productos "protectores". El proceso de transporte de las especies fragilizantes (estando o no la película protectora) es el que limita el proceso general de corrosión. Por ejemplo, al limitar el paso de cationes de hidrógeno a la superficie del acero mediante los productos de corrosión no podrá existir una transferencia de carga catódica para formar hidrógeno atómico y, por lo tanto cualquier proceso posterior de corrosión y fragilización se verán detenidos, a menos que estos se rompan por medios mecánicos, se caigan por falta de adherencia a la superficie del acero, o se disuelvan por efecto del medio.

## 5.3 AGRIETAMIENTO ASISTIDO POR EL MEDIO BAJO ESFUERZO.

### 5.3.1. Condiciones de Carga para las Probetas MWOL

El agrietamiento asistido por el medio puede ocurrir en toda clase de aceros, si se da la combinación adecuada, del medio, estado de esfuerzo, temperatura, etc. El uso de probetas derivadas de la mecánica de la fractura elástico-lineal para medir los efectos del esfuerzo y medios amargos (31,32), han proporcionado información valiosa sobre las susceptibilidades relativas a la propagación de grietas en aleaciones resistentes a la corrosión. El estudio de la evolución del agrietamiento con respecto al tiempo, nos lleva a inferir los mecanismos que pudieran estar presentes. Un valor límite en el factor de intensidad de esfuerzos  $K_I$ , por debajo del cual el arresto de la grieta ocurre denominado como  $K_{ISSC}$  (intensidad de esfuerzo umbral) se ha determinado para varias aleaciones, y valores relativamente bajos de  $K_{ISSC}$  son un indicativo de una microestructura susceptible a agrietarse. Los periodos de tiempo de falla dependen de la composición química del medio así como del acero, nivel de resistencia del acero, microestructura, etc., suponiendo un valor de  $K$  inicial ( $K_{inic}$ ), por arriba del nivel de la intensidad de esfuerzo umbral (estado de esfuerzo) y por debajo de la intensidad de esfuerzo crítica  $K_{Ic}$ , ya que al llegar a este valor de intensidad de esfuerzo la grieta se propagaría aún sin estar en combinación con el medio corrosivo.

Debido a la imposibilidad de realizar pruebas de tenacidad a la fractura para determinar el  $K_{Ic}$  de los aceros bajo estudio por diversas razones (principalmente por falta de equipo de prueba y medición), se optó por utilizar el siguiente criterio:

$$B = 2.5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \therefore K_{Ic} = \sigma_{ys} \sqrt{\frac{B}{2.5}} \quad (5.7)$$

en donde conociendo los valores de espesor de la probeta B y resistencia a la cedencia  $\sigma_{ys}$  para cada acero se pudo obtener un valor estimado o aparente de  $K_{Ic}$ , que fue de 28 MPa $\sqrt{m}$  para el acero X52E y de 25 MPa $\sqrt{m}$  para el acero X52T. En los primeros experimentos se decidió utilizar un porcentaje del 95% de estos valores para los dos aceros en los medios y condiciones mas agresivos (solución NACE a presión y temperatura ambiente) que pudieran iniciar y propagar las grietas para poder establecer límites de carga. Las probetas utilizadas no se preagrietaron por fatiga con el fin de establecer tiempos de incubación de grieta. Después de 30 días de prueba, monitoreando las probetas cada 12 horas y posteriormente cada 24 y 48 horas por microscopia óptica durante 14 y 30 días, no se detectó ningún inicio de grieta significativo, por lo que esto llevo a pensar en preagrietar las muestras por fatiga. De manera similar no se detectó crecimiento de grieta alguno, por lo que se pensó que el  $K_{Ic}$  aparente calculado mediante la ecuación 7 no es una aproximación suficiente del  $K_{Ic}$  real para los aceros.

En base a estos resultados preliminares se decidió encontrar un valor aparente del  $K_{Ic}$  utilizando la siguiente aproximación: Se realizaron pruebas al aire en una maquina de tensión Instron, en donde se establecieron valores arbitrarios de  $K_{Ic}$  mayores a los calculados mediante la ecuación 5.7. Se calculo el 95% de estos valores nuevos de  $K_{Ic}$  aparentes, obteniendo con este porcentaje de  $K_{Ic}$  el valor de la carga P, en toneladas, para la maquina Instrom haciendo  $K_I=95\%(K_{Ic})$  mediante la siguiente ecuación (Refs. 18, 29 Capítulo 4):

$$K_I = \frac{YP}{B\sqrt{a}} \quad (5.8)$$

se sometieron varias probetas MWOL sin preagrietar a los valores de P calculados hasta encontrar un valor límite, el criterio para encontrar este valor fue el de cargar la probeta hasta que se dejara de cumplir, la condición de deformación plana establecida por la mecánica de la fractura elastico-lineal para este tipo de probetas (ASTM E399, Ref. 29 Capítulo 4, p. 40). De esta forma se determinaron valores de

45 y 41 MPa $\sqrt{m}$  para los aceros X52E y X52T respectivamente. Posteriormente se cargaron probetas MWOL sin preagrietar al 75% de estos nuevos valores excluyendo el 50% ya que a este porcentaje nos dan valores de K muy aproximados a los valores del 95% de  $K_{Ic}$  encontrados mediante la ecuación 5.7 en donde no se encontró iniciación y crecimiento de grieta. Sin embargo, y aún a valores de intensidad de esfuerzo del 95% de 45 y 41 MPa $\sqrt{m}$  para los aceros X52E y X52T respectivamente, en probetas sin preagrietar, no se detectó ningún crecimiento de grieta significativo después de 14 días de prueba e incluso después de 30 días de prueba. Pero es de notar que bajo estas condiciones el acero X52E mostró signos de mayor susceptibilidad a agrietarse (aparición de pequeñas microgrietas enfrente de la muesca de la probeta) mientras que el acero X52T mostró achatamiento por disolución en la muesca de la probeta después de 7 días de prueba incrementándose de manera no significativa (longitud no mayor a 0.3 mm) después de 14 días, e inclusive después de 30 días de prueba. Esto claramente muestra que los dos aceros son altamente resistentes a agrietarse en medios amargos, se ha encontrado un comportamiento similar en aceros Duplex (33). Los aceros no son susceptibles a agrietarse en gran medida a sus propiedades mecánicas.

Finalmente se optó por repetir las pruebas en las condiciones antes descritas en probetas MWOL preagrietadas observándose que sólo a una intensidad de 43 MPa $\sqrt{m}$  (95% del  $K_{Ic}$  anteriormente encontrado), se percibió un crecimiento de grieta después de 24 horas de prueba en el acero X52E. Por otro lado en el acero X52T a 39 MPa $\sqrt{m}$ , que es también el valor del 95% del  $K_{Ic}$ , se percibió un crecimiento de grieta aparente como se mostrará posteriormente después de 24 horas de prueba. De lo anterior se puede establecer que para que estos aceros de mediana resistencia se agrieten bajo la acción de medios amargos tiene que existir previamente una grieta, o defecto, lo suficientemente fina y puntiaguda para sensibilizar a los aceros a los efectos del esfuerzo aplicado y el medio. Ahora, muy probablemente parte de esta sensibilización se deba a una acumulación de deformación del material en la punta de la grieta al generarse esta por fatiga, lo

cual esta cambiando las condiciones iniciales de los aceros de manera localizada, pero solo se manifiesta para la condición del nivel mas alto de intensidad del esfuerzo aplicado (43 y 39 MPa√m). Esto parece propiciar las condiciones adecuadas para causar fragilización en el acero X52E. Sin embargo, el acero X52T por su mayor capacidad para deformarse (tiene mucho mayor elongación que el acero X52E como puede observarse en la tabla 5.2), puede tender a endurecerse por deformación en mucho menor medida que el acero X52E; por ende es menos susceptible a fragilizarse por efecto de la intensidad del esfuerzo aplicado y el medio. Sin embargo el acero X52T muestra una mayor tendencia a presentar bulbos de disolución (ver Figura 5.18b), debido a su microestructura.

Los tiempos de duración de las pruebas se establecieron tomando como base lo que establece la norma NACE TM0177; un tiempo de 14 días es suficiente para detectar aceros de mediana resistencia muy susceptibles al SSC y de 30 días para aceros de mayor resistencia. Sin embargo, debe hacerse notar que posiblemente a tiempos mayores de prueba, que pueden ser del orden de meses, inclusive años, estos aceros puedan ser propensos a agrietarse sin el efecto de una grieta inducida por fatiga, debido a que a estos tiempos el medio puede ser capaz de generar y difundir constantemente hidrógeno, hacia zonas de alta concentración de esfuerzo y fragilizar los aceros lo suficiente como para iniciar y crecer grietas. Las condiciones de intensidad del esfuerzo inicial  $K_{inicial}$ , fue de 43 MPa√m para el acero X52E y 39 MPa√m para el acero X52T en todos los medios y condiciones de prueba por las razones anteriormente descritas. El COD fue de 0.359 y 0.354 mm para los aceros X52E y X52T respectivamente.

### **5.3.2. Agrietamiento a Temperatura y Presión Ambiente**

La Figura 5.16 muestra las grietas obtenidas a lo largo de la dirección de laminación de los aceros en solución NACE bajo temperatura y presión ambiente, el acero X52E (Figura 5.16a) muestra un mayor crecimiento de grieta. Mientras tanto el acero X52T muestra un crecimiento de grieta aparentemente irregular

(discontinuo) (Figura 5.16b). El monitoreo de estas grietas por medios ópticos a un aumento de 100X, demuestra que la grieta del acero X52E se arresta después de 6 días (144 hrs) de prueba, y para el acero X52T después de 7 días (168 hrs) como se muestra en la gráfica de la Figura 5.17

Al analizar las zonas de la punta de la grieta ilustradas en la Figura 5.18, las diferencias en la microestructura de los aceros inducen diferentes mecanismos de agrietamiento. En la Figura 5.18a el acero X52E no muestra zonas apreciables de disolución. En vez de esto, un microagrietamiento significativo aparece enfrente de la grieta (zona indicada por la flecha en la Figura 5.16a). Por otro lado, el acero X52T (Figura 5.18b) muestra bulbos de disolución aproximadamente a 45 grados en frente del avance de la grieta y se ve claramente que están presentes productos de corrosión dentro de la punta de la grieta.

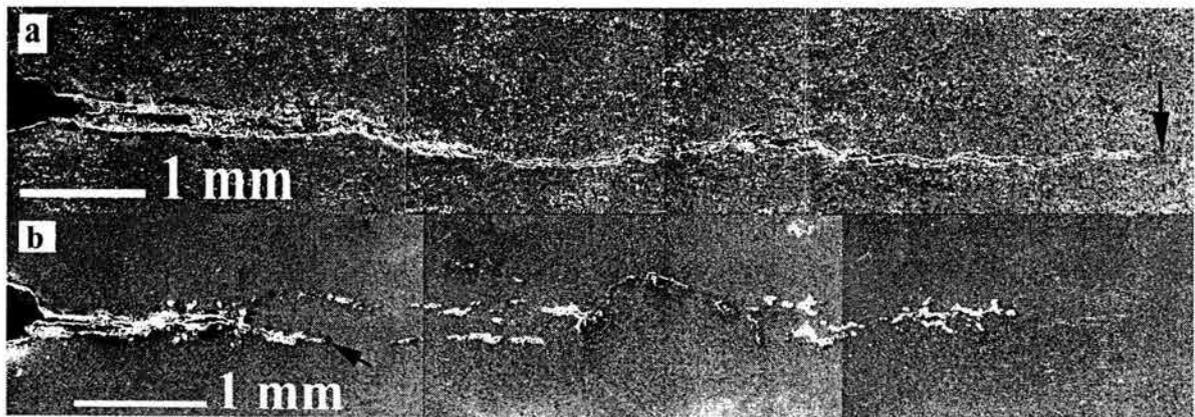


Figura 5.16. Longitudes de grieta en solución NACE a temperatura y presión ambiente, a) acero X52E y b) acero X52T

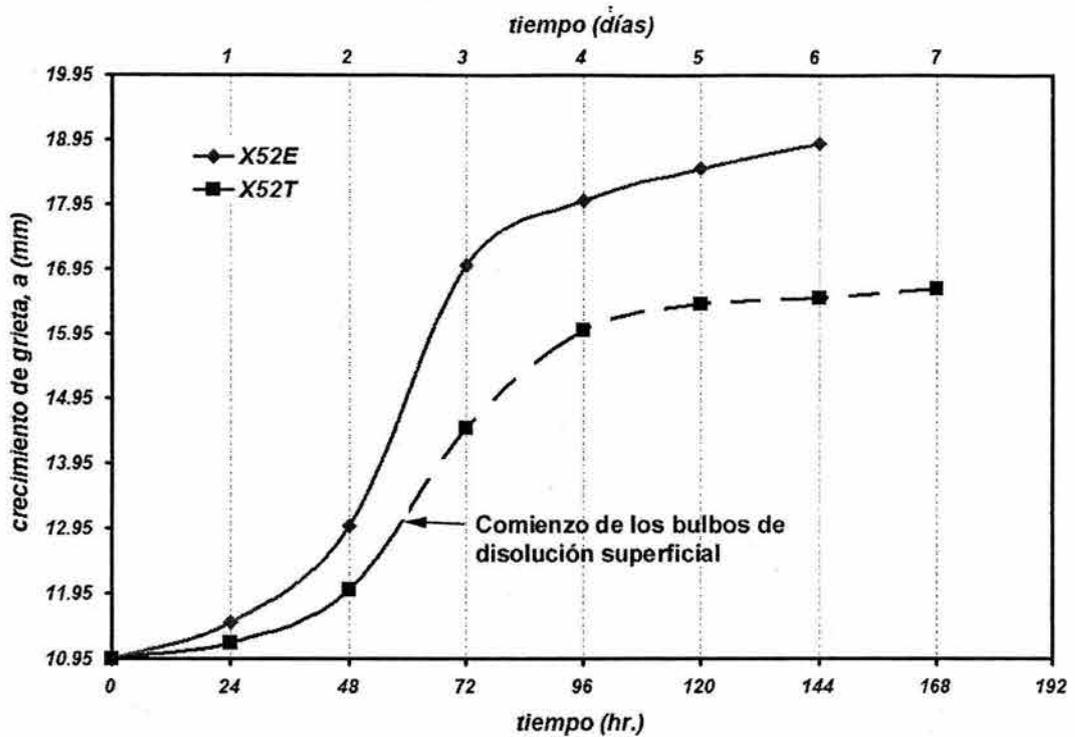


Figura 5.17. Relación de crecimiento de grieta con respecto al tiempo para los aceros en solución NACE a temperatura y presión ambiente

La reacción de corrosión básica que tiene lugar entre el acero y el medio propicia la formación de hidrógeno atómico. Aunque, la disolución exhibida en la punta de la grieta en el acero X52E es poca en comparación con la disolución observada en la superficie de fractura expuesta a la solución (ver Figura 5.22), genera suficiente hidrógeno atómico como para que, una fracción de este se absorba y se atrape en la zona plástica enfrente de la punta de la grieta del acero generando microgrietas discontinuas, las cuales posteriormente se unen al frente de la grieta, siguiendo una trayectoria transgranular. La Figura 5.19 muestra esta trayectoria en mayor detalle. En la Figura 5.19b se puede observar que el crecimiento de la grieta se da por la unión de microgrietas o cavidades, estas pueden generarse en fronteras de grano, precipitados e inclusiones presentes en la microestructura (sección 5.1.3), siendo los precipitados los que tienen mayor afinidad por el hidrógeno.

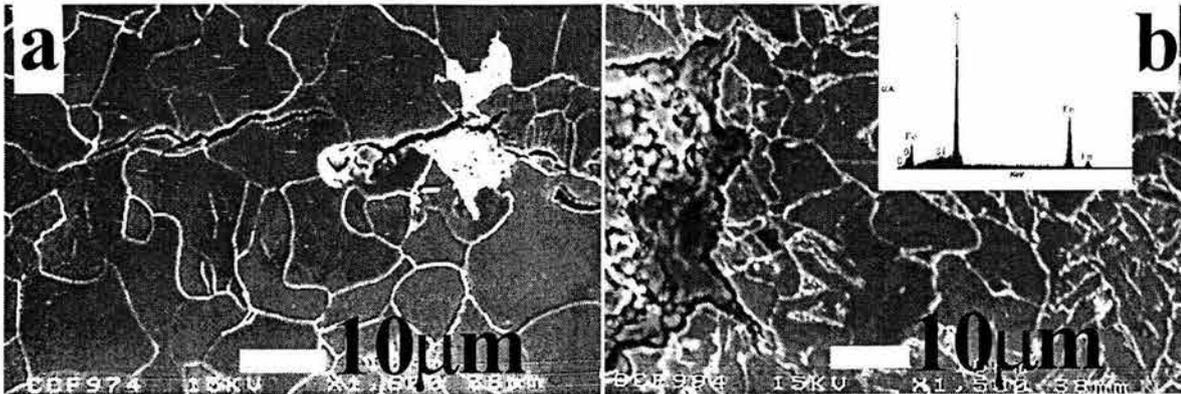
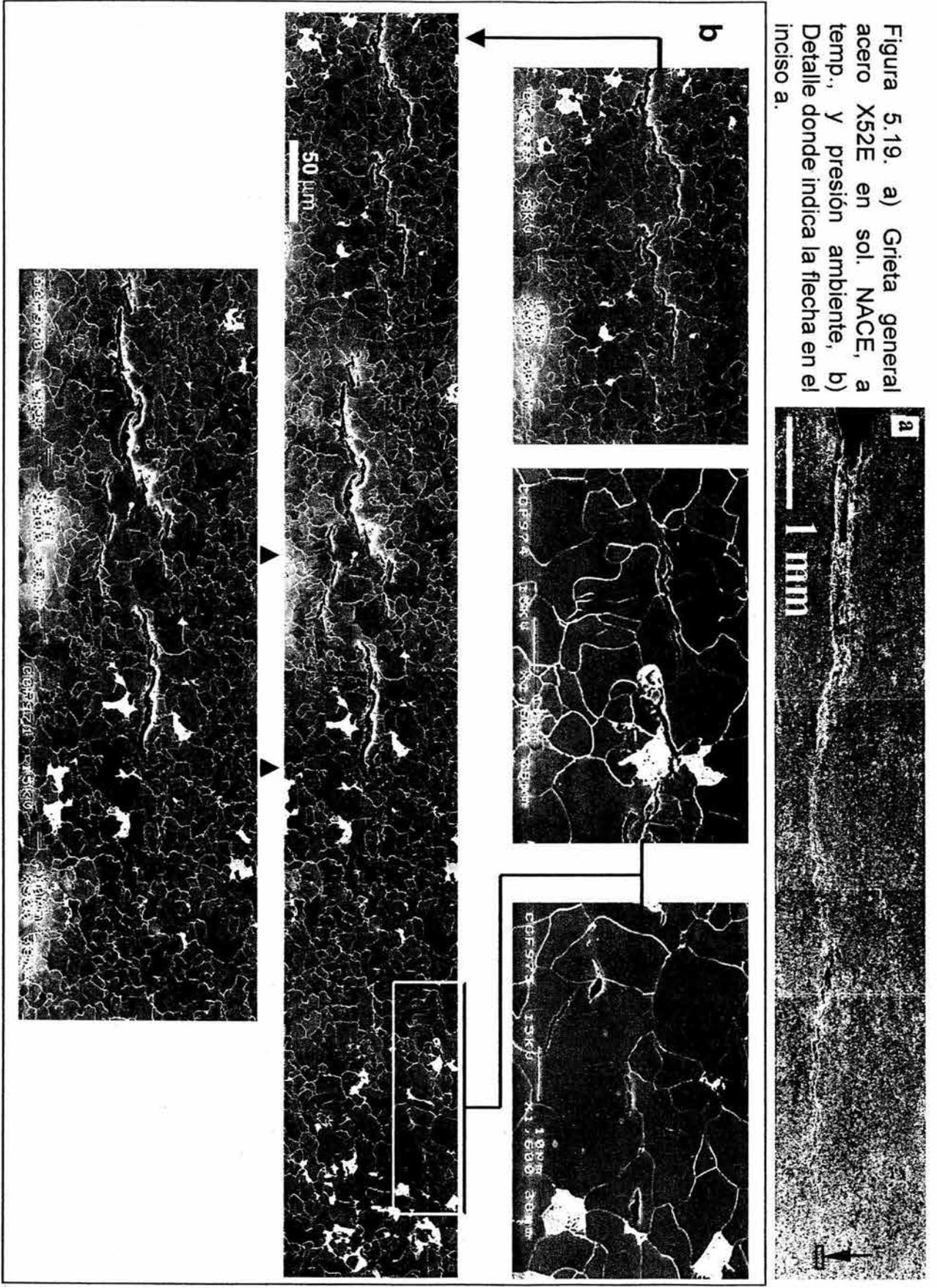


Figura 5.18. Puntas de grieta de los aceros en solución NACE a temperatura y presión ambiente, a) acero X52E y b) acero X52T

Ford (34), asoció esta forma de crecimiento de grieta, con la fragilización por hidrógeno, mientras que Greer (35) relacionó un patrón de agrietamiento similar con la generación de microgrietas en la región de deformación plástica de la punta de la grieta. Posteriormente Bernstein y Dollar (36), determinaron que el hidrógeno puede interactuar con defectos en la punta de la grieta tales como: dislocaciones, fronteras de grano, precipitados, etc., induciendo agrietamiento por plasticidad localizada. Bhattacharjee y Knott (37), proponen un mecanismo en donde el apilamiento de dislocaciones en partículas de carburos, favorecen la nucleación de cavidades. Este mecanismo puede ser utilizado en adición a la precipitación del hidrógeno, para explicar la presencia de microgrietas enfrente del avance de la grieta. Adicionalmente una acumulación de hidrógeno en los alrededores de precipitados e inclusiones, puede incrementar localmente la presión hidrostática que sumada al esfuerzo aplicado puede producir el agrietamiento del acero (38, 39).

El crecimiento en zigzag (cambios de dirección) de la grieta que se observa en la figura 5.16a, que se hace más evidente a partir de la mitad del avance de la grieta, se relaciona a la aparición de colonias de perlita en su trayectoria. Aparentemente, conforme el valor de intensidad del esfuerzo  $K$  disminuye la grieta se propaga por las fases mecánicamente más débiles. Se observa que las grietas corren

Figura 5.19. a) Grieta general  
acero X52E en sol. NACE, a  
temp., y presión ambiente, b)  
Detalle donde indica la flecha en el  
inciso a.



preferentemente de forma transgranular, a través de la fase ferrítica (Figuras 5.19b, 5.20c y d) de tal forma que cuando la punta de la grieta alcanza una fase de perlita, esta cambia su dirección hacia una región de menor resistencia. Por lo tanto, cuando la intensidad del esfuerzo decrece, y la grieta tiene que cruzar colonias de perlita, las mayores propiedades mecánicas en conjunto de esta producen una desviación en su propagación. Sin embargo, cuando la punta de la grieta no encuentra una densidad basta de perlita puede atravesarla, como se muestra en la figura 5.20a y b. Este comportamiento también ha sido reportado en aleaciones base níquel y en aceros microaleados con similar microestructura pero con un mayor nivel de resistencia (API X-80) (40,41,42).

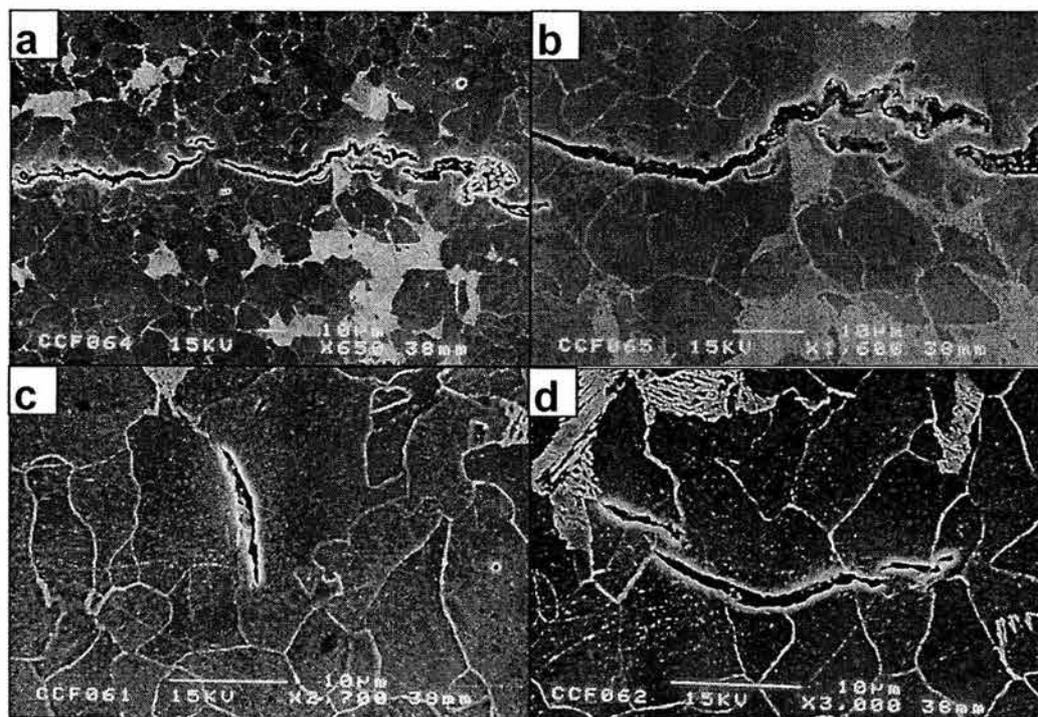


Figura 5.20. Detalles de agrietamiento en el acero X52E, a) y b) grietas interaccionando con zonas perlíticas, c)-d) grietas interaccionando con la matriz

La microestructura bandeada del acero X52E es mas susceptible a los efectos del hidrógeno, como se ha mencionado anteriormente debido a la aparición de microgrietas en frente de la punta de la grieta. Este comportamiento también

puede estar relacionado a la presencia de precipitados que contienen Nb y Ti, los cuales se localizan preferencialmente en fronteras de grano (ver sección 5.1.3).

El Nb y el Ti son formadores de hidruros por lo que pueden ser fracturados de una manera frágil si se encuentran dentro de la zona plástica de la punta de la grieta induciendo la formación de microgrietas (Figura 5.21). Westlake, (43) describe este mecanismo proponiendo que la aplicación de un esfuerzo de tensión decrece el potencial químico del hidrógeno en solución en zonas de alta concentración de esfuerzo, como en una punta de grieta o en un apilamiento de dislocaciones, resultando en un flujo de hidrógeno a esta región. La concentración del hidrógeno se incrementa hasta cierto límite dado por la ecuación:

$$C = C_0 \exp \frac{\sigma^s V_H}{RT} \quad (5.9)$$

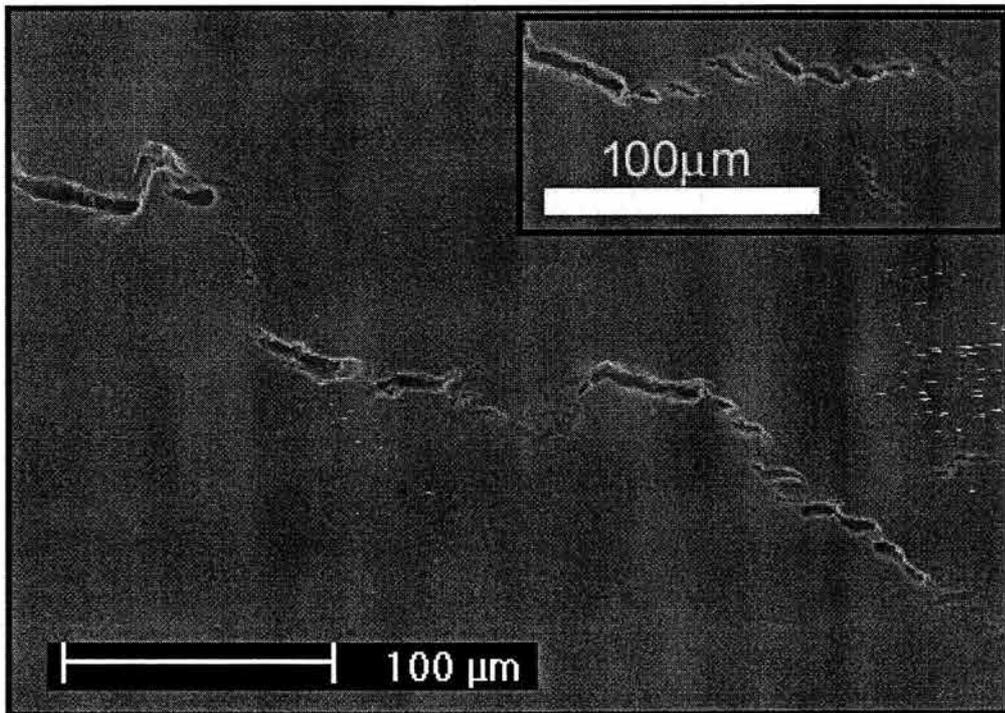


Figura 5.21. Punta de grieta encontrada bajo la solución NACE a temperatura y presión ambiente, mostrando posiblemente un mecanismo de crecimiento de grieta asociado a la formación de hidruros.

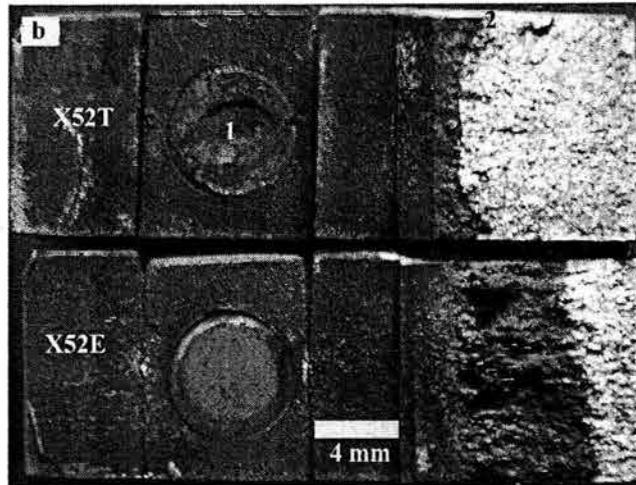
En donde  $\sigma^s$  es el esfuerzo esférico ( $\sigma^s = 1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ )  $V_H$  es el volumen molal parcial de hidrógeno en solución. Una vez que el hidrógeno alcanza su concentración límite el efecto del esfuerzo sobre el potencial químico del hidrógeno se remueve. Sin embargo, el esfuerzo también decrece el valor de la energía libre para la formación del hidruro, y sólo cuando el  $\Delta G = 0$  la precipitación del hidruro ocurre. La cinética de este proceso está controlada por el flujo de hidrógeno hacia la punta de la grieta. Una vez que se forma el hidruro dentro de la zona plástica este se rompe por clivaje por la acción del esfuerzo; la grieta se propaga hasta la interfase hidruro matriz, achatándose en este punto por deformación en la matriz dúctil. Este proceso se repite, mediante la formación inducida por el esfuerzo de hidruros y el rompimiento de estos por clivaje, creando un patrón de crecimiento de grieta como el que se muestra en la Figura 5.21. Más aún este acero está muy por debajo del nivel de dureza especificado por la norma NACE MR0175 requerido para el comportamiento confiable de aceros en medios amargos. Por lo que no es arriesgado mencionar que posiblemente este microgrietamiento también pueda estar relacionado a otro mecanismo, como el de plasticidad inducida por hidrógeno (44). Sin embargo se necesita más evidencia para poder asegurar que este mecanismo está presente.

En relación al acero X52T, la forma de la punta de la grieta parece indicar que el crecimiento de grieta se da por disolución y rompimiento de productos de corrosión. De acuerdo a esto, el crecimiento de la grieta ocurre en ciclos mediante una disolución extremadamente localizada combinada con el rompimiento de una película o productos de corrosión por efecto de la intensidad del esfuerzo aplicado (45). Un patrón de EDX tomado dentro de los bulbos de disolución (inserto en la Figura 5.16b), indica que se forman productos de corrosión de Fe(O,S) dentro de la grieta, y estos pueden romperse como resultado de la intensidad del esfuerzo aplicado. La microestructura encontrada en el frente de la grieta de este acero como se ha mencionado antes es ferrita acicular, con carburos principalmente, segregados en los límites de grano. La distancia entre la ferrita y estos carburos es considerablemente menor que la distancia de la perlita y la ferrita poligonal del

acero X52E. Por lo que en conjunto con el medio amargo tiende en mayor medida a crear microceldas las cuales propician una trayectoria de grieta por disolución. En adición, el tratamiento de revenido lleva a una distribución mas uniforme de sus precipitados, principalmente carbonitruros de V y Ti, y a un relajamiento de las dislocaciones (ver sección 5.1.3). Permitiendo que la captura del hidrógeno se distribuya de manera uniforme, impidiendo la concentración de este, sobre todo, en regiones de la punta de grieta reduciendo sus efectos. Esta distribución uniforme de precipitados y, por ende mejor distribución del hidrógeno, ha sido reconocida en aceros al Cr-Mo microaleados con V en la condición de Templado y revenido (46).

La Figura 5.17 muestra el crecimiento de grieta de los aceros en función del tiempo de prueba, se puede observar que el acero X52T muestra una menor longitud de crecimiento de grieta (incluyendo la línea punteada) que para el acero X52E. Sin embargo si se considera que la línea discontinua en la Figura 5.17 corresponde a bulbos de disolución a lo largo de la carga axial, indicando el comportamiento observado en la superficie (la longitud de la grieta del acero X52T medida sobre la muestra fracturada (Figura 5.22) es de 13.15 mm medido entre los puntos 1 y 2, el punto 2 corresponde en la Figura 5.16 al punto indicado por la flecha). La velocidad de crecimiento de grieta medida a partir de este punto, para el acero X52T en solución NACE a temperatura y presión ambiente es mayor que la del acero X52E. Esto parece no concordar con lo que ha sido reportado en la literatura en relación a mayores velocidades de crecimiento de grieta cuando se ve involucrado el hidrógeno (47), como es evidente para el acero X52E. Sin embargo aunque la evidencia en el crecimiento de grieta para el acero X52T indica un mecanismo predominantemente de disolución, no se puede descartar a priori, que este presente también un mecanismo de crecimiento de grieta debido al hidrógeno. Las fracturas obtenidas de los dos aceros se muestran en la Figura 5.22 en las cuales se observan dos trayectorias de grieta diferentes, una curvada para el acero X52T siendo esta morfología relacionada a una fractura dúctil, para el acero X52E la trayectoria es casi plana, siendo esta morfología relacionada a un

comportamiento frágil. Esto concuerda con los modos de agrietamiento presentados por los aceros mciroaleados.



5.22. Superficies de fractura de los aceros sometidos a la solución NACE a presión y temperatura ambiente.

Cuando se encuentra presente el hidrógeno, la falla de manera localizada en la ausencia de esfuerzos mecánicos externos puede ocurrir. Este efecto se conoce como agrietamiento inducido por hidrógeno. Las figuras 5.23 y 5.24 muestran fallas de este tipo encontradas en los costados de la línea de crecimiento de las grietas en ambos aceros donde el efecto del esfuerzo puede considerarse nulo, el agrietamiento inducido por hidrógeno observado es completamente intergranular. Este fenómeno es típicamente un efecto de presión inducida por el atrapamiento de hidrógeno. En una aleación de hierro-cromo (48), se reportó que trampas con menor energía de atrapamiento de hidrogeno que las reportadas para sus precipitados generaron una propagación de grieta intergranular. Este agrietamiento depende de la microestructura debido a altas deformaciones plásticas localizadas que resultan de gradientes de concentración de hidrógeno. De esta manera el hidrógeno se puede acumular en dislocaciones, carburos y fronteras de grano. Cuando esta acumulación es suficiente, en conjunto con un endurecimiento local debido al hidrógeno, una grieta puede iniciarse y propagarse.

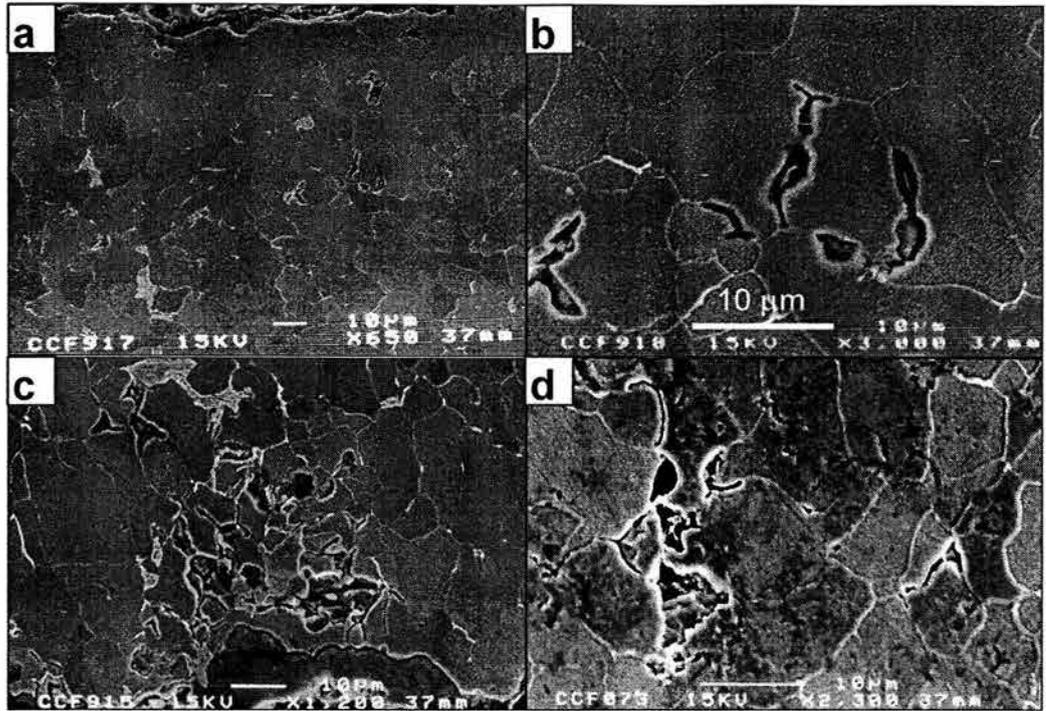


Figura 5.23. Decohesión intergranular de los granos de la ferrita en el acero X52E,

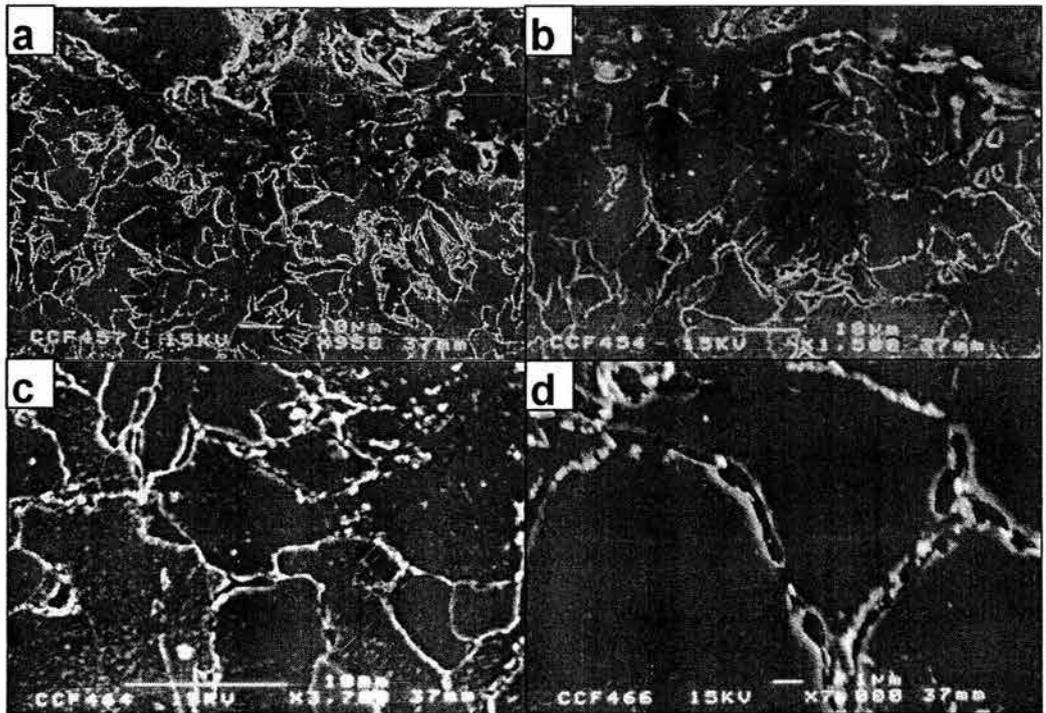


Figura 5.24. Decohesión intergranular de los granos de la ferrita acicular en el acero X52T

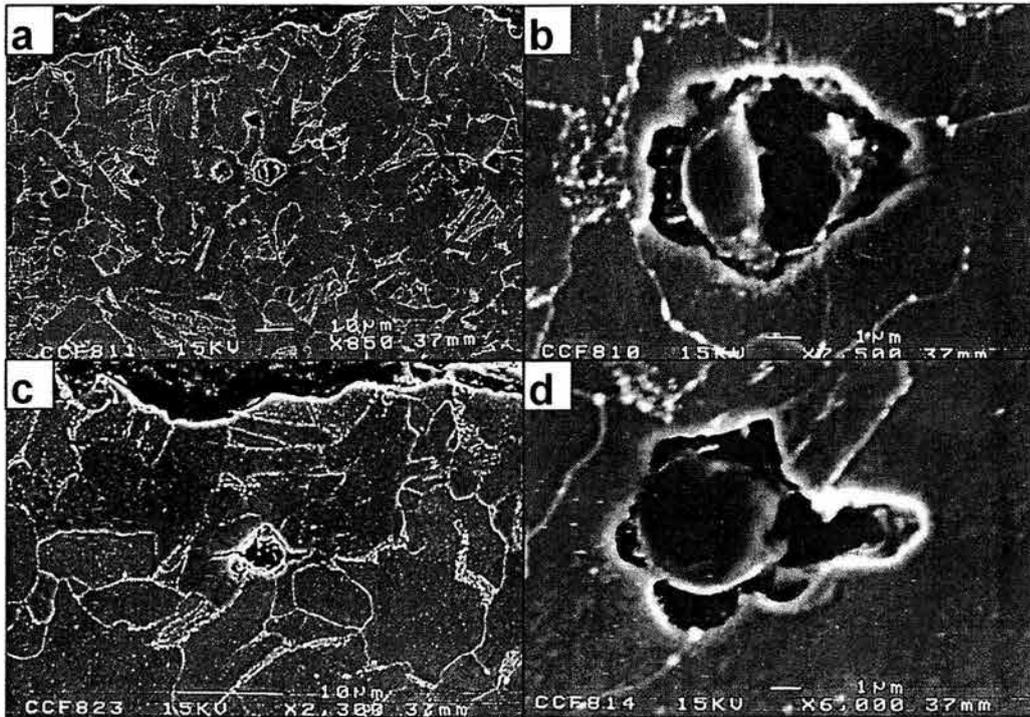


Figura 5.25. Participación de las inclusiones como un efecto alterno al agrietamiento en el acero X52T, a)-b) inclusión rodeada por picaduras, c) y d) inclusiones con generación de grieta situadas al costado de la grieta.

En la Figura 5.25 se muestra la nucleación de grietas en inclusiones. Como se ha mencionado anteriormente las heterogeneidades microestructurales son sitios potenciales para capturar hidrógeno. Cuando el hidrógeno tiende a acumularse en partículas de segunda fase promueve la iniciación de microcavidades al debilitar la interface partícula/matriz, o ya sea que estas partículas se fragilizan por efecto del hidrógeno y se partan, (Figura 5.25a y b) (6). La Figura 5.25c y d presenta grietas generadas en inclusiones esféricas de diferentes tamaños, observándose que la propagación es preferentemente transgranular y paralela a la grieta principal. El análisis por energía de rayos X dispersados (EDX) indicó que este tipo de partículas están compuestas de Al-Ca-Mg-O (ver sección 5.1.2). Ciszewski et al (49) sugiere que estas grietas son generadas por la precipitación de hidrógeno molecular alrededor de este tipo de inclusiones, generando una elevada presión hidrostática que produce el debilitamiento de la interfase entre la inclusión y la matriz. A pesar de la limpieza y la no presencia de inclusiones alargadas en los

aceros, se ve que estas son capaces de nuclear grietas. Sin embargo, la aparición de grietas en inclusiones, se observó muy raramente sólo en el medio y condiciones mas agresivas, aunque estas grietas en las inclusiones se presentaran de manera más frecuente, no se espera que sean un factor importante para agrietar significativamente estos aceros debido a que se presentan muy uniformemente distribuidas y representan una densidad en los dos aceros casi despreciable.

### **5.3.3 Agrietamiento Bajo Condiciones de Operación Simuladas Encontradas en Campo**

Hasta este momento se ha descrito el agrietamiento de los dos aceros bajo las condiciones del medio mas severas, observándose que el acero X52E es mucho mas susceptible a la propagación de la grieta. Las diferencias en la microestructura sobre las diferentes condiciones de prueba muestran diferentes patrones de agrietamiento siendo mas marcado para el acero X52E. La Figura 5.26 ilustra las grietas en las diferentes soluciones de prueba de los aceros a 50 °C y 200 kPa. La forma de las puntas de las grietas mostradas en las figuras 5.27 y 5.28 parecen indicar que el mecanismo principal para su crecimiento es el de disolución. Para el acero X52E esta forma de agrietarse contrasta mucho con la observada en solución NACE a temperatura y presión ambiente. Así el mecanismo de crecimiento de grieta presente bajo estas condiciones parece ser el mismo que para el acero X52T en la solución NACE a temperatura y presión ambiente. Todas las grietas observadas muestran bulbos de disolución en sus puntas de grieta.

El efecto del hidrógeno parece ser removido, sin embargo no se puede descartar, ya que muy posiblemente actúe aunque la disolución sobre todo en el acero X52E esconda o se superponga a sus efectos. Por lo tanto, es de esperarse que una fracción del hidrógeno atómico generado se difunda hacia las regiones de la punta de la grieta quedando atrapado en defectos de la red y dislocaciones. El poco efecto del hidrógeno exhibido en los dos aceros a 50°C y 200 kPa en todas las

soluciones de prueba como se vera mas adelante puede ser relacionado al aumento de la velocidad de permeabilidad de hidrógeno cuando se incrementa la temperatura. Por lo que se puede establecer que bajo estas condiciones la resistencia al agrietamiento en medios amargos se incrementa conforme se incrementa la temperatura.

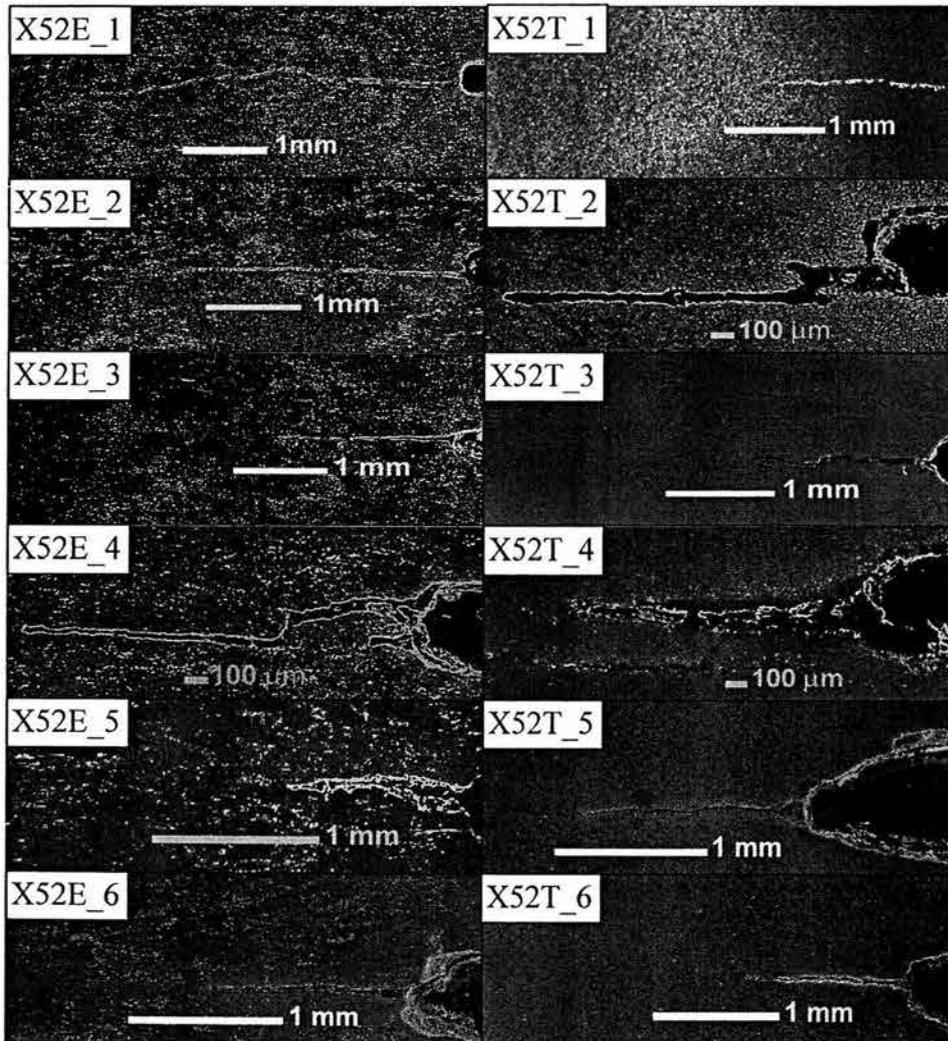
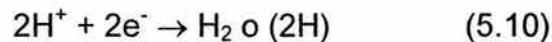


Figura 5.26. Grietas observadas en los aceros X52E y X52T a 50 °C y 200 KPa: 1) 1500 ppm H<sub>2</sub>S-50,000 ppm de NaCl, 2) 1500 ppm H<sub>2</sub>S-300 ppm de NaCl, 3) 1500 ppm H<sub>2</sub>S-3 ppm de NaCl, 4) 500 ppm H<sub>2</sub>S-50,000 ppm de NaCl, 5) 500 ppm H<sub>2</sub>S-300 ppm de NaCl, 6) 500 ppm H<sub>2</sub>S-3 ppm de NaCl

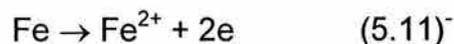
En adición, los medios amargos promueven el agrietamiento a mayores temperaturas en muchas aleaciones mediante un mecanismo de disolución. Hudgins et al (50) encontraron una marcada reducción en la susceptibilidad al agrietamiento en la región de temperatura entre 24 y 65 °C. Dvoracek mostró que un aumento en la temperatura de 75 a 300 °F eleva al doble el esfuerzo crítico necesario para el agrietamiento (51).

Atendiendo a lo anterior el mecanismo de crecimiento de grieta se puede describir como sigue: La única reacción catódica es la reducción de  $H^+$  a H, el cual puede formar  $H_2$  o disolverse en el metal como H atómico como se vió en la sección 5.2:



La adsorción del  $H_2S$  en la superficie promueve la absorción de H. La velocidad de la reacción catódica no solo depende del potencial electroquímico (E), temperatura, y pH, sino también en la concentración de ácidos débiles que donan  $H^+$ , tales como el mismo  $H_2S$  y el ácido acético (HAc.).

El hidrógeno atómico que se forma por el proceso de corrosión a parte de que no se atrapa fácilmente en la zona de la punta de grieta, al formarse a mayor velocidad una película de productos de corrosión en la superficie esta puede actuar como barrera para este hidrógeno hasta que esta se rompa y se reinicie el proceso de corrosión en la nueva superficie expuesta. La reacción anódica viene del elemento aleante principal, disolución del Fe:



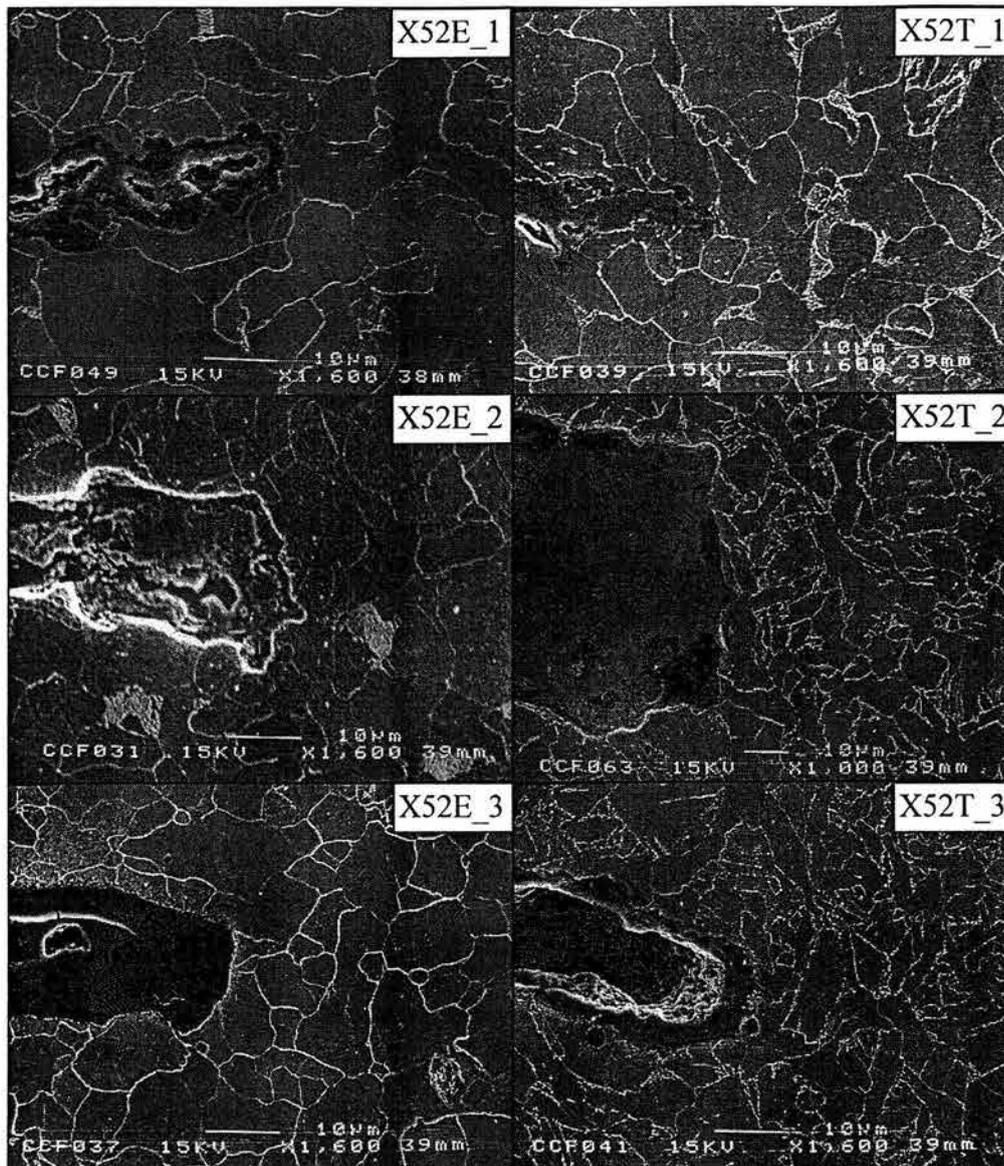


Figura 5.27. Puntas de grieta aceros X52E y X52T a 50 °C y 200 KPa, en los siguientes medios: 1) 1500 ppm H<sub>2</sub>S-50,000 ppm de NaCl, 2) 1500 ppm H<sub>2</sub>S-300 ppm de NaCl, 3) 1500 ppm H<sub>2</sub>S-3 ppm de NaCl

Siendo el producto de corrosión sulfuro de hierro (FeS), en donde este se refiere a una de las muchas formas cristalinas del FeS, con la forma de FeS<sub>x</sub>, con x = 1 a 2. Dependiendo de la forma cristalina del FeS, este, se puede precipitar en la solución, o formar una película amorfa en la superficie del metal dependiendo de la composición de la solución, temperatura y tiempo de exposición. Más aún, en estas soluciones, la absorción de H acompaña a la corrosión general. Se forma un

producto de corrosión poroso sobre la superficie del metal. Tales productos pueden no proteger al metal del hidrógeno. Sin embargo el efecto de aceleración de la velocidad de corrosión debido a un incremento en la temperatura, pueden formar productos de corrosión mas protectores de sulfuros.

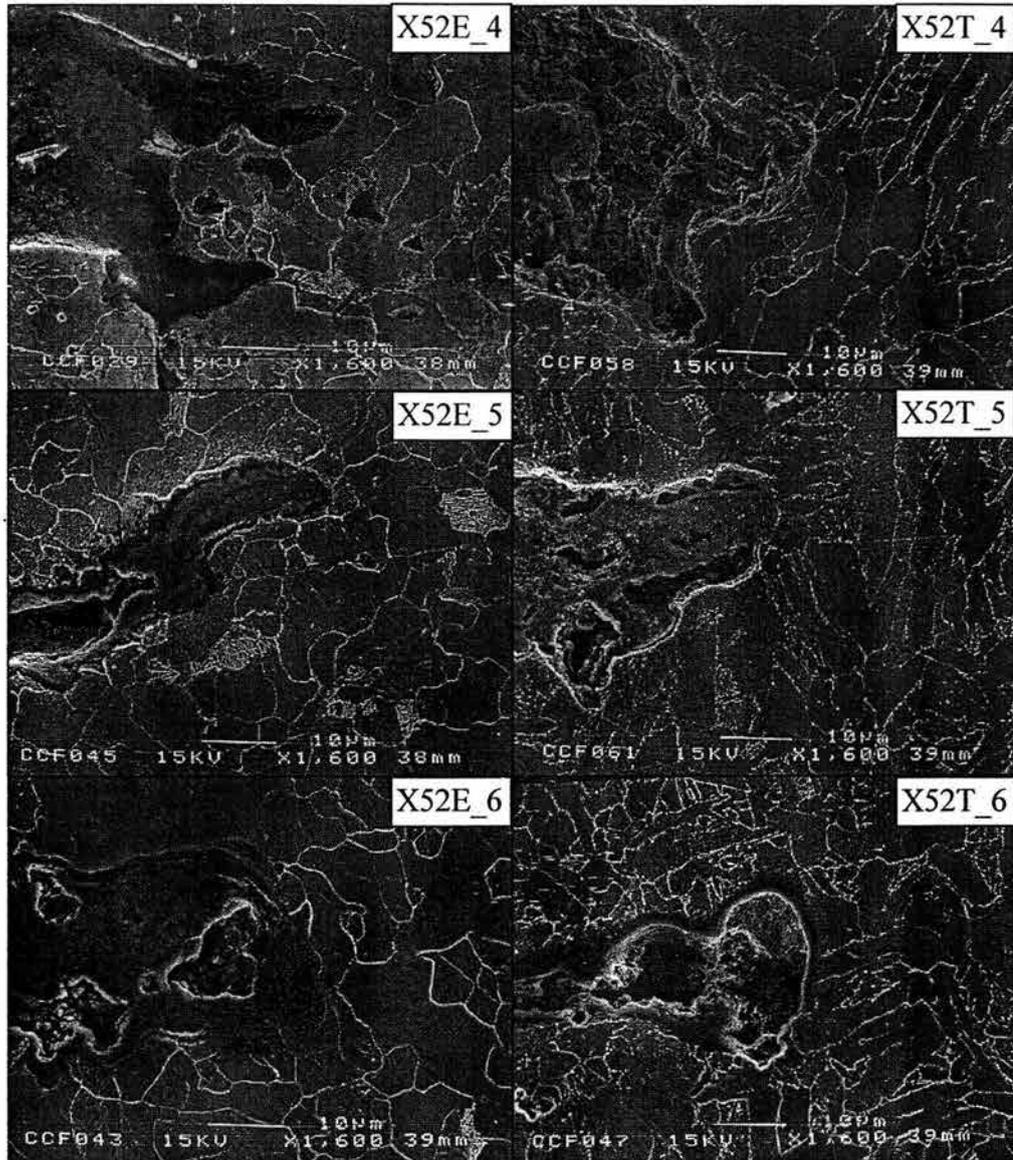


Figura 5.28. Puntas de grieta aceros X52E y X52T a 50 °C y 200 KPa, en los siguientes medios: 4) 500 ppm H<sub>2</sub>S-50,000 ppm de NaCl, 5) 500 ppm H<sub>2</sub>S-300 ppm de NaCl, 6) 500 ppm H<sub>2</sub>S-3 ppm de NaCl

Por lo tanto, los efectos del hidrógeno pueden verse disminuidos por la velocidad de corrosión y por el aumento de permeabilidad del mismo por efecto de la temperatura (ver sección 5.4). Sin embargo en estos escenarios el riesgo de agrietamiento se deriva ya sea que la concentración de  $H_2S$  intensifique la absorción de hidrógeno o que intensifique el rompimiento de una película pasiva al actuar sinérgicamente con el  $Cl^-$ . Para el acero X52E bajo los medios que contienen 1500 ppm de  $H_2S$ , pueden estar actuando diferentes mecanismos de agrietamiento por hidrógeno, como los mencionados en líneas anteriores a temperatura ambiente en solución NACE, al poder absorberse este en el tiempo en el que la superficie expuesta todavía no tienen una película de productos de corrosión. La nueva superficie expuesta al corroerse puede facilitar una absorción de H mayor de la que puede medirse en una superficie inerte. Al evaluar los efectos del  $H_2S$  durante pruebas de SSRT, Turnbull et.al concluyeron que la absorción de H es promovida por el  $H_2S$  absorbido en la superficie corroída, cuando la deformación de la probeta genera superficies limpias (52).

Debido a que la velocidad de corrosión aumenta se espera que la generación de hidrógeno atómico aumente y al contener mas iones de hidrógeno debido a esta concentración de  $H_2S$  en la solución una cantidad significativa de este puede pasar al acero y de alguna manera fragilizarlo, aunque posteriormente la disolución en el acero se imponga como lo muestra la evidencia en la punta de la grieta, (Figuras 5.27 y 5.28). Esto puede explicar el mayor crecimiento de la grieta en este acero como se ilustra en la tabla 5.9, bajo el medio que contiene 1500 ppm de  $H_2S$  y 50,000 ppm de NaCl. Las longitudes de grieta exhibidas en los medios que tienen 500 ppm de  $H_2S$ , sugieren que a esta concentración el hidrógeno que se produce no es suficiente para fragilizar el material, dejando que el mecanismo de crecimiento de grieta principal sea la simple disolución anódica en los dos aceros.

El deslizamiento puede jugar un papel clave en la velocidad de agrietamiento de estos aceros cuando se encuentra el mecanismo de disolución, ya que la

velocidad de deformación en la punta de la grieta determina la velocidad de formación de escalones de deslizamiento y el potencial en la punta de la grieta controla las velocidades de ambos (53). El deslizamiento por disolución y la repasivación en la superficie expuesta se esquematiza en la Figura 5.29. Cuando un escalon de deslizamiento se forma en una superficie pasivada, el escalon por deslizamiento que va emergiendo sobre el plano fresco puede ser rápidamente repasivado, por lo que una película de productos de corrosión se puede formar en la superficie expuesta. Esto puede dar lugar a un decaimiento en la densidad de corriente anódica (54). Por lo tanto la velocidad de agrietamiento en los medios menos agresivos dependerá de la velocidad con la que se produzcan productos de corrosión en las superficies expuestas y de la velocidad con la que estas puedan romperse o removerse por efecto del deslizamiento. En las Figuras 5.30 y 5.31 se muestran en mayor detalle los efectos de la disolución en ambos aceros en la punta de la grieta y en la trayectoria que deja el avance de la grieta respectivamente.

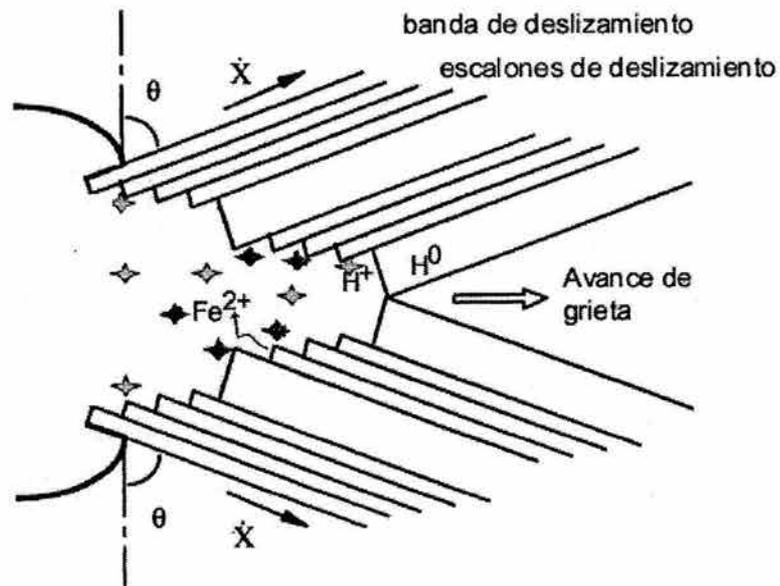


Figura 5.29. Esquema del papel del deslizamiento en el mecanismo de agrietamiento por disolución.

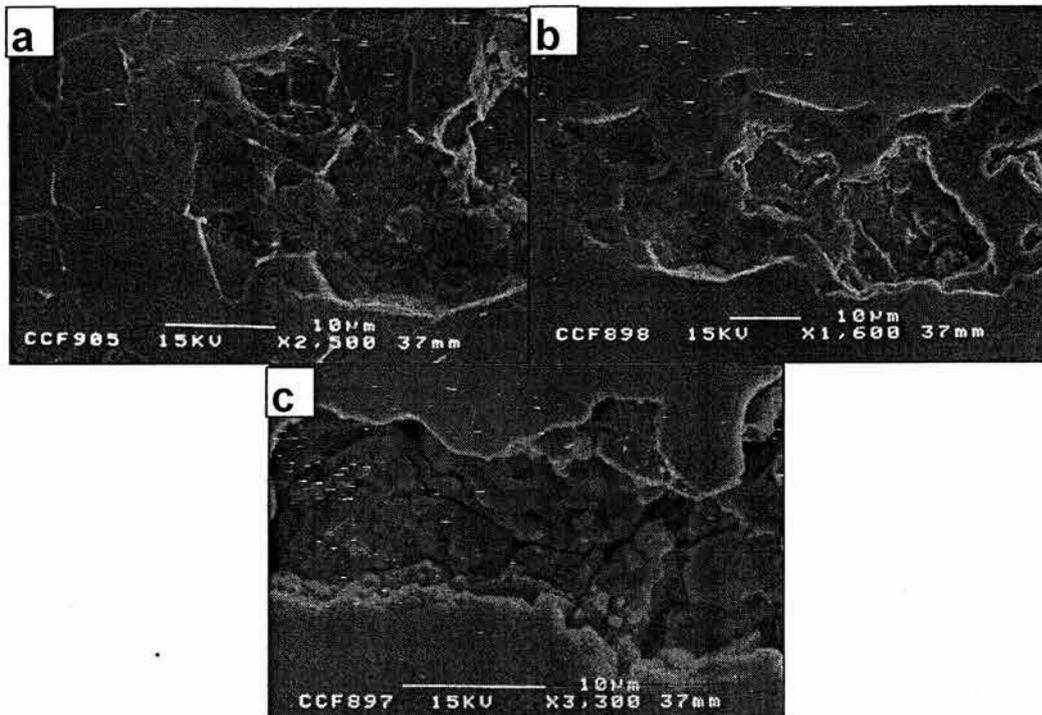


Figura 5.30. Acero X52E a) y b), acero X52T c), aceros sin ataque b) y c)

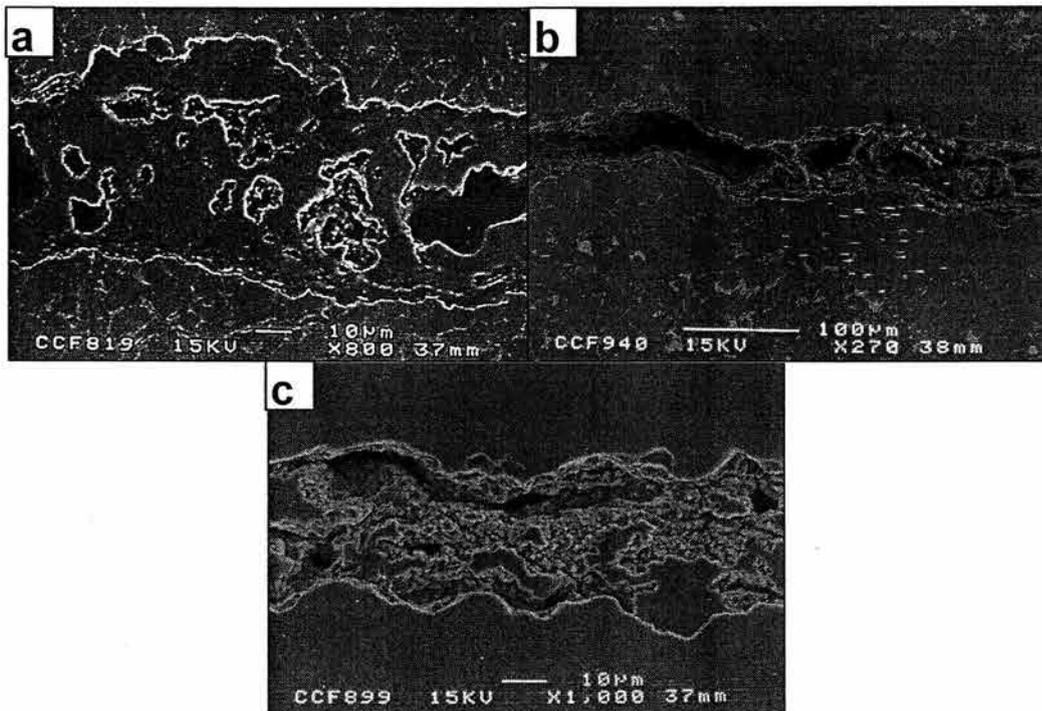


Figura 5.31. Trayectorias de disolución dejadas por el avance de la grieta, a) X52T, b) X52E. El inciso c muestra el fenómeno sin ataque.

#### 5.3.4. Velocidades de Agrietamiento y Susceptibilidad al Agrietamiento.

En las gráficas de las Figuras 5.32 y 5.33 se muestra el crecimiento de grieta con respecto al tiempo. De estas graficas y de los datos tabulados para el crecimiento de grieta en las tablas 5.9 y 5.10, se observa que este es mayor y se realiza en menos tiempo para los dos aceros en la solución NACE a temperatura y presión ambiente. Esto es consistente con la tendencia general de realizar pruebas de agrietamiento en soluciones que contienen  $H_2S$  a temperatura ambiente, basandose en que la susceptibilidad al agrietamiento es mayor a esta temperatura. La morfología de crecimiento de grieta por disolución del acero X52T, mostrada en la Figura 5.18b, a temperatura ambiente puede atribuirse a su mayor velocidad de corrosión (ver tabla 5.8 y Figura 5.14) con respecto al acero X52E en las mismas condiciones. Por otro lado de las mismas gráficas y tablas se puede observar que en las pruebas realizadas a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 200 KPa de presión, se cumple la siguiente tendencia para los dos aceros en todos los casos: a una concentración fija de  $H_2S$  el incrementar el contenido de NaCl, el crecimiento de grieta así como la velocidad de agrietamiento (ver tabla 5.11) se incrementan, esto puede tener una explicación debido a que la corrosividad de las soluciones puede definirse en relación al incremento en las concentraciones de  $(H^+)$ ,  $(H_2S)$ , y  $(Cl^-)$  así como el incremento en la temperatura. Una relación dominante que efecta el nivel de corrosión es la acción sinérgica entre el  $Cl^-$  y el  $H_2S$ . Tanto el  $H_2S$  como el ion cloruro promueven la corrosión general (55). La acción del  $H_2S$  puede atribuirse a que incrementa la acidificación y acelera la corrosión, aún, habiendo trazas en su concentración (56). A temperaturas constantes, el SSC es promovido por la aceleración de la corrosión activa (57,58).

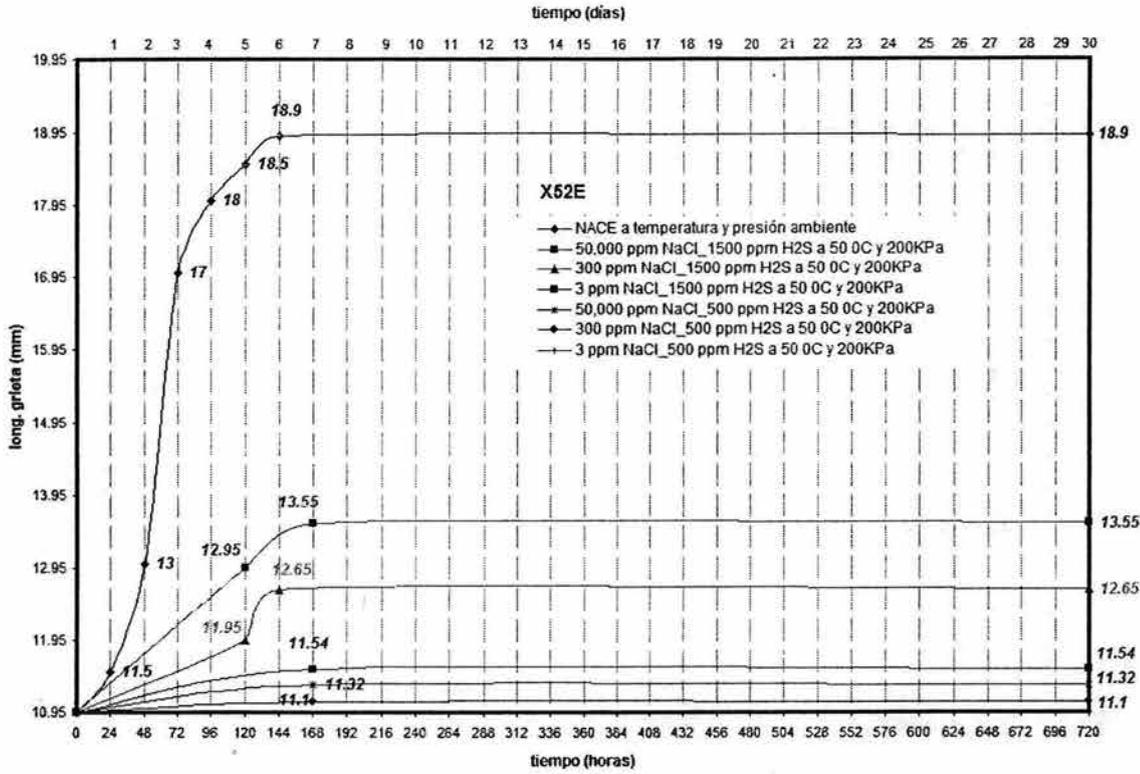


Figura 5.32. Crecimiento de grieta con respecto al tiempo acero X52

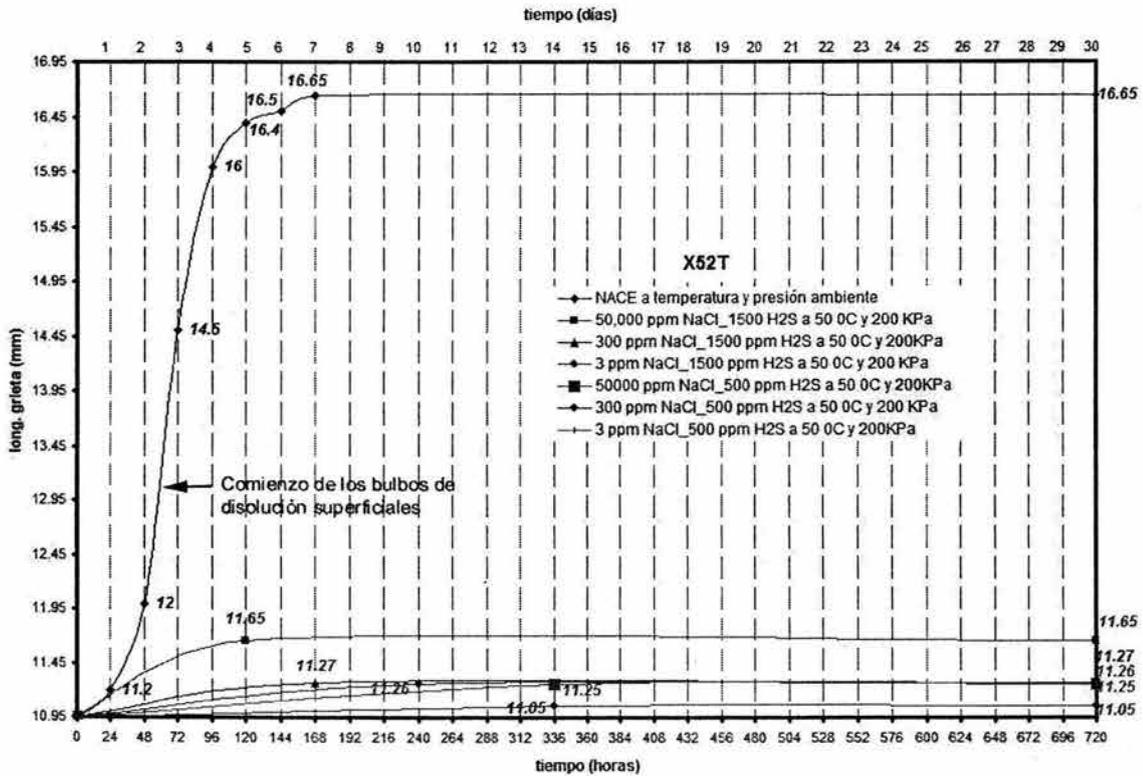


Figura 5.33. Crecimiento de grieta con respecto al tiempo acero X52T

**Tabla 5.9. Datos de agrietamiento acero X52E en los medios de prueba**

Medio		Condiciones ambientales	Grieta por fatiga (mm)	Longitud de grieta inicial $a_0$ (mm)	Crecimiento de grieta (mm)	Longitud de grieta final $a_{arrest}$ (mm)	$K_{Isc}$ (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
H <sub>2</sub> S (ppm)	NaCl (ppm)						
Solución NACE		Temperatura y presión ambiente	1.320	10.970	7.930	18.900	32.7299
1500	50,000	50 °C y 200 KPa	1.315	10.965	2.585	13.550	38.65502
	300	50 °C y 200 KPa	1.290	10.940	1.710	12.650	40.00647
	3	50 °C y 200 KPa	1.310	10.960	0.580	11.540	41.88636
500	50,000	50 °C y 200 KPa	1.300	10.950	0.370	11.320	42.29142
	300	50 °C y 200 KPa	1.295	10.945	0.155	11.100	42.70847
	3	50 °C y 200 KPa	1.300	10.950	0.000	10.950	43.00000

**Tabla 5.10. Datos de agrietamiento acero X52T en los medios de prueba**

Medio		Condiciones ambientales	Grieta por fatiga (mm)	Longitud de grieta inicial $a_0$ (mm)	Crecimiento de grieta (mm)	Longitud de grieta final $a_{arrest}$ (mm)	$K_{Isc}$ (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
H <sub>2</sub> S (ppm)	NaCl (ppm)						
Solución NACE		Temperatura y presión ambiente	1.319	10.969	2.281	13.250	35.45388
1500	50,000	50 °C y 200 KPa	1.295	10.945	0.705	11.650	37.81018
	300	50 °C y 200 KPa	1.290	10.940	0.330	11.270	38.44233
	3	50 °C y 200 KPa	1.310	10.960	0.300	11.260	38.4594
500	50,000	50 °C y 200 KPa	1.315	10.965	0.285	11.250	38.47649
	300	50 °C y 200 KPa	1.290	10.940	0.110	11.050	38.82313
	3	50 °C y 200 KPa	1.300	10.950	0.000	10.950	39.00000

Sin embargo es importante puntualizar que la concentración de H<sub>2</sub>S es la que dicta las condiciones de agrietamiento. Esto se observa claramente por que al reducir la concentración de H<sub>2</sub>S a 500 ppm, el crecimiento de grieta disminuye en ambos aceros no importando el contenido de NaCl. El crecimiento de grieta es consistente con el aumento en la concentración de H<sub>2</sub>S, para los dos aceros en los medios particulares. El incremento en la concentración de H con respecto al incremento en la concentración del H<sub>2</sub>S es una consecuencia del incremento de la

velocidad de corrosión al incrementarse la concentración de H<sub>2</sub>S.

De estos resultados se ve que a partir de la condición de 500 ppm de H<sub>2</sub>S y 50,000 ppm de NaCl se produce un crecimiento de grieta insignificante, además de que a 500 ppm de H<sub>2</sub>S y 3 ppm de NaCl el crecimiento de grieta es nulo, lo cual indica que es irrelevante hacer pruebas a menor concentración de H<sub>2</sub>S y NaCl, como se propuso en la matriz experimental (Capítulo 4, tabla 4.1). Además, en concordancia con lo observado en la sección 5.2, el crecimiento de grieta sería demasiado lento bajo estas condiciones ya que este se propagaría principalmente por disolución.

**Tabla 5.11. Velocidades promedio de crecimiento de grieta en los diferentes medios a 50 °C y 200 KPa.**

Medio		Condición Ambiental	Velocidad (mm/hr)	
H <sub>2</sub> S (ppm)	NaCl (ppm)		X52E	X52T
1500	50,000	50 °C y 200KPa	$2.77 \times 10^{-2}$	$5.90 \times 10^{-3}$
1500	300		$2.0 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-3}$
1500	3		$3.50 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-3}$
500	50,000		$2.20 \times 10^{-3}$	$8.00 \times 10^{-4}$
500	300		$9.00 \times 10^{-4}$	$3.00 \times 10^{-4}$
500	3		0	0

Para que una especie química, como el hidrógeno, produzca fragilización, sus átomos deben adsorberse en la punta de la grieta, disolverse en la red, y difundirse hacia las regiones enfrente de la punta de la grieta o núcleo incipiente de grieta. Sin embargo, el crecimiento de grieta se puede arrestar al limitar el contacto de la solución con la punta de la grieta, por lo que no ocurrirá

agrietamiento si la solución no moja la superficie del material. Al comparar las velocidades de crecimiento de grieta observadas en ambos aceros, en las soluciones que contienen 1500 ppm de  $H_2S$  a  $50\text{ }^{\circ}C$  y 200 KPa, (como se menciona en el párrafo anterior), se observa que son mayores, hasta por uno o dos ordenes de magnitud en el caso mas extremo, que las velocidades de crecimiento de grieta en cualquiera de las otras soluciones de prueba. Esto puede ser el resultado de que en estas soluciones (1500 ppm de  $H_2S$ ) se tenga una mayor concentración de iones de hidrógeno, los cuales pueden encontrarse con la punta de la grieta con mayor frecuencia que los iones de hidrógeno que se encuentran en menor concentración en las demás soluciones. Si se encuentran involucrados varios procesos consecutivos tales como la adsorción y la difusión, la velocidad de crecimiento de grieta estará determinada por el menos veloz de estos procesos (59). Por lo que la severidad de los efectos del hidrógeno sobre el crecimiento de grieta dependerá entonces de la habilidad de estos átomos de ser adsorbidos en la superficie del metal. Cuando pueden estar presentes cantidades mayores de hidrógeno estas pueden adsorberse con mayor facilidad en superficies del material no corroído y por ende ser transportadas hacia la region plastica de la punta de la grieta en donde pueden producir agrietamiento. Consecuentemente, si se aumenta la concentración de hidrógeno en la punta de la grieta, o si el hidrógeno es directamente adsorbido como hidrógeno atómico entonces la velocidad de crecimiento de grieta ( $da/dt$ ) se vera marcadamente incrementada (59). Además, en estos medios, la presencia de iones en solución tales como los de sulfuro retardan la formación de la molecula de  $H_2$  y tienden a incrementar la disponibilidad de hidrógeno atómico hacia la punta de la grieta. Por lo tanto la composición y concentración del medio es un factor que puede afectar de manera significativa la severidad del agrietamiento.

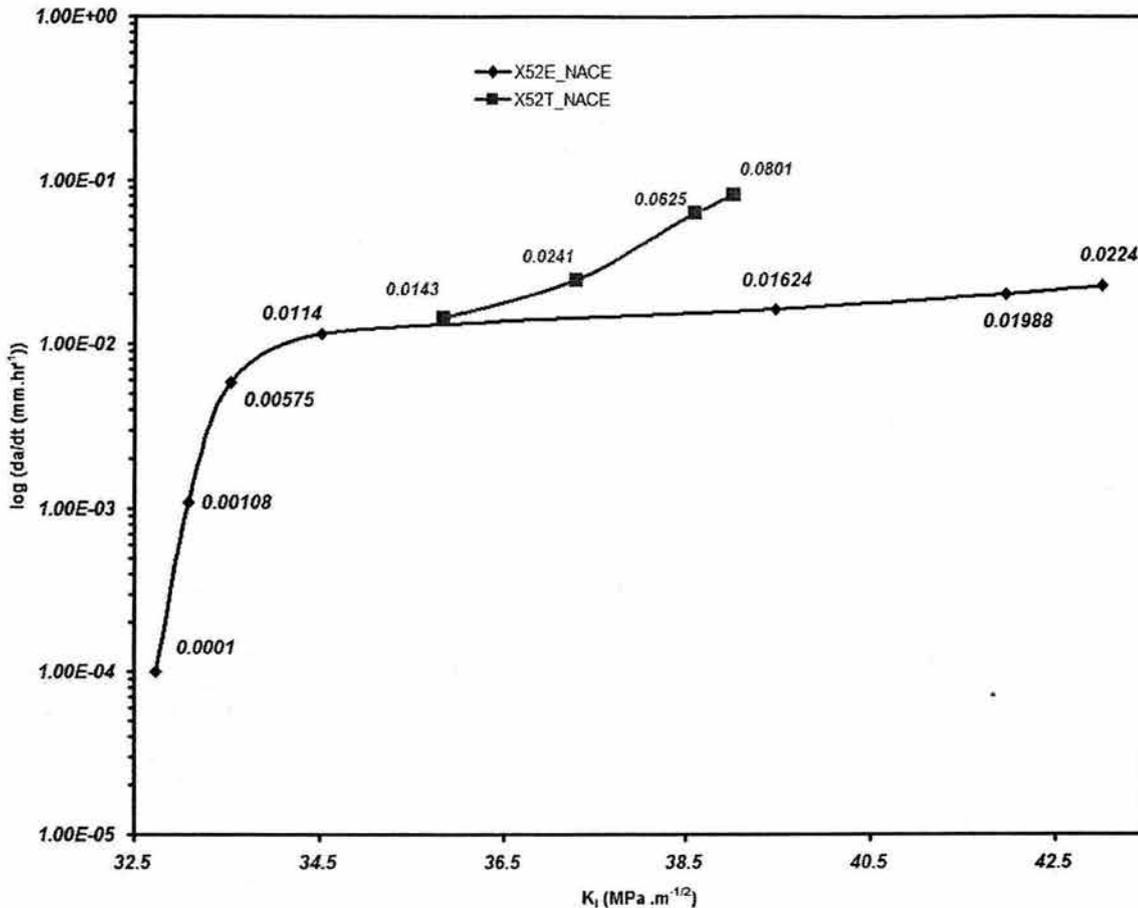


Figura 5.34. Relación  $da/dt$  vs  $K_I$  para ambos aceros en solución NACE a temperatura y presión ambiente.

La forma general de la variación de  $da/dt$  con respecto a  $K$  observada para el acero X52E, en condiciones de temperatura y presión ambiente en la solución NACE es similar a la observada para otros sistemas medio-aleación (60,61). Tal variación se muestra en la Figura 5.34 y cubre el rango completo de valores de  $K$  cerca de la intensidad de esfuerzo crítica para el acero X52E. Los datos de crecimiento de grieta de los aceros en los medios de prueba a 50 °C y 200 KPa no son suficientes para establecer una dependencia de  $da/dt$  con respecto a  $K$ , debido a la sensibilidad del método de monitoreo empleado para detectar el crecimiento de grieta, por lo que esta dependencia bajo estos medios no se pudo analizar. Para fines de comparación los datos obtenidos de  $da/dt$  vs  $K$  para el

acero X52T a temperatura y presión ambiente en solución NACE, también se muestran en esta gráfica. La curva del acero X52T tiene la particularidad de que no presenta la etapa I, esto es debido a que para construir esta curva solo se tomaron los datos presentados en la Figura 5.33 hasta donde indica la flecha por que a partir de este punto, el crecimiento observado es sólo superficial. En la etapa I  $da/dt$  depende claramente de  $K$  para el acero X52E; conforme el crecimiento de grieta se acerca a la etapa II,  $da/dt$  exhibe una dependencia menor de  $K$ , la etapa III no aparece para ninguno de los dos aceros en la gráfica, debido a que no se llega a la intensidad de esfuerzo crítica. Durante el crecimiento de grieta en la etapa I, el hidrógeno en la red del metal justo por debajo de la superficie de la punta de la grieta esta en equilibrio con el hidrógeno del medio. A través de la interacción elástica entre este soluto intersticial y la intensidad del esfuerzo enfrente de la punta de la grieta, es transportado a algún lugar en donde la fuerza de cohesión de la red, se disminuye cuando se alcanza una concentración crítica de hidrógeno. La magnitud de esta reducción depende de la cantidad de hidrógeno disponible (concentración de hidrógeno). Por lo tanto, el crecimiento de la grieta ocurriría a intensidades de esfuerzo por arriba de algún valor umbral ( $K_{Isc}$ ). De acuerdo con esto, al incrementar la concentración de hidrógeno, se debe incrementar su concentración en la red, decrecer la cohesión de la misma, y, por lo tanto decrecer el valor de  $K_{Isc}$ . Esta predicción concuerda con los datos obtenidos experimentalmente (tablas 5.9 y 5.10). Adicionalmente, al comparar el crecimiento de grieta en los dos aceros en la solución NACE a temperatura ambiente y en la solución con 1500 ppm de  $H_2S$  y 50,000 ppm de NaCl (que son las mismas concentraciones) a  $50\text{ }^{\circ}C$  se encontro que el valor de  $K_{Isc}$  aumenta significativamente con este incremento en la temperatura. Este resultado como se vera mas adelante se explica mediante el aumento en la permeabilidad del hidrógeno a  $50\text{ }^{\circ}C$ .

En la etapa II, el acero X52T exhibe una mayor dependencia de  $K$ , mientras que en el acero X52E  $da/dt$  parece ser practiacmente independiente de  $K$ . Sin embargo, conforme se va avanzando en la etapa II se puede apreciar que

conforme se va acercando al valor de  $K$  crítico,  $da/dt$  tiende a volver a ser dependiente de los valores de  $K$ . Tal variación en el comportamiento de los dos aceros en la etapa II ha sido observada en aleaciones base hierro (62). Estos proponen que en materiales con mayor tenacidad, como el acero X52T, por arriba de un nivel de esfuerzo, es razonable esperar un incremento en el achatamiento de la punta de la grieta. Este efecto puede causar un incremento significativo en  $K$  el cual puede resultar en un incremento en la pendiente de la etapa II. Como ha sido discutido por varios autores, el crecimiento observado a altas intensidades de esfuerzo, definido por el crecimiento en la etapa II, es probablemente el resultado de alguna reacción de superficie que limita la transferencia del hidrógeno a regiones de la punta de la grieta. La dependencia menor de  $da/dt$  sobre  $K$  es entonces el resultado de la determinación de la disminución de la cohesión de la red solo por la reacción de superficie que limita la transferencia de hidrógeno. Si esta reacción de superficie es independiente de  $K$ , la disminución de la cohesión en la red también será independiente de  $K$ . Por lo tanto la pendiente de la curva de  $da/dt$  vs  $K$  en la etapa II será mucho mas pequeña que la pendiente de la etapa I. Aunque los detalles específicos del proceso cinético responsable del comportamiento en la etapa II esta en disputa (60,61), existe una aceptación general que esta etapa del crecimiento es controlada por procesos que ocurren en la superficie de la punta de la grieta.

De estos resultados se puede observar que el acero X52T tiene mayores velocidades de crecimiento de grieta en la etapa II, sin embargo este acero, fue capaz de arrestar la grieta en mucho mayor medida que el acero X52E como se observa en las tablas 5.9 y 5.10. Esto demuestra que este acero es mas susceptible a agrietarse a niveles de  $K$  elevados o tiende a ser mas susceptible a niveles altos de la intensidad del esfuerzo aplicado, sin embargo conforme se reduce el nivel de  $K$ , el acero es practicamente inmune a agrietarse, mientras que el acero X52E tiende a seguir agrietandose.

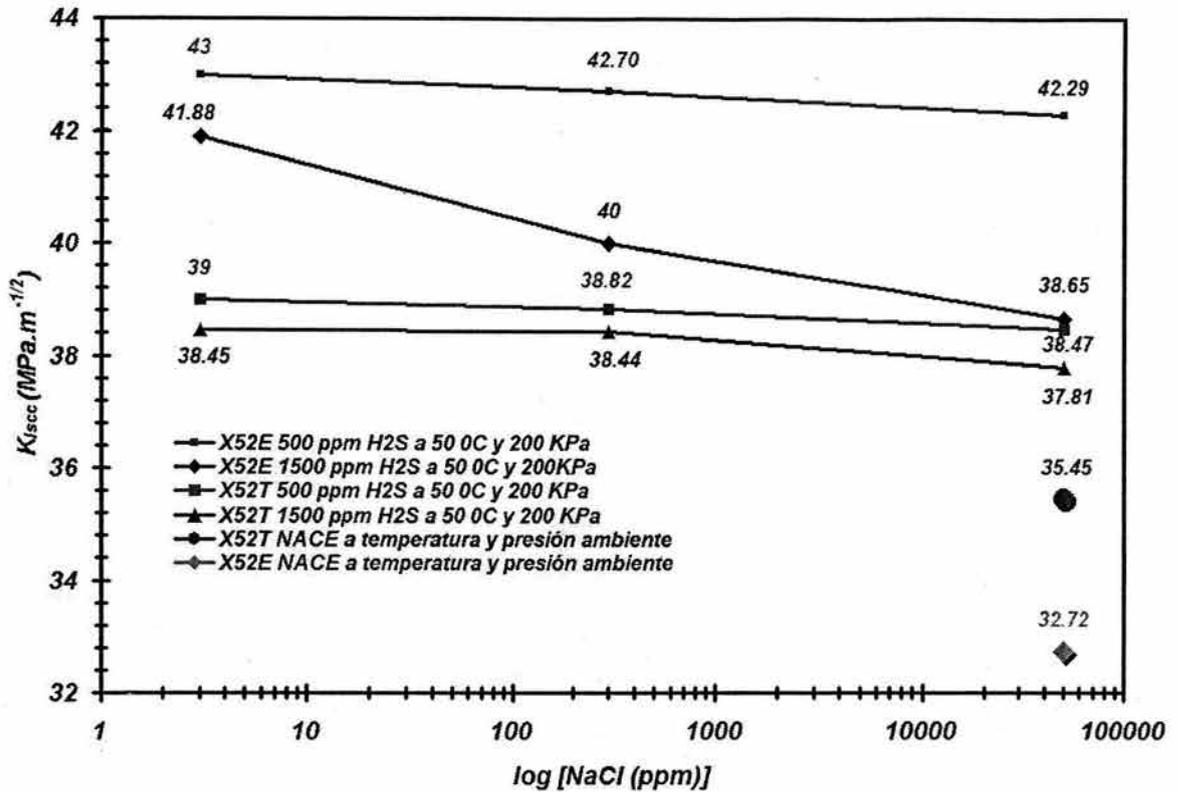


Figura 5.35. Efecto del contenido de NaCl con respecto del  $K_{Isc}$ .

El parámetro  $K_{Isc}$  (susceptibilidad al agrietamiento), como se ha mencionado anteriormente (Capítulo II sección 2.1.3 en Factores Mecánicos y Capítulo IV sección 4.2), nos indica la intensidad de esfuerzo a la cual los dos aceros son susceptibles a agrietarse bajo los diferentes medios y condiciones de prueba. El efecto del contenido de NaCl con respecto al  $K_{Isc}$  se ve ilustrado en la gráfica de la Figura 5.35.

Aquí se observa un comportamiento análogo al del crecimiento de grieta a 50 °C y 200 KPa. El decrecimiento del contenido de sal tiende a ser menos susceptible al agrietamiento a los dos aceros. Pero, nuevamente la concentración de H<sub>2</sub>S es la que rige la susceptibilidad al agrietamiento. Parece haber un compromiso al incrementar el esfuerzo de cedencia y aumentar la concentración del H<sub>2</sub>S, el cual puede ser importante para el diseño de la aleación y elección del proceso de

fabricación del acero. El acero X52E, que es el acero que tiene mayor resistencia a la cedencia, presenta un declive mas pronunciado en su resistencia al agrietamiento ( $K_{Isc}$ ) al compararlo con la tendencia del acero X52T, conforme el medio se vuelve mas agresivo como se muestra en la gráfica de la Figura 5.36. Hasta que, en la condición mas agresiva (solución NACE a temperatura y presión ambiente) el acero X52E se vuelve mas susceptible a iniciar una grieta (su  $K_{Isc}$  es menor que el correspondiente al acero X52T). Estos resultados indican una tendencia mayor al agrietamiento conforme se aumenta la agresividad del medio con respecto al aumento de la resistencia a la cedencia.

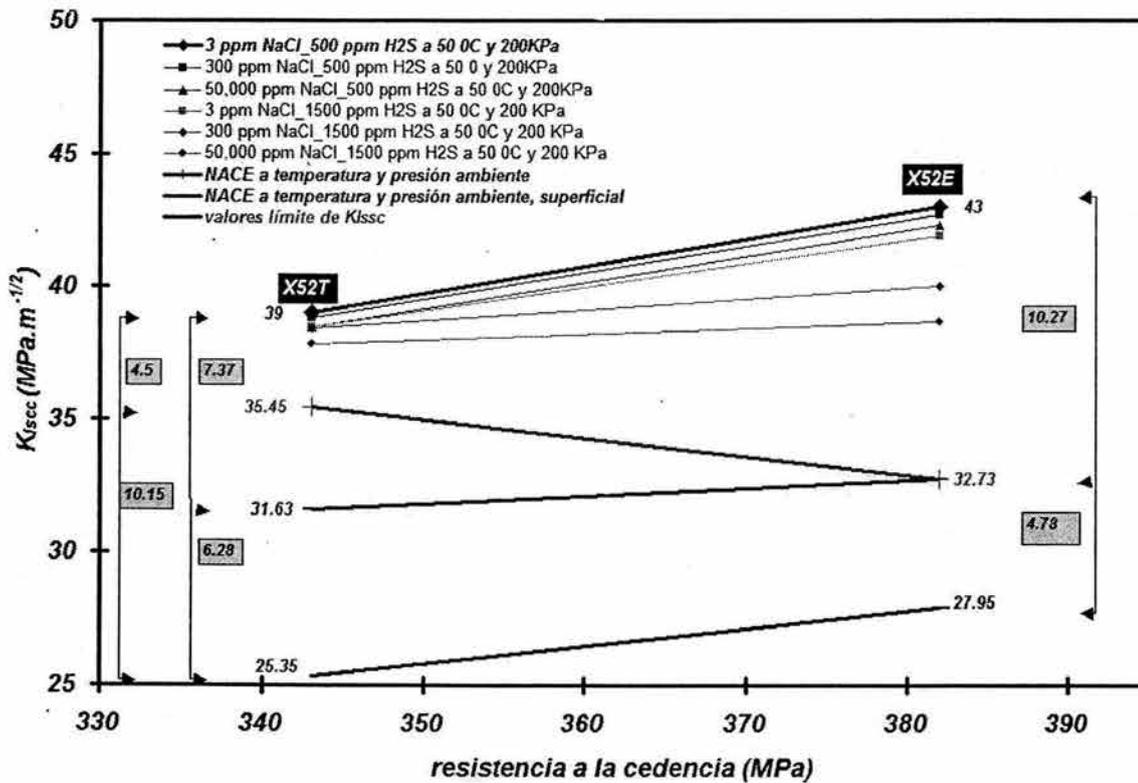


Figura 5.36. Comparación de la susceptibilidad al agrietamiento de los aceros X52E y X52T en función de su resistencia en los diferentes medios y condiciones de prueba

Los resultados expuestos en la Figura 5.36 también se pueden discutir desde el punto de vista de los elementos aleantes y la microestructura con respecto a su

efecto sobre la resistencia del material. Se ha reportado que los elementos que producen un incremento en la resistencia a la cedencia (elementos en solución sólida (Si, Mn), y en precipitados (Nb)), generalmente disminuirán el  $K_{Ic}$  e incrementarán la susceptibilidad a la fragilización por el medio. Adicionalmente, la susceptibilidad a la nucleación de microgrietas y su crecimiento inicial se incrementan conforme se incrementa el nivel de deslizamiento plano (63) (conforme se reduce la energía de falla por apilamiento). La susceptibilidad al agrietamiento en las aleaciones de Cu, de hierro aluminio y las de hierro-silicio se incrementa cuando se incrementan las adiciones de elementos aleantes que reducen la energía de falla de apilamiento (64). Por otro lado también se ha observado que la adición de elementos tales como el Cu, Ni, y Cr, pueden reducir la adsorción de especies fragilizantes en la punta de la grieta e incrementar el valor de  $K_{Isc}$  del acero.

El efecto primario de la microestructura sobre la susceptibilidad al agrietamiento viene de su efecto de incrementar el esfuerzo de cedencia. Aquellas microestructuras que producen un incremento en la resistencia a la cedencia ( $\sigma_y$ ) también producen un incremento en la susceptibilidad al agrietamiento debido al medio. Por ejemplo, se ha observado que en el acero 4340 la  $da/dt$  se reduce en gran medida cuando este acero es templado y revenido para lograr una resistencia a la cedencia de 200 Ksi en la condición bainítica, cuando es comparado en la condición martensítica (65). En el ejemplo mencionado anteriormente el incremento de la susceptibilidad al agrietamiento se asocia con la reducción en la tenacidad en el acero martensítico. De lo anterior se puede tener una analogía con los aceros en esta investigación, ya que la microestructura del acero X52T lo hace tener más tenacidad que el acero X52E, y, como se ha observado tiene una menor tendencia a propagar una grieta.

Por último de los resultados anteriores se puede inferir que existe un sinergismo entre el  $Cl^-$  y el  $H_2S$  para generar mayores velocidades de corrosión y por ende generar más hidrógeno disponible para que aún al verse reducido sus efectos por

efecto de la temperatura (50 °C en el presente estudio) pueda contribuir al agrietamiento de los aceros. Ya que en todos los casos la reacción anódica dominante se ve acompañada por alguna reducción de H<sup>+</sup>. Por lo que estos resultados están relacionados con la manera y la velocidad con la cual el hidrógeno interactúa con los aceros bajo las diferentes condiciones de prueba.

### **5.3.5 Interacción Medio-Deformación en la Punta de la Grieta**

Se ha propuesto que muchos tipos de fractura inducida por hidrógeno son dúctiles a una escala microscópica aunque macroscópicamente la fractura parezca frágil. Además, se ha propuesto que el hidrógeno promueve la plasticidad y la deformación de forma localizada, lo cual se asocia directamente con la fractura inducida por hidrógeno, y que además estos factores controlan el agrietamiento inducido por hidrógeno en el hierro y el acero (66,67,68). Por lo que el hidrógeno es capaz de disminuir el esfuerzo requerido para la deformación cerca de la punta de la grieta y para la propagación de la misma. La deformación en la punta de la grieta es altamente localizada. De esta manera la plasticidad en la punta de la grieta está confinada y, finalmente el agrietamiento puede ocurrir a través del debilitamiento de enlaces atómicos combinado con un deslizamiento producido por la intensidad de esfuerzo en la punta de la grieta. Anteriormente se mostró mediante fotografías por SEM la formación de cavidades o microgrietas enfrente de la punta de la grieta (Figuras 5.18a, 5.19b y 5.20). Por lo que el crecimiento de la grieta también pudo tener lugar al crecer y coalescer estas cavidades hacia la punta de la grieta, a lo largo de bandas de deslizamiento en el acero debilitadas por la acción del hidrógeno. Tabata y Birnbaum (69,70) en estudios in situ en hierro mediante un microscopio electrónico de alto voltaje (HVEM), han revelado que el hidrógeno promueve el movimiento de dislocaciones, su multiplicación y la activación de fuentes de dislocaciones bajo una carga aplicada al comparar el comportamiento del hierro en condiciones de vacío.

El mecanismo de reducción en la intensidad del esfuerzo inducido por hidrógeno

en el hierro es un fenómeno complejo, que se puede dar como resultado de promover el movimiento y multiplicación de dislocaciones por el hidrógeno; ya sea por reducción del esfuerzo de fricción debido al debilitamiento de los enlaces interatómicos (71) o por interacciones con otras dislocaciones, átomos en solución o precipitados (72). Más aún, muestras muescadas cargadas con hidrógeno han mostrado un bandeado localizado por corte a lo largo de caminos de deslizamiento característicos, bajo condiciones en donde ocurre un flujo plástico uniforme en muestras no cargadas con hidrógeno (73,74). Estas bandas de corte promueven la nucleación de cavidades y su crecimiento en interfaces carburo-matriz promoviendo el agrietamiento. La actividad de las dislocaciones parece ser dependiente de la concentración del hidrógeno y el esfuerzo en las regiones de la punta de la grieta. Bajo condiciones de concentración de hidrógeno a desplazamiento constante, la deformación relaja la intensidad del esfuerzo y la actividad de las dislocaciones lentamente se va disminuyendo. Cuando se remueve el hidrógeno, la actividad de las dislocaciones se detiene inmediatamente y, cuando se vuelve a introducir el hidrógeno la actividad de las dislocaciones reinicia. Por lo tanto, la actividad de las dislocaciones en frente de la punta de la grieta esforzada depende de la carga y la fugacidad del hidrógeno, indicando que el valor de la intensidad del esfuerzo crítico para el crecimiento de grieta depende directamente de la fugacidad del hidrógeno.

La Figura 5.37 muestra microfotografías de MET de la región de una punta de grieta para el acero X52E bajo la solución NACE a temperatura y presión ambiente, a diferentes ampliaciones. Como se muestra en la Figura 5.37a, la propagación de grieta es transgranular y la grieta se detuvo dentro de un límite de grano. La punta de la grieta es puntiaguda y se observan grietas más pequeñas enfrente de esta (señaladas por la flecha de la Figura 5.37a). La parte de la grieta observada tiene aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ . Alrededor de la microgrieta la microestructura muestra una alta densidad de dislocaciones, también se pueden observar nodos de dislocaciones (señalados por el número 1 en la Figura 5.37a y en mayor detalle por las flechas de la Figura 5.37b) y dislocaciones disgregadas.

En la zona plástica enfrente de la punta de la grieta se puede observar un arreglo de dislocaciones enredadas (Figuras 5.37a y b). Estas dislocaciones parecen ser dejadas atrás conforme avanza la grieta, después de que ocurre la fractura, dando lugar a zonas de plasticidad residual (mostradas por las flechas de la Figura 5.37c). La microgrieta se arresta cerca de la frontera de grano y se alcanza a observar el cambio parcial de orientación al llegar a esta frontera.

Bajo estas condiciones, la iniciación de la grieta en este acero depende marcadamente de la deformación localizada en la punta de la grieta. Por lo que, después de un proceso de iniciación por corrosión localizada la cual libera hidrógeno mediante una reacción catódica dentro de las superficies de la grieta, al cual diferentes investigadores le han atribuido mucha importancia en el proceso de agrietamiento para aceros inoxidable (75,76), la propagación de la grieta se determina por la distribución del esfuerzo localizada en regiones deformadas de la punta de la grieta. Un modelo similar fue propuesto por Flanagan et al (77), dando una especial atención a la separación por clivaje de barreras de Lomer-Cottrell.

Pequeñas partículas (precipitados) actúan como fuentes de dislocaciones enfrente de la punta de la grieta dentro de la zona plástica indicadas por las flechas de la Figura 5.37b. También se observan pero en menor medida zonas libres de dislocaciones alrededor de las pequeñas partículas actuando como fuentes de dislocaciones. Estas pequeñas partículas parecen controlar la deformación crítica por la cual la formación de bandas por esfuerzo cortante tiene lugar (flujo localizado). En el vortice afilado de la punta de la grieta, un cambio en la trayectoria de carga de tensión uniaxial a cortante puede tomar lugar fácilmente resultando en un flujo de bandas localizado por cortante. Esto se puede inferir basándose en las observaciones hechas por MEB (Figura 5.19b), en donde la zona plástica parece extenderse cerca de 200  $\mu\text{m}$  enfrente de la punta de la grieta, y el crecimiento de la grieta se da principalmente por la formación de microgrietas o cavidades enfrente de la punta de la grieta y su coalescencia con la grieta principal. De los detalles mostrados en la Figura 5.19b se puede observar que la

formación de cavidades ocurre principalmente a lo largo de superficies curvas que representan el campo de la línea de deformación enfrente de la punta de la grieta.

El flujo plástico posterior se confina en estas bandas por esfuerzo cortante en vez de exhibir una cedencia general. Entonces, la fractura procede, mediante un flujo de bandas localizado por cortante combinado con otros procesos tales como la formación y coalescencia de cavidades dentro de las bandas generadas por cortante. Por lo tanto se puede decir que la contribución del hidrógeno es el de permitir que ocurra el proceso de agrietamiento a niveles de intensidad de esfuerzo menores en comparación con los esperados en ausencia del hidrógeno. Adicionalmente, es posible que la decohesión inducida por hidrógeno en fronteras de grano, así como en interfaces de partícula-matriz puedan contribuir al agrietamiento observado. Dentro de la zona plástica enfrente de la punta de la grieta se pueden observar sitios con formación de cavidades muy cercanos a la frontera de grano (Figura 5.37a), los cuales pueden representar que la cavidad se forma a partir de pequeñas partículas como precipitados.

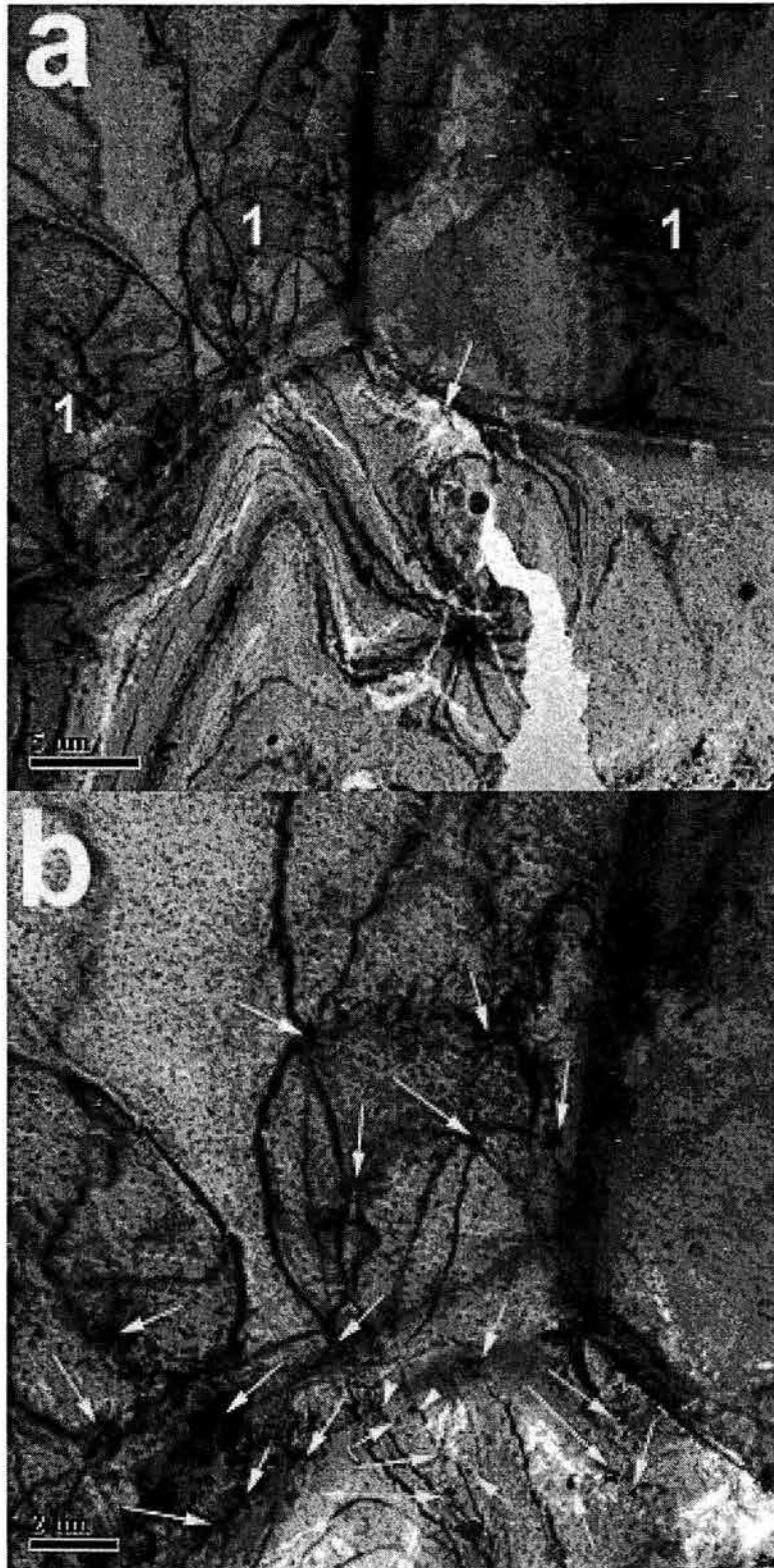


Figura 5.37. Punta de grieta a varias aplicaciones del acero X52E

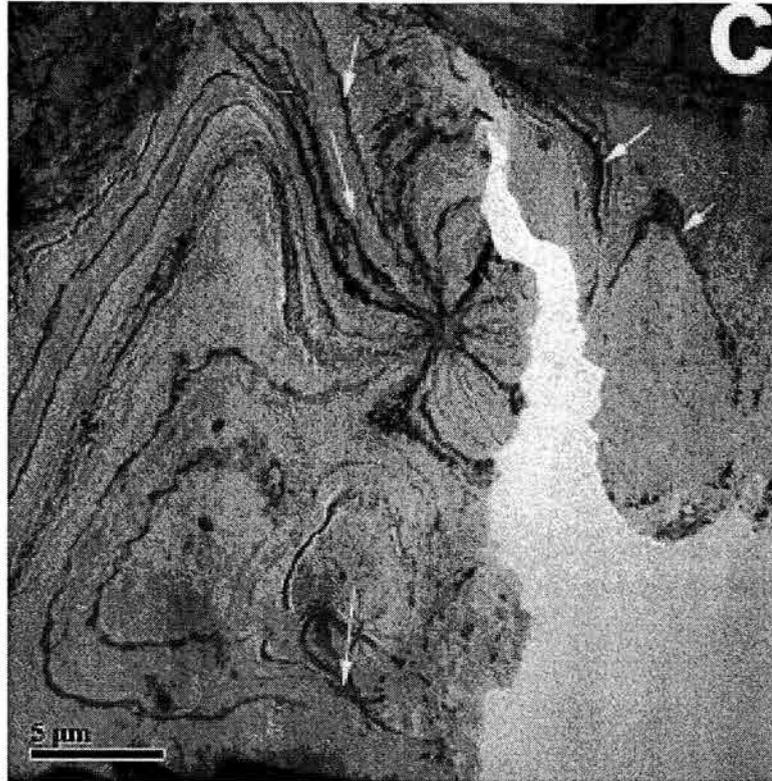


Figura 5.37. Punta de grieta acero X52E (continuación)

Basado en la evidencia mostrada (Figuras 5.18a, 5.19b y 5.37) y en suposiciones de la teoría de las dislocaciones, se puede describir el inicio y crecimiento de la grieta como sigue: El punto de partida es un elevado nivel de esfuerzo en la punta de la grieta, pero esta se despunta y por lo tanto, el proceso de propagación de la grieta se detiene. Dentro de las superficies de la grieta se produce hidrógeno como resultado de una reacción catódica que es parte de la reacción de corrosión general. Este hidrógeno se difunde hacia el material y es particularmente dañino cuando se acumula en la región enfrente de la punta de la grieta al dilatar la red de manera localizada (78,79). Este proceso incrementa la intensidad del esfuerzo en la punta de la grieta. En sitios donde la intensidad del esfuerzo local es muy alto (por ejemplo en la intersección de dos planos de deslizamiento), puede aparecer una intensa actividad de dislocaciones dando lugar a la formación de un pequeño escalón de deslizamiento (80). El deslizamiento cruzado de dislocaciones se restringe debido a que la energía de las fallas de apilamiento disminuye debido al

hidrógeno (81); esto significa que el movimiento de dislocaciones se restringe a sólo un plano de deslizamiento formando arreglos coplanarios de deslizamiento. Un efecto adicional, producido por la disminución de la energía de falla de apilamiento es la formación de barreras que bloquean el movimiento de dislocaciones en el plano de deslizamiento (82). La consecuencia de lo anterior es el apilamiento de dislocaciones, produciendo un nivel de intensidad de esfuerzo extremadamente elevado. Si el hidrógeno alcanza esta zona puede producir una fragilización localizada en el acero. Por lo tanto si la intensidad del esfuerzo alcanza un valor crítico, las bandas de deslizamiento se separaran mediante un proceso de decohesión dando lugar al avance de la grieta. La propagación de la grieta viene acompañada de un relevado local de esfuerzo, esto quiere decir que la grieta se detendra si encuentra un obstaculo (fases duras como la perlita) después de haber avanzado cierta distancia . El proceso de propagación de grieta puede continuar si el nivel de la intensidad del esfuerzo no ha decrecido significativamente y la evolución del hidrógeno debido a la reacción catódica se mantiene.

La Figura 5.38 muestra microfotografías de MET de la region de una punta de grieta para el acero X52T expuesto en la solución NACE a temperatura y presión ambiente. Las zonas deformadas aunque son mucho menores que las mostradas en el acero X52E, pueden ser capaces de reducir la estabilidad de productos de corrosión adheridos a las superficies de la punta de la grieta y consecuentemente incrementan la posibilidad de una propagación de grieta por disolución. En este acero los efectos del hidrógeno se ven disminuidos aún a esta temperatura, pero no se puede asegurar que desaparezcan por completo. Aunque las microfotografías muestren el despunte de la grieta, los efectos del hidrógeno pueden no revelarse, ya que este acero es mas susceptible a corroerse y al final del proceso de agrietamiento y por el tiempo de exposición al medio; la punta de la grieta tiende a crecer mas por disolución. Por lo que se asume que el primer paso para la iniciación y crecimiento de la grieta es un proceso de disolución. También se puede decir que la poca deformación mostrada en las fotos de MET en el acero

X52T disminuye la probabilidad del crecimiento de grieta. De la misma manera se observa que los precipitados están más uniformemente distribuidos fuera de la región de la zona plástica de la punta de la grieta y, al ser estos sitios irreversibles de atrapamiento de hidrógeno pueden minimizar sus efectos atrapándolo fuera de las regiones de la punta de la grieta.

Por otro lado el mecanismo descrito en esta sección para el acero X52E a temperatura y presión ambiente en solución NACE, en líneas anteriores, puede estar activo también para el acero X52T a temperatura y presión ambiente en solución NACE, y en ambos aceros en los medios de prueba a 50 °C y 200 KPa de presión tomando en cuenta que sus efectos se ven disminuidos por la temperatura (50 °C) y entre los dos aceros por sus diferentes microestructuras, dando como consecuencia la disminución de las velocidades de agrietamiento.

De las observaciones por MEB en las puntas de las grietas en los dos aceros en todos los medios a 50 °C y 200 KPa (Figura 5.27 y 5.28); se puede inferir que el despunte de la punta de la grieta se encuentra en estado latente y que la deformación localizada en uno de los vértices de la punta de la grieta, puede iniciar el rompimiento de los productos de corrosión dando lugar a la penetración del electrolito y por ende promover procesos de disolución anódica, así como la generación de hidrógeno atómico y su transporte enfrente de la punta de la grieta pudiendo producir agrietamiento por hidrógeno.

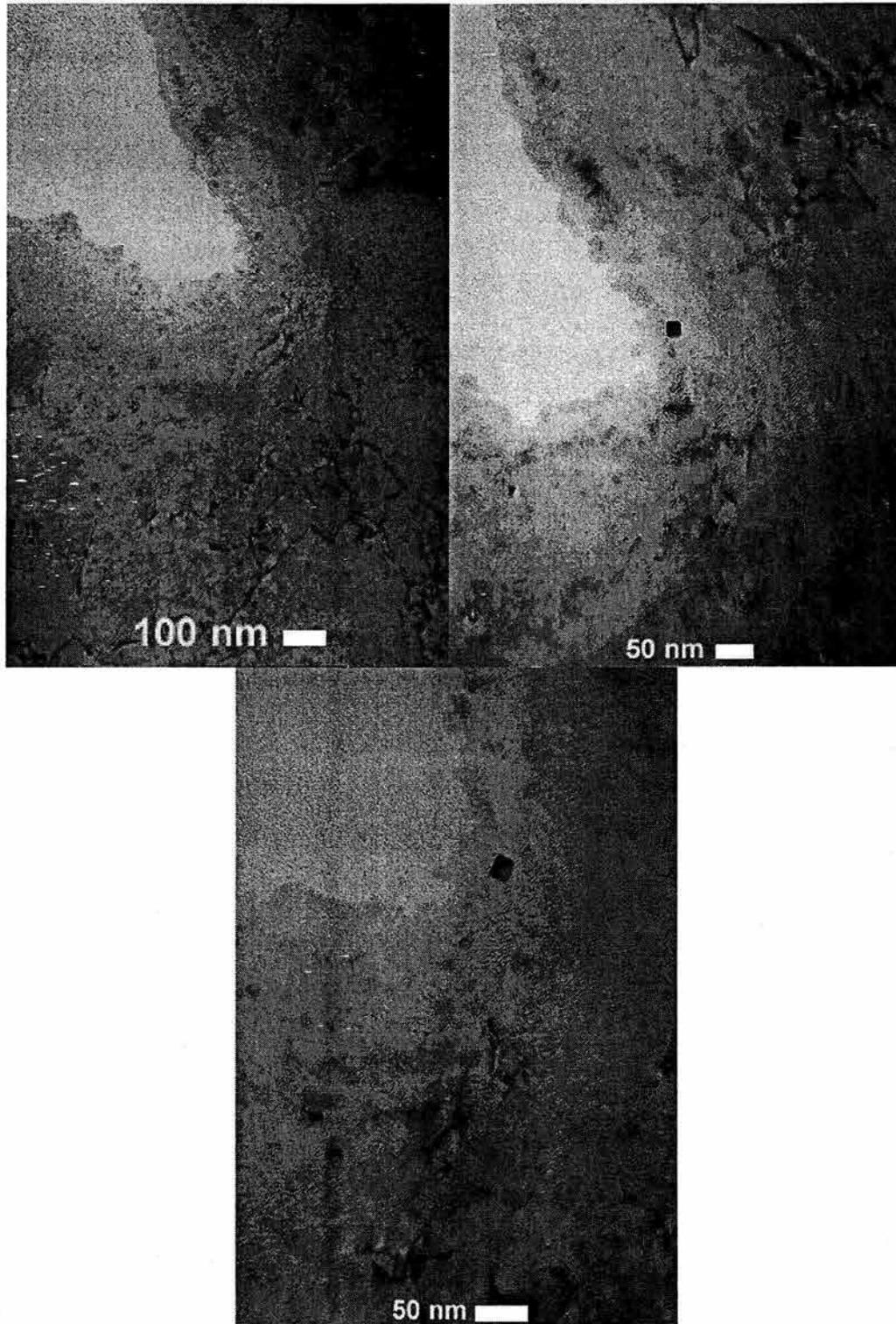


Figura 5.38. Punta de grieta observada en el acero X52T a diferentes ampliaciones

El despunte de la punta de la grieta ocurre a través de un mecanismo de disolución dando como resultado una nariz plana en la punta de la grieta (Figuras 5.27 y 5.28). Aunque no se pueda observar directamente la formación de microgrietas, uno puede anticipar que la formación de estas es similar a las observadas en el acero X52E en solución NACE a temperatura y presión ambiente. Por lo tanto, la formación de microgrietas toma lugar dentro de la zona plástica de la punta de la grieta, probablemente en precipitados, dislocaciones y fronteras de grano. Posteriormente se da la unión de estas con la grieta principal a lo largo de las líneas de deslizamiento después de la formación de bandas de deslizamiento por cortante debidas a la intensidad del esfuerzo enfrente de la punta de la grieta. Aunque no se pudo correlacionar en todas las puntas de grieta (Figuras 5.27 y 5.28), en los dos aceros bajo las condiciones de mayor concentración de  $H_2S$  a  $50\text{ }^{\circ}C$  y  $200\text{ KPa}$ , las puntas de las grietas son mucho más delgadas que las demás, pudiendo ser esto un indicio de la interacción del hidrógeno con las puntas de grieta. Los efectos del hidrógeno se detienen al volverse a formar los productos de corrosión volviendo a despuntar la punta de la grieta. La distancia y nivel de agrietamiento dependen de la concentración del hidrógeno en los medios de prueba, dando como resultado que el agrietamiento por disolución se imponga conforme se disminuye la concentración de  $H_2S$ . Hanninen (83) propone dos mecanismos en medios corrosivos el de rompimiento de película por deslizamiento; así como un modelo basado en la fragilización localizada por hidrógeno.

#### **5.4 ATRAPAMIENTO DE HIDRÓGENO.**

La habilidad del material para acomodar hidrógeno depende de la composición del acero, su proceso de fabricación y prácticas de desoxigenación, todos los cuales afectan la formación de precipitados, inclusiones no metálicas, microestructura, etc. Las inclusiones alargadas como las de sulfuro de manganeso en conjunto con cadenas o aglomeraciones de óxidos favorecen la posibilidad del daño por hidrógeno. El daño por hidrógeno no solo depende de la limpieza del acero sino

también de su microestructura. En microestructuras menos dúctiles con zonas de segregación, como estructuras bainíticas o martensíticas el agrietamiento se puede iniciar y propagar con mayor facilidad. El proceso termomecánico controlado de laminación y el templado y revenido después del conformado mecánico en caliente en aceros microaleados un grano fino de ferrita equiaxida con segundas fases, dependiendo del contenido de carbono, tales como la perlita (acero X52E), o una ferrita acicular de grano fino con perlita y/o carburos preferencialmente distribuidos en fronteras de grano como en el acero X52T, (ver sección 5.1.3).

Los aceros expuestos a medios de  $H_2S$  acuoso absorben hidrógeno atómico producido en su superficie mediante la reacción de corrosión entre el  $H_2S$  y el acero. Cuando los átomos de hidrógeno penetran al acero y se precipitan en las intercaras matriz-inclusiones, puede presentarse un agrietamiento significativo en aceros de baja aleación con baja a mediana resistencia. La microestructura de laminación del acero X52E induce mayor resistencia mecánica que la microestructura del acero X52T como se observa en la tabla 5.2 de la sección 5.1.1. Sin embargo el acero X52T tiene mayor tenacidad debido muy posiblemente a su tratamiento de templado-revenido, el cual también induce una distribución más uniforme de partículas de segunda fase tales como carburos, nitruros o carbonitruros y menores densidades de dislocaciones como se describe en la sección 5.1.3. Por lo tanto en un proceso de deformación localizada como la punta de la grieta, este acero tiende a tener una menor densidad de dislocaciones en esta, a la vez que puede absorber más deformación. Los parámetros microestructurales son importantes sobre el comportamiento de los aceros con respecto al hidrógeno debido a que está bien documentado que (84), las partículas de segunda fase son sitios de atrapamiento de hidrógeno irreversibles y si estos se encuentran distribuidos de una manera uniforme en el acero pueden reducir la cantidad de hidrógeno en las dislocaciones que se encuentran en regiones de la punta de grieta, por lo tanto reduce los efectos de este para agrietar el acero. Mas aún, si la densidad de dislocaciones es menor, como es el caso del acero X52T; el

comportamiento del acero con respecto al agrietamiento debido al hidrógeno puede verse favorecido.

Dos soluciones se presentan con el fin de reducir el nocivo efecto de las inclusiones de sulfuro. Estas son, el control químico de la forma de las inclusiones mediante el tratamiento de los aceros con calcio o tierras raras, y la producción de aceros con contenidos de azufre extra bajos (menores al 0.002%) (6,7). Del análisis hecho en la sección 5.1, se ve que se tomaron estas alternativas en los dos aceros. Las tablas 5.3 y 5.4 mostradas en la sección 5.1.2 muestran que la forma y distribución de las inclusiones encontradas en los dos presentan una forma preferencialmente redondeada (factor de forma) que se explica por el efecto de la globulización del Ca sobre las inclusiones. De las mismas tablas se puede observar que el acero X52T es ligeramente más limpio que el acero X52E, como se aprecia de su menor relación de área de inclusiones al área total. Sin embargo el valor de esta relación para el X52E se considera muy baja. Mas aún no se encontraron inclusiones alargadas ni bandas o fases duras en la microestructura de los dos aceros. Todo lo anterior es importante por que la limpieza de los dos aceros contribuye a minimizar el fenómeno del agrietamiento asistido por hidrógeno, pudiendo dejar a un lado siempre y cuando no este presente un intensificador de esfuerzo, la medida en la que los aceros puedan atrapar mayor o menor hidrógeno en sus microestructuras. Esto se evidencia en la sección 5.3.2, (ver discusión de la Figura 5.25).

#### **5.4.1 Permeabilidad de Hidrógeno.**

Las gráficas mostradas en la Figura 5.39 muestran las curvas de permeabilidad que corresponden a la difusión de hidrógeno de los aceros microaleados X52E y X52T a temperatura ambiente en solución NACE y a 50 °C y 200 KPa con 1500 ppm de H<sub>2</sub>S y 50,000 ppm de NaCl. La discusión se centrará en el efecto de la temperatura. La densidad de corriente de permeabilidad  $J$  (mA.cm<sup>-2</sup>) fue normalizada con respecto a  $J_{max}$  (densidad de corriente máxima en mA.cm<sup>-2</sup>). A

temperatura ambiente, la mayor velocidad de difusión de hidrógeno fue para el acero X52T, mientras que el acero X52E muestra una velocidad de difusión menor. A 50 °C, el acero X52T sigue teniendo la velocidad de difusión más alta pero en este caso aunque el acero X52E tiene la misma tendencia a tener menor velocidad de difusión de hidrógeno es menos significativa que a temperatura ambiente. También, es evidente de la forma de las curvas que la difusión de hidrógeno es directamente proporcional al incremento en la temperatura.

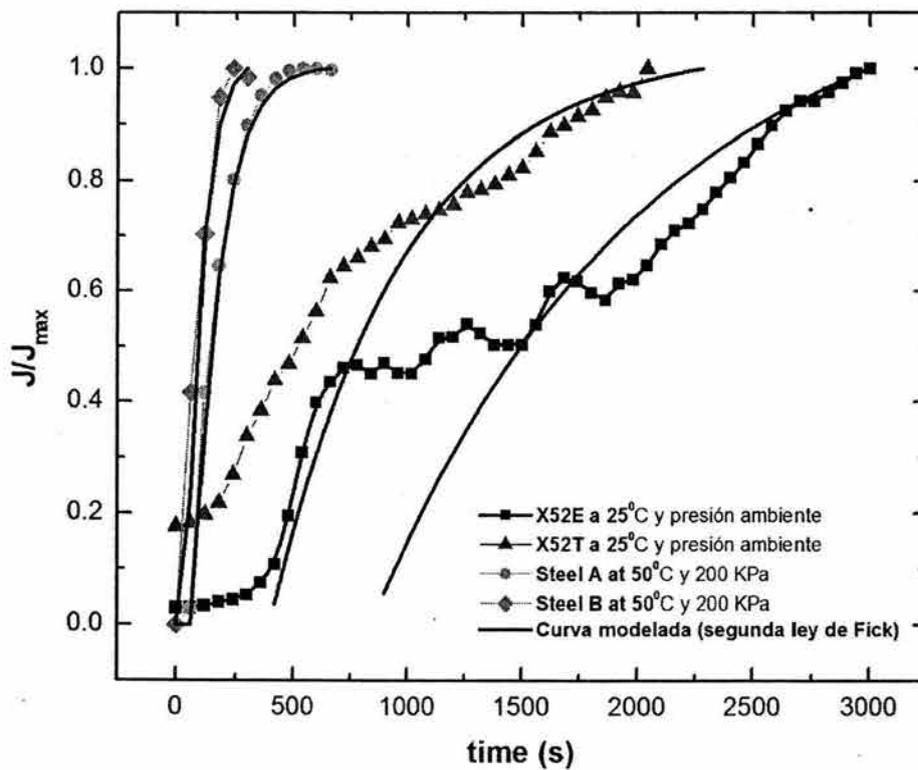


Figura 5.39. Curvas de Permeabilidad de Hidrógeno.

En la Figura 5.39 también se hizo una comparación entre las curvas experimentales y curvas modeladas derivadas de la Segunda ley de Fick para el fenómeno de difusión de hidrógeno, conocida como la solución de Fourier a la segunda ley de Fick para difusión cristalina (85), calculada con los valores obtenidos del análisis de los transientes de permeabilidad. La buena concordancia

de las curvas experimentales a 50 °C y las curvas teóricas, indican que a esta temperatura la energía dada al sistema es suficiente para incrementar la movilidad del hidrógeno, decreciendo la probabilidad de ser atrapado por trampas reversibles e irreversibles, como si el proceso de difusión de hidrógeno fuera controlado solo por la difusión en la red. Por lo tanto, esto decrece dramáticamente la posibilidad de los efectos del hidrógeno en ambos aceros.

Por otro lado, las curvas a temperatura ambiente muestran poca concordancia con las curvas modeladas en ambos aceros siendo mas marcada para el acero X52E. Esto puede relacionarse a que el hidrógeno pueda atraparse en mayor medida en trampas reversibles e irreversibles. La pendiente menor del acero X52E significa una mayor densidad de sitios para la captura del hidrógeno, por lo que le toma más tiempo alcanzar un estado estable hasta que todas las trampas sean llenadas. Es sabido que las dislocaciones son trampas mas reversibles que los precipitados y las inclusiones (84). En el presente caso el acero X52T tiene una menor densidad de dislocaciones que el acero X52E (sección 5.1.3). Esta bien documentado en la literatura que en aleaciones de bajo carbono y aceros microaleados que han sido deformadas, el tratamiento de revenido baja la densidad de dislocaciones hasta por un orden de magnitud, dependiendo de la temperatura de revenido (5). También se ha reportado que el tratamiento de revenido induce la redistribución uniforme y el engrosamiento de precipitados y partículas de segunda fase (86,87). Por lo tanto, en el caso de que el acero X52T pudiera retener mas hidrógeno que el acero X52E en trampas irreversibles distribuidas uniformemente como en precipitados, que en trampas reversibles debido a una densidad de dislocaciones menor, lleva al acero X52T a ser menos susceptible a los efectos del agrietamiento por hidrógeno.

La tabla 5.12 muestra los valores de la corriente de permeabilidad (J), el coeficiente de difusión efectiva  $D_{eff}$  y la concentración de hidrógeno atómico ( $C_0$ ) en el lado de carga de hidrógeno de la muestra para ambos aceros. Tales mediciones nos dan información del hidrógeno móvil no atrapado. Las

difusividades efectivas  $D_{\text{eff}}$  de los átomos de hidrógeno se muestran en la Figura 5.40 como una función del inverso de la temperatura. La difusividad efectiva decrece de manera significativa por un orden de magnitud a 25 °C para ambos aceros en relación a los valores de la difusividad efectiva a 50 °C; esto demuestra que la temperatura juega un papel importante en relación a dar mayores velocidades de difusión de hidrógeno. También se puede decir que existe una gran diferencia entre ambos aceros en la difusividad efectiva, teniendo a beneficiar mas al acero X52T a 50 °C. Esta diferencia puede ser debida a la reducción de la densidad de las trampas reversibles (dislocaciones) para el acero X52T dando lugar a una mayor área libre de trampas para que el hidrógeno pueda difundirse libremente además de una mejor distribución de los precipitados.

**Tabla 5.12. Datos para la permeabilidad de hidrógeno en ambos aceros**

T (K)	T (°C)	Steel	J(mA.cm <sup>-2</sup> )	$D_{\text{eff}}$ (x10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$C_0$ (x10 <sup>-2</sup> átomos de H.cm <sup>-3</sup> )
298.16	25	X52E	0.1494	0.1523	26.44
298.16	25	X52T	1.19x10 <sup>-5</sup>	0.243	0.002741
323.16	50	X52E	0.192	1.08	4.61
323.16	50	X52T	0.746	2.76	0.42754

Es importante enfatizar que la difusividad efectiva no es una simple propiedad del material sino una función de las condiciones de carga, con respecto a los sitios de atrapamiento de hidrógeno, y estos valores son específicos a estas condiciones. No obstante, es posible predecir la variación de la difusividad efectiva  $D_{\text{eff}}$  con respecto a  $C_0$ , esto se ilustra en la Figura 5.41 para ambos aceros. De esta Figura se obtuvieron, las velocidades de  $D_{\text{eff}}$  con respecto a la concentración, dando valores de  $-0.043 \times 10^{-4}$  y  $5.92 \times 10^{-4}$  (cm<sup>5</sup>.mol<sup>-1</sup> H<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) para los aceros X52E y X52T respectivamente, también se puede observar que la difusividad efectiva se incrementa conforme se aumenta la temperatura en los dos aceros. Por lo que la mayor evolución de hidrógeno fue para el acero X52T.

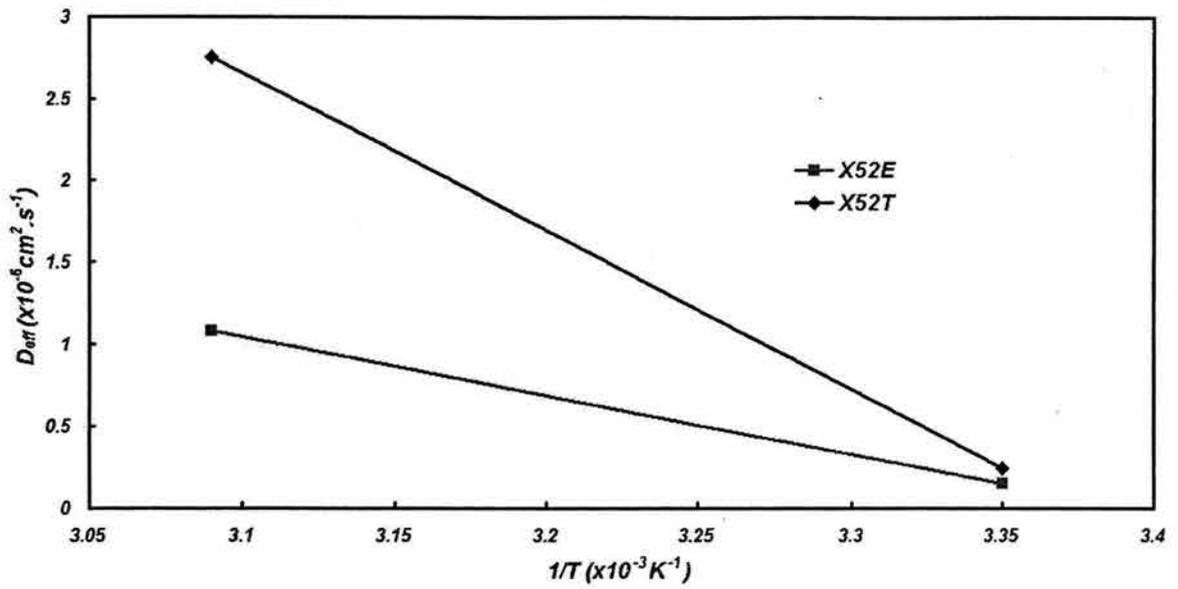


Figura 5.40. Difusividades de hidrógeno en los aceros investigados contra el recíproco de la temperatura.

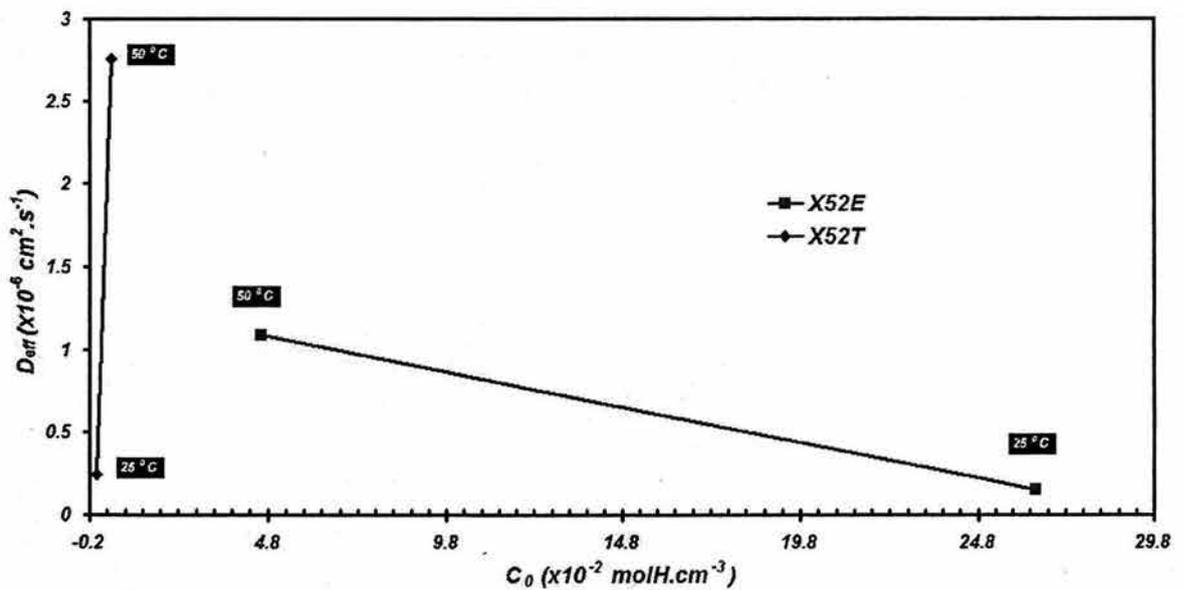


Figura 5.41. Variación de la difusividad efectiva ( $D_{\text{eff}}$ ), con respecto a la concentración de hidrógeno atómico ( $C_0$ ) a temperatura ambiente y a 50 °C y 200 KPa.

La energía de activación ( $\Delta E_0$ ) para la diffusion de hidrógeno para los dos aceros fue evaluada de los datos de la Figura 5.41 usando la ecuación 5.12 (88):

$$\Delta(\log(D_{\text{eff}}))/\Delta(1/T) = -\Delta E_0/2.303R \quad (5.12)$$

En donde R es la constante de los gases ( $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Las energías de activación calculadas ( $\Delta E$ ) son 67.0051 y 83.1182 ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) para los aceros X52Ey X52T respectivamente. Estos resultados muestran la influencia de la naturaleza de los aceros para que la difusión de hidrógeno tenga lugar. El acero X52T tiene la mayor energía de activación, lo que significa que todos los procesos de activación para el hidrógeno tomarán más tiempo que para el acero X52E. Finalmente, se espera que la mayoría del hidrógeno absorbido en estos aceros tiene que fijarse en trampas irreversibles, por lo tanto el hidrógeno fijado en estos sitios fuera de la zona de la punta de la grieta no estará involucrado en los procesos de fragilización y agrietamiento de los aceros. Por lo tanto, entre mayor número y distribución mas homogénea de trampas irreversibles contenga el acero, mayor sera su resistencia en contra del agrietamiento inducido por hidrógeno o del agrietamiento por fragilización por hidrógeno, si solo se encuentra una cantidad limitada de hidrógeno. Pero, en condiciones en donde el hidrógeno continuamente se esta generando, ya sea por corrosion u algún otro proceso, la actividad del hidrógeno en la vecindad de la grieta es decisiva debido a las siguientes razones: 1) Los sitios de atrapamiento de hidrógeno reversibles tales como las dislocaciones no pueden retener por largos tiempos al hidrógeno, y 2) Las trampas irreversibles después de cierto tiempo pueden saturarse dejando libre todo el hidrógeno que pudiera estarse generando. La combinación de estos escenarios llevan a la existencia de hidrógeno móvil el cual puede jugar su papel en el deterioro por fragilización en las regiones de la punta de la grieta de los aceros.

El comportamiento descrito anteriormente, bajo las condiciones mas severas de concentración del medio (solución NACE) a temperatura y presión ambiente y a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y 200 KPa. Se infiere que de manera analoga a lo visto por los resultados de

las pruebas de velocidad de corrosión y susceptibilidad al agrietamiento (mediante probetas MWOL), que la tendencia de la permeabilidad de hidrógeno en los dos aceros tiende a bajar debido a la baja en la concentración de  $H_2S$  en los otros medios propuestos, por lo que el comportamiento observado de las pruebas de permeabilidad anteriores describen por completo la fenomenología de la permeabilidad de hidrógeno en estos aceros.

#### **5.4.2 Interacción de la Concentración de Hidrógeno con la Microestructura**

El análisis de la microestructura, combinado con los resultados de las pruebas para la resistencia al agrietamiento, velocidades de corrosión y permeabilidad de hidrógeno, proveen un entendimiento de los factores metalúrgicos que controlan el comportamiento al agrietamiento de los aceros en los medios amargos.

La iniciación de la grieta depende de la concentración del hidrógeno en sitios con defectos críticos, influenciados por la naturaleza, densidad y distribución de trampas de hidrógeno. Pressouyre (89), ha demostrado que el papel de una trampa sobre la degradación de un material depende de su naturaleza física, su reversibilidad, su energía de activación y también de las propiedades mecánicas del mismo material. Los precipitados, límites de grano y dislocaciones están documentados como trampas para hidrógeno. Dependiendo de la energía de interacción del hidrógeno, los defectos de red pueden actuar como trampas reversibles o jugar un papel mixto (i.e. como vertedero o fuente). La energía de interacción entre sitios de red intersticiales y átomos de hidrógeno ( $E = 0.08$  eV) es menor que las asociadas con dislocaciones ( $E=0.25-0.3$  eV), límites de grano ( $E = 0.25-0.6$  eV) y carburos ( $E = 0.6-1$  eV) (90). Por lo que, todos estos sitios son trampas potenciales. Sin embargo, mientras que las trampas de alta energía como los precipitados, se distribuyen de manera homogénea, promueven una menor difusión y una repartición homogénea del hidrogeno en el material, otros defectos como las dislocaciones y límites de grano paralelos al flujo de hidrógeno pueden favorecer mediante una difusión preferencial, la acumulación del hidrógeno en

zonas localizadas, los cuales vienen a ser sitios con una debilidad en particular, caracterizada por la formación de microgrietas locales tanto transgranulares (Figuras 5.18, 5.19b y 5.20) como intergranulares (Figuras 5.23 y 5.24).

La captura del hidrogeno puede compararse con las estimaciones de los sitios de atrapamiento de hidrógeno viables asociados con dislocaciones y precipitados, asumiendo que estos están completamente saturados. Estas estimaciones están basadas en observaciones de MET y pretensiones sobre el número de sitios de trampas por defecto (ver sección 5.1.3). Para el caso de las dislocaciones, asumiendo que el número de estas por  $\text{cm}^2$  pudieran atrapar un átomo de hidrógeno. Las densidades de dislocaciones calculadas para los aceros X52E y X52T fueron de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  y de  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  respectivamente. La estimación de los sitios de captura asociados con las partículas de segunda fase (precipitados, inclusiones, etc.) son mas inciertos debido a dificultades en modelar la intercara partícula-matriz. Las estimaciones tomadas de la literatura dan valores de densidad de sitios de captura viables del orden de  $10^{19}$ - $10^{21}$  sitios/ $\text{cm}^3$ , y observaciones en autoradiografías de alta resolución indican que los precipitados de vanadio son los sitios mas fuertes de captura de hidrógeno (91).

Considerando lo anterior y asumiendo que un átomo de hidrógeno pudiera ser capturado por una dislocación, se puede decir que existe una competencia mayor entre las trampas asociadas con las dislocaciones y con las asociadas con los precipitados, para el acero X52E. Mientras que en el acero X52T la concentración del hidrógeno en la intercara precipitado-matriz es considerablemente mas alta que en las dislocaciones.

La mayor susceptibilidad al agrietamiento del acero X52E mostrada en la sección 5.3.4 puede atribuirse al efecto de la interacción del hidrógeno con las dislocaciones de la red, las cuales promueven la acumulación del hidrógeno en sitios críticos (puntas de grieta, intersecciones de límites de grano) mediante trayectorias de circuito corto. En el acero X52E el cual tiene una mayor resistencia,

la precipitación de finos precipitados, aunque atrapan una concentración de hidrógeno comparable o mayor que las dislocaciones, sólo pueden producir efectos de retardo sobre los efectos del hidrógeno. Más aún, una alta densidad de dislocaciones local también puede contribuir a la fragilización intergranular a través de la activación de procesos preferenciales de difusión de hidrógeno. Para el acero X52T su menor susceptibilidad a agrietarse puede asociarse a la reducción de la densidad de trampas con bajas energías de enlace asociadas con las dislocaciones. Adicionalmente, la precipitación de manera más homogénea de sus partículas sobre todo las de vanadio contribuyen aún mas a la resistencia al agrietamiento, promoviendo una menor difusión y una repartición más uniforme del hidrógeno sobre todo en zonas fuera de la punta de la grieta (Figura 5.38).

## Referencias

1. NRF-001-pemex, p. 12, 2000
2. J. Heslop and N. J. Petch, *Phil. Mag.* 3, p. 1128, 1958
3. L.J. Cuddy, *Plastic Deformation of Metals*, Academic Press New York, p.129, 1975
4. J.H. Gross, E.H. Kottcamp, and R.D. Stout, *Welding Journal*, 37(4) pp. 160-168, 1958.
5. T. Hara, S. Takaki, in *THERMEC'97, Proc of the 1997 TMS Symp.*, eds. T. Chandra and T. Sakai (TMS Warrendale, P.A.) p. 177, 1997
6. Y. Tomita: Effect of desulphurization and calcium treatments on the inclusion morphology of 0.4C-Cr-Mo-Ni steel. *J. Mater. Sci* 29(11) pp. 2873-2878, 1994.
7. T. T. Le and M. Ichikawa: Optimization of Calcium Treatment at Dofasco. *Proc. Second Can.-Jpn. Symp. on Modern Steelmaking and Casting Techniques*, pp, 29-38, 1994.
8. S. Gustaffson; Alloying by wire feeding. *Steel Times Int*, 14(1) pp.18-20, 1990.
9. C. Blais, G. L'Esperance, H- Lehuu, C. Forget, Development of an Integrated Method for Fully Characterizing Multiphase Inclusions and its Application to Calcium-Treated Steels, *Materials Characterization* 38, pp. 25-37, 1997.
10. Y. Tomita Fracture toughness of calcium-modified ultra-high strength 4340 steel. *Metall. Trans, A* 21A:2739-2745 (1990).
11. V. Presem, B, Korousic and J, W. Hastie Thermodynamic conditions for inclusions modification in calcium-treated steel. *Steel Res.* 62(7) pp. 289-295, 1991.
12. C. Gatellier, H. Gaye, J. Lehmann, J. N. Pontoire, and P. V. Riboud; Physicochemical aspects of the behavior of inclusions in steels. *Steel Res.* 64(1) pp. 87-92, 1993.
13. M. Wakoh/ T. Sawai, and S. Mizogudü. Control of Oxide Particles in Steels as the Nuclei of MnS Precipitation. *Proc. Second Can.-Jpn, Symp, on Modern Steelmaking and Casting Techniques*, pp. 39-49 1994.
14. M. Militzer, E.B. Hawbolt, T.R. Meadowcroft, *Metall. Mater. Trans. A*, vol 31A pp. 1247-1259, 2000
15. E.V. Pereloma, J.D. Boyd, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 808-817, 1996
16. M. Militzer, D.Q. Jin, I.V. Samarasekera, in *Advances industrial Materials*, D.S. Wilkinson, W.J. Poole, and A. Alpas, eds., The Metallurgical Society of CIM, Montreal, pp. 63-77, 1998.
17. Z. Chen, M.H. Loretto, R.C. Cochrane, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 836-844, 1987
18. S.G. Hong, H.J. Jun, K.B. Kang, C.G. Park. *Scripta Mater.* 48 p. 1201, 2003
19. D.O. Wilshynsky-Dresler, D.K. Matlock, G. Krauss, *Int. Forum for Physical Metallurgy of IF Steels-94*, ISIJ, Tokio, p.13, 1994
20. I. Tamura, H. Sekine, T. Tanaka, C. Ouchi, *Thermomechanical Processing of High Strength Low Alloy Steels*, Butterworth and Co., London, 1988

21. H. Hakasugi, H. Matsuda, H. Tamehiro, Steels for line pipe and pipeline fittings. London, The Metals Society, p.90–5, 1983.
22. L.J. Cuddy, J.S. Lally, L.F. Porter, in Proc. Conf. on HSLA Steels Technology and Applications, Ohio, American Society for Metals; pp. 697–703, 1983.
23. R.G. Baker, J. Nutting, in Precipitation Process in Steels, The Iron and Steel Institute, London, pp. 1-21, 1959
24. K. Ushioda, N. Yoshinaga, O. Akisue, ISIJ Int, 34 No.1, p. 85, 1994
25. Wilhelm S.M., Abayarathna D., Corrosion 50 (2) p. 152, 1994
26. M. Pourbaix, "Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", J.C. Scully Eds., NATO, Brussels, p.17, 1971.
27. A. Turnbull, J.G.N. Thomas, Jor. Electrochem. Soc., 129, p.1412, 1982.
28. R.N. Parkins, British Corrosion Journal, vol 31, No. 4, pp. 288-293, 1996
29. T.A. Ramanarayannan, S.N. Smith Corrosion 46 (1) p. 66, 1990.
30. H. Vedage, T.A. Ramanarayannan, J.D. Munford, S.N. Smith, Corrosion 49 (2) p. 114, 1993
31. H. Ashai, Y. Sogo, and H. Higashiyama: Corrosion 87, San Francisco, CA, paper no. 290, 1987
32. R. Viswanathan and S.J. Hudak: Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, Moran, W.Y., 1975, A.W. Thompson and I.M. Bernstein, eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, p 262, 1975.
33. R. Francis, S. Byrne, G. Warburton, Corrosion 53, p. 234, 1997
34. F.P. Ford, Models and Predictions of Environmentally Assisted Cracking, Corrosion Sous Contrainte, Phenomenologie et Mecanismes, Bombannes, France, Tome 1-M1, p. 33, 1990
35. J.B. Geer, Materials Performance, pp. 11-23, 1975
36. M. Bernstein, M. Dollar, Proc. Fourth Int. Conf. On the "Hydrogen Effects on Materials Behavior", eds. N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS, Warrendale, PA, pp. 703-715, 1990
37. D. Bhattacharjee and J.F. Knott, Acta Metall. and Mater. Vol. 42. No. 50, p.1747-1754, 1994
38. J.L. Albarran, L. Martinez, and H.F. Lopez, "Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel", Corrosion Science, 41 pp. 1037-1049, 1998
39. J.L. Albarran, L. Martinez H.F.Lopez and, "Improved Sour Gas Resistance of X80 Steel after Quenching and Tempering I", The British Corrosion Journal, Vol. 33, No. 3, pp. 202-205, 1998.
40. Mintz B. and Campbell P., Mater. Sci. Tech. 5, p.155, 1989.
41. F.P. Ford, Environmental Induced Cracking: The Interaction Between Mechanism and Design, Conf. Proceedings, Corrosion/86, Symposium on Environmental Cracking; The Interactions Between Mechanisms and design, NACE, p. 113, 1986.
42. J.L. Albarrán, L. Martínez. and H.F López, Scripta Materialia, Vol. 38. No. 5, pp. 751-752 1998
43. D.G. Westlake, Metall. Trans. ASM, Vol. 62, p. 1000, 1969

44. H.K. Birnmaun, Hydrogen Effects on Material Behavior in TMS AIME Conf. Proc., eds. N.R. Moody, A.W. Thompson (Warrendale P.A: TMS-AIME, p. 639, 1990
45. R. N. Parkins, Corrosion Science 20, p. 147, 1980
46. E. Anelli, L. Cariboni, A. Mascanzoni, Analysis of metallurgical factors controlling the SSCC resistance of quenched and tempered microalloyed steels, in : Processing, Microstructure and Properties of HSLA steels. Edited by A.J. DeArdo. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 489, 1988
47. Th. Boellinghaus H. Hoffmeister, Corrosion Vol. 56, No. 6 pp. 611-614, 2000
48. P. Lamcombe, M. Aucouturier, J Chene, Hydrogen Trapping and Hydrogen Embrittlement in Hydrogen Emrittlement and Stress Corrosion Cracking, Eds. R. Gibala, R.F. Hehemann, ASM Metals Park, Ohio p. 95, 1992
49. Ciszewski, T. Radomski and M. Smialowski, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys." Ed. R. W. Staehle, J. Hochman, R.o. McCrighth and J.E. Slater. (Houston TX. NACE), p.671, 1977
50. C.M. Hudgins, Jr., and R.L. Mcglasson, "The Effect of Temperature ( 75-400 oF) on Aqueous Stress Corrosion Cracking Behavior of an N-80 Type Steel", Tuttle, R.N. and Kane, R.D., eds., "H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil and Gas Production – A Compilation of Classic Papers", NACE, Houston, TX, p. 90, 1981
51. L.M. Dvoracek, Corrosion, Vol. 26, p. 177, 1970
52. A. Turnbull, A. Griffiths, T. Reid "Hydrogen Embrittlement of Duplex SS- Simulating Service Experience." CORROSION/99, paper no. 148 (Houston, TX: NACE), 1999
53. X. Mao, D. Li, Proceedings of the Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 287-292, 1993
54. F. P. Ford, D.F. Taylor, P.L. Andresen, R. G. Ballinger, EPRI NP-5064M, 1987
55. P.R. Rhodes, G.A. Weich, L. Abrego, "SCC Susceptibility of DSS in Sour Gas Environments", in Duplex Stainless Steels, ed. R.A. Lula (Materials Park, OH: ASM), p.757, 1983
56. H. Amaya, M. Ueda, "Effect of Test Solution Compositions on Corrosion Resistants of 13Cr Materials in a Little Amount of H<sub>2</sub>S Environment" CORROSION/99, (Houston, TX: NACE), paper no. 585, 1999
57. T. Hara, H. Asahi, Corrosion 56; p. 533, (2000)
58. K. Denpo, H. Ogawa, Corrosion 53 p. 718, 1997
59. H.G. Nelson, D.P. Williams, A.S. Tetelman, Met. Trans. 2, p.953, 1971
60. J.L. Albarrán, A. Aguilar, L. Martínez, H.F. López, Corrosion, vol. 58, No. 9, p. 787, 2002
61. C. Batt, J. Dodson, M.J. Robinson, British Corrosion Journal, Vol. 37, No. 3, p. 196, 2002
62. C.S. Carter, Engr. Fract. Mech. 3, p. 1, 1971
63. N.S. Stoloff, Surfaces and Interfaces, 2, p.157, 1968
64. M. Gell, W. D. Robertson, Acta. Met. 12, p. 108, 1964
65. A.S. Tetelman, S. Kunz, in Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, eds. R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McGrighth and J.E. Slater, NACE, France, Uniex-Firminy, p. 364, 1977

66. C.D. Beachem, *Metall. Trans.* 3A p. 437, 1972
67. C.D. Beachem, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, R.W. Staehle et al. Eds. (NACE, Houston, Tx,) p. 376, 1977
68. J.P. Hirth, *Metall. Trans.* 11A, p. 861, 1980
69. T. Tabata and H.K. Birnbaum, *Scripta Metall.* 17 p. 947, 1983
70. T. Tabata and H.K. Birnbaum, *Scripta Metall.* 18 p. 231, 1984
71. S.P. Lynch, *Advances of Mechanics and Physics of Surfaces*, R.M. Latanision and T.E. Fisher Eds., 2 p. 264, 1983
72. H.K. Birnbaum, *Hydrogen Effects on Material Behavior*, N.R. Moody and A. W. Thompson Eds. (The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale) p. 639, 1990
73. I.D. Lee, T. Goldenberg and J.P. Hirth, *Metall. Trans.* 10A p. 199, 1979
74. O.A. Onyewuenyi and J.P. Hirth, *Metall. Trans.* 14A p. 259, 1983
75. S.P. Lynch, *Acta Metall.* 36 pp. 2639-2661, 1988
76. S. Jani, M. Marek, R.F. Hochman and E.I. Meletis, *Metall. Trans.* 22A pp. 1453-1461, 1991
77. W.F. Flanagan, P. Bastias and B.D. Lichter, *Acta Metall. Mater.* 39 pp. 695-705, 1991
78. S. V. Nair, *Fracture Mechanics: Microstructure and Micromechanisms*, Eds. S. V. Nair, J.K. Tien, R.C. Bates and O. Buck, ASM International, Materials Park, OH. pp. 169-199, 1990
79. F. Gutierrez-Solana, A. Valiente, J. González and J.M. Varona, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 27A, pp. 291-304, 1996
80. Bernstein I.M., *Mater. Sci. Eng.* 6 pp. 1-19, 1970
81. H.J. Engelmann and K. Mummert, *Werkst. Korros.* 43 pp. 161-165, 1992
82. S. Jani, M. Marek, R.F. Hochman and E.I. Meletis, *Metall. Trans.* 22A pp. 1453-1461, 1991
83. H. Hänninen, *Int. Met. Rev.* 24 pp. 85-135, 1979
84. B. D. Craig, *Metall. Trans.*, 13A, 1099, 1982
85. A. Turnbull, in *Hydrogen Transport and Cracking in Metals*, Proceedings, The National Physical Laboratory, Tendington, UK. Edited by A. Turnbull, pp. 129-141 1994
86. M. Charleux, W.J. Poole, M. Militzer, and A. Deschamps, *Metall. Trans.*, 32A, pp. 1635-1647, 2001
87. S. W. Yang, C.J. Shang, X.M. Wang, Y. Yuan and X.L. He, in *The Fourth International Conference on HSLA Steels*, Xi'an, China, Edited by L. Guoquan, W. Zubin, W. Fuming, Z. Hongtao, pp. 227-232, 2000
88. M. Ohring, *Engineering Materials Science*, Academic Press, p. 266, 1995
89. G.M. Pressoyre, "A Classification of Hydrogen Traps in Steel" *Met. Trans. A*, 10a pp. 1571-1573, 1979
90. G.M. Pressoyre, "A Classification of Hydrogen Traps in Steel" *Met. Trans. A*, 10a pp. 1571-1573, 1979
91. J.C. Carbonier et al, *Met. Trans A*, 9a, pp. 1571-1580, 1985

## CAPÍTULO 6

### Conclusiones

1. Los dos aceros tienen una alta resistencia a agrietarse bajo carga constante. Sólo a altos factores de intensidad de esfuerzo y severas condiciones en el medio, así como la presencia de una pregrieta, dan lugar a que estos aceros presenten un agrietamiento significativo. Los aceros no son susceptibles a agrietarse en gran medida a sus propiedades mecánicas.
2. El proceso de agrietamiento observado en condiciones de temperatura y presión ambiente, en los dos aceros depende de su microestructura, causando mayor agrietamiento en el acero X52E mediante mecanismos que involucran agrietamiento debido al hidrógeno y preferentemente por mecanismos por disolución en el acero X52T.
3. El hidrógeno (atómico) se genera a partir del  $H_2S$  mediante una reacción de corrosión con los aceros, y su efecto resulta en una reducción localizada de la ductilidad cuando se alcanza un valor crítico de la intensidad del esfuerzo, a una distancia localizada desde la punta de la grieta con respecto a una característica microestructural (dislocaciones, precipitados, límites de grano, etc), sí la deformación alcanza un valor crítico.
4. Se producen microgrietas que crecen inestablemente en los alrededores de la zona afectada por el hidrógeno que unidas con otras mediante procesos de deformación plástica, propagan la grieta de manera transversal, arrestándose como una consecuencia de la desaparición de las condiciones de propagación a una distancia X de la punta de la grieta inicial.
5. Las condiciones críticas que provocan el agrietamiento están formuladas en el contexto de la mecánica de la fractura y representan criterios locales para la iniciación de la fractura bajo la presencia del hidrógeno.
6. Se observa el debilitamiento en interfases (inclusiones, límites de grano, etc) en ausencia de una intensidad de esfuerzo, por la acumulación de hidrógeno en estos sitios, lo cual forma agrietamiento intergranular en límites de grano y agrietamiento transgranular en inclusiones.

7. A temperatura y presión ambiente el acero X52T muestra mayores velocidades de crecimiento de grieta, pero arresta la grieta en menos tiempo, mostrando un crecimiento de grieta mucho menor con respecto al acero X52E. Esto, se debe a que puede acumular mas deformación en frente de la punta de la grieta, y a que la grieta tiende a despuntarse disolviendo los granos por corrosión debido a su microestructura.
8. El acero X52E no muestra un despunte en frente de la grieta, sino microagrietamiento, debido a que la precipitación coherente de partículas de elementos microaleantes como el Nb, producen una gran deformación, alrededor de la cual nuclea hidrógeno molecular. Sin embargo, estas grietas se arrestan rápidamente por las fronteras de grano, produciendo una gran cantidad de pequeñas grietas (microgrietas), distribuidas enfrente de la grieta principal.
9. El crecimiento de grieta, a 50 °C y 200 KPa fue un proceso condicionado por la concentración del H<sub>2</sub>S y del NaCl, mostrando un mayor crecimiento de grieta a mayores concentraciones en ambos aceros, lo cual demuestra que existe un sinergismo entre el H<sub>2</sub>S y el NaCl para incrementar la cantidad de hidrógeno disponible, para difundir al interior del acero, produciendo un incremento en la velocidad de propagación de las grietas de hasta dos ordenes de magnitud.
10. El incremento de las velocidades de corrosión encontradas a 50 °C y 200 KPa, con una concentración de H<sub>2</sub>S de 100 ppm se debe a la concentración de NaCl, ya que, el efecto del H<sub>2</sub>S a esta concentración se ve fuertemente disminuido, dando lugar a una reducción del hidrógeno producido por la reacción de corrosión del H<sub>2</sub>S con el acero. Esta conclusión y la anterior (9), así como la conclusión 1, demuestran que la concentración del H<sub>2</sub>S en la solución es crítica para producir un agrietamiento significativo en estos aceros.
11. Se observó un cambio significativo en la morfología de la punta de la grieta en el acero X52E a 50 °C con respecto a su morfología de punta de grieta a temperatura y presión ambiente (formando microgrietas). Al igual que el

acero X52T, mostró una marcada corrosión evidenciada por bulbos de disolución en su punta de grieta lo que demuestra que aunque no se descarta el crecimiento de grieta en donde se involucra el hidrógeno, la disolución dicta las condiciones de agrietamiento para los dos aceros.

12. Las inclusiones demostraron no jugar un papel clave para el agrietamiento de estos aceros, debido al análisis químico de sus inclusiones, los dos aceros presentan un buen tratamiento de globulización con calcio, aparte de que se encuentran homogéneamente distribuidas y su densidad no es significativa en los dos aceros.
13. La reducción del efecto del hidrógeno sobre el agrietamiento en ambos aceros a 50 °C y 200 kPa, se relaciona directamente con el aumento de la permeabilidad del hidrógeno a esta temperatura. Por lo que el aumento de temperatura (en este caso +25 °C) es una buena medida para el control de los efectos del hidrógeno sobre el agrietamiento.
14. Los parámetros microestructurales que controlan la permeabilidad y atrapamiento del hidrógeno son: la densidad de dislocaciones y la forma en la que los precipitados se distribuyen dentro de los aceros.
15. Los precipitados actúan como trampas menos reversibles para retener el hidrógeno. La microestructura del acero X52T (templada y revenida) distribuye más uniformemente la captura del hidrógeno debido a una distribución más homogénea de sus partículas de segunda fase y precipitados.
16. Para el acero X52E existe una competencia entre los sitios de atrapamiento de hidrógeno relacionados con dislocaciones y los sitios relacionados con los precipitados, llevando a una buena respuesta al agrietamiento por hidrógeno a 50 °C. Pero es menos adecuado que el acero X52T a temperatura ambiente.
17. El mejor comportamiento al agrietamiento del acero X52T con respecto al acero X52E se relaciona a su menor densidad de dislocaciones.
18. En base a los resultados obtenidos, se puede decir que la microestructura producida por templado y revenido del acero X52T tiene una menor

susceptibilidad a agrietarse con respecto a la microestructura bandeada producida por laminación controlada del acero X52E, bajo los medios estudiados.