

00587



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Tenso-corrosión del acero X-70 en soluciones  
de cloruros, carbonatos y sulfatos**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN INGENIERIA**  
P R E S E N T A:

**Alvaro Torres Islas**

ASESOR  
DR. JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ

Mexico,D.F.

2005

m344070



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.

**BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.**  
**Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.**  
**Presente.**

Me es grato informarle que el alumno **ALVARO TORRES ISLAS** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Campo de Conocimiento Ingeniería Química Área Materiales Campo Disciplinario Metalurgia (Clave 5039), con el proyecto **"TENSO-CORROSION DEL ACERO X-70 EN SOLUCIONES DE CLORUROS, CARBONATOS Y SULFATOS"**, ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Julio Alberto Juárez Islas (IIM)
Primer Vocal:	Dr. Víctor Manuel Salinas Bravo (IIE)
Segundo Vocal:	Dr. Jorge Antonio González Sánchez (UA Camp.)
Tercer Vocal:	Dr. Lorenzo Martínez Gómez (CCF)
Secretario:	Dr. Juan Genescá Llongueras (FQ)
Primer Suplente:	Dr. Carlos González Rivera (FQ)
Segundo Suplente:	Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes (CCF)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
Ciudad Universitaria, D. F., 12 de abril de 2004.

El Coordinador



**DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO**

C.c.p. Integrantes del Jurado.  
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.  
C.c.p. Interesado.  
\*ggm.

# AGRADECIMIENTOS

- A Dios por haberme permitido alcanzar una meta más.
- A mi asesor Dr. José Gonzalo González Rodríguez por la confianza brindada, enseñanzas y apoyos a lo largo de este trabajo.
- A todos y cada uno de los miembros del Jurado revisor por sus comentarios y sugerencias.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), DGEP-UNAM, PAEP-UNAM, y al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por el financiamiento proporcionado para llevar a cabo mis estudios de Doctorado en Ingeniería Química en la Universidad Nacional Autónoma de México.
- Al Dr. Ramiro Pérez Campos por todo su apoyo.
- Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez por sus valiosos comentarios y sugerencias.
- Un agradecimiento especial al Dr. Bernardo F. Campillo Illanes por todo el apoyo brindado desde el inicio de este proyecto.
- Al Dr. Osvaldo Flores Cedillo y al Dr. José Luis Albarran por el invaluable apoyo técnico a lo largo de este trabajo.
- Al compañero y amigo Dr. Sergio Serna Barquera por su apoyo incondicional en la realización de este trabajo.
- A mi hermana Olivia por el gran apoyo en el trabajo de edición.
- Al M en C. René Guardián Tapia por su apoyo y valiosa amistad.
- Al M en C. William Villamizar Suárez por sus sugerencias y comentarios.
- A la Sra. Susana y Antonia Macias Nova por el apoyo en el área secretarial.
- A los chóferes Arnulfo Bahena y Agustín Montes.
- Al Centro de Ciencias Físicas de la UNAM campus Cuernavaca, por haberme permitido hacer uso de sus instalaciones y equipo.
- Y a todos los que contribuyeron directa o indirectamente para llevar a buen término este trabajo de tesis.

# DEDICATORIAS

A mis padres **Arturo Torres García** y **Ana Islas Becerril** por toda la paciencia, confianza y apoyo incondicional que siempre me han brindado.

A mi hijo **A. Darío**, a quien amo con todo mi corazón.

A mi esposa **Oralia**, por todo su amor, apoyo y confianza depositados en mí siempre.

A mi querida hermana **Olivia**

A mi Abuela **Teodora** quien siempre ha sido una persona muy importante en mi vida.

Dios nos ha puesto en este mundo encantador para que seamos felices y gocemos de la vida. Pero la felicidad no proviene de la riqueza, ni de tener éxito en la carrera simplemente, ni dándose uno gusto así mismo. La verdadera manera de obtener la felicidad es haciendo felices a los demás.

Trata de dejar este mundo en mejores condiciones de cómo lo encontraste.

(Lord Baden-Powell B.P.)

# ÍNDICE

<b>Resumen en español</b>	i
<b>Abstract (Resumen en inglés)</b>	ii
<b>Introducción</b>	1
<b>I.- Antecedentes</b>	3
1.- Aspectos generales de la corrosión bajo tensión	3
1.1. Acción conjunta de esfuerzos y corrosión.	4
1.2. Efecto del esfuerzo.	4
1.3 Factores ambientales.	5
1.4. Factores metalúrgicos.	5
2. Morfología de las grietas.	6
2.1. Formación de grietas por corrosión.	6
2.2. Mecanismos de propagación de las grietas.	7
2.2.1 Disolución anódica.	8
2.2.2. Fragilización.	8
2.2.2.1. Clivaje inducido por la película.	8
2.2.2.2. Fragilización por hidrógeno.	8
2.3. Daño por hidrógeno.	9
3. Investigación acerca de la corrosión bajo tensión en líneas de tubería	11
<b>Hipótesis</b>	18

<b>Justificación</b>	19
<b>Objetivos</b>	20
<b>II.- Procedimiento experimental</b>	21
2.1. Composición química del acero X-70.	21
2.2. Tratamientos térmicos y soluciones de prueba.	22
2.3. Caracterización microestructural.	25
2.3.1. Preparación de las muestras para el análisis microestructural por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.	25
2.4. Caracterización electroquímica.	26
2.4.1. Fuerza iónica de las soluciones y pH.	26
2.4.2. Preparación de las probetas y desarrollo de las pruebas electroquímicas.	27
2.5. Pruebas de ACE a potencial libre de corrosión.	30
2.5.1. Preparación de las probetas de tensión y desarrollo de las pruebas a potencial libre de corrosión.	30
2.6. Pruebas de ACE aplicando potencial	33
2.7. Pruebas de ACE con probetas precargadas con hidrógeno.	34
2.7.1. Preparación de las probetas de tensión precargadas con hidrogeno y desarrollo de las pruebas.	34
<b>III.- Resultados</b>	37
3.1. Caracterización microestructural.	37
3.1.1. Microestructuras.	37
3.2. Propiedades mecánicas después del tratamiento térmico.	43
3.3. Caracterización electroquímica.	45
3.3.1. Fuerza iónica y pH de las soluciones.	45
3.3.2. Efecto de la fuerza iónica y el pH en las curvas de polarización.	46

3.3.3. Efecto de la adición de cloruros y sulfatos, en las curvas de polarización.	55
3.3.4. Curvas de polarización a 2 velocidades diferentes de barrido.	60
3.4. Pruebas de ACE a $E_{\text{corr}}$ .	63
3.4.1. Reducción de área.	63
3.4.2. Fractografía y morfología de las grietas.	67
3.5. Pruebas de ACE con precarga de hidrógeno.	69
3.5.1. Efecto del medio en la reducción de área.	69
3.5.2. Fractografía y morfología de las grietas.	72
3.6. Pruebas de ACE aplicando potencial.	76
3.6.1. Efecto del potencial en la reducción de área.	76
3.6.2. Fractografía y morfología de las grieta.	82
<b>IV.- Discusión de resultados</b>	<b>86</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>98</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>101</b>

## Resumen

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de los diferentes tratamientos térmicos y su resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo (ACE) del acero de tubería grado X-70, en soluciones diluidas de  $\text{NaHCO}_3$  (0.1 M, 0.05 M, 0.01 M, y 0.005 M), y de soluciones de  $\text{NaHCO}_3$  con adición de  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , utilizando la técnica de tensión a velocidad lenta (SSRT).

Los tratamientos fueron: templado en agua estática, templado y revenido, templado por atomizado de agua y el acero en la condición de llegada. Las pruebas se llevaron a cabo en aire como medio inerte y en las soluciones de bicarbonato de sodio, a  $50^\circ\text{C}$ . Estas pruebas indicaron que el acero es altamente susceptible al (ACE) en la solución mas diluida de bicarbonato de sodio y que dicha susceptibilidad aumenta al disminuir la concentración de la solución. El acero templado presentó la mayor susceptibilidad al ACE a  $E_{\text{corr}}$  en la solución mas diluida.

Para evaluar la susceptibilidad del acero al ACE a diferentes potenciales, se realizaron pruebas de tensión en la solución mas agresiva de bicarbonato de sodio, con el acero en las diferentes condiciones a  $50^\circ\text{C}$ , aplicándole potenciales mas anódicos y mas catódicos que su  $E_{\text{corr}}$ . Esta prueba dió como resultado que la susceptibilidad al ACE se incrementa para el acero en la condición de llegada y atomizado a potenciales más anódicos que su  $E_{\text{corr}}$ , y para el acero templado y revenido la aplicación de estos potenciales disminuye dicha susceptibilidad. Por otra parte, la aplicación de potenciales catódicos relativamente cercanos al potencial libre de corrosión disminuye la susceptibilidad del acero en todas las condiciones al ACE. Sin embargo, la aplicación de potenciales extremadamente catódicos la aumentan. También se determinó la susceptibilidad a la corrosión por picadura utilizando la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica, encontrando la región de pasivación y la de picadura. En esta prueba se observó que el acero en todas las condiciones es susceptible a la corrosión por picadura en todas las soluciones de  $\text{NaHCO}_3$ .

Para evaluar el mecanismo de falla por fragilización por hidrógeno para cada uno de los tratamientos, se pre-cargaron las probetas con hidrógeno, en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.001 \text{ M As}_2\text{O}_3$ , aplicándoles una corriente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  durante 1 hora, fracturándose posteriormente en aire y en  $0.005 \text{ M NaHCO}_3$ . Los resultados obtenidos en esta prueba indicaron que el acero con los tratamientos de temple y revenido son los únicos susceptibles a la fragilización por hidrógeno.

También se determinó la susceptibilidad del acero en todas las condiciones a fallar por el mecanismo de disolución anódica, realizándose pruebas electroquímicas de polarización a dos velocidades de barrido diferentes, analizando la diferencia de corriente en la zona pasiva<sup>25-26</sup>. Se observó que en la solución mas agresiva ( $0.005 \text{ M NaHCO}_3$ ) a  $50^\circ\text{C}$ , el acero X-70 en la condición de llegada y atomizado son los mas susceptibles al ACE por un mecanismo de disolución anódica.

Por otro lado la adición de  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a la solución  $0.005 \text{ M NaHCO}_3$  aumentan el  $E_{\text{corr}}$  y la densidad de corriente anódica propiciando un mecanismo de disolución continua en todas las condiciones del acero.

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo en el acero X-70 se incrementó en la solución mas diluida de  $\text{NaHCO}_3$  a  $50^\circ\text{C}$  y estuvo dominado por el rompimiento de la capa pasiva y un mecanismo disolución anódica.

**Abstract**

The objective of this work was to study the effect of different heat treatments on the stress corrosion cracking (SCC) resistance of X-70 pipeline steel in diluted solutions of  $\text{NaHCO}_3$  (0.1 M, 0.05 M, 0.01 M, and 0.005 M), and in solutions of  $\text{NaHCO}_3$  with addition of  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , using the slow strain rate testing (SSRT) technique.

The heat treatments were water quenched, water quenched and tempered, water sprayed and as-received condition.

The tests were carried out in air as inert environment and in  $\text{NaHCO}_3$  solutions at  $50^\circ\text{C}$ . These tests indicated that the steel is highly susceptible to SCC in the most diluted solution, and this susceptibility increases when diminishing the solution concentration. The quenched specimen presented the highest susceptibility to SCC at  $E_{\text{corr}}$  in most diluted solution.

To evaluate the SCC susceptibility of steel in all conditions at different potentials were carried out tests in the most aggressive  $\text{NaHCO}_3$  solution, at  $50^\circ\text{C}$ , applying potentials more anodic and more cathodic that  $E_{\text{corr}}$ . The test results indicated that SCC susceptibility increased for as-received and water sprayed condition at potentials more anodic that  $E_{\text{corr}}$ , and for the quenched and quenched+tempered specimens the application of these potentials diminishes this susceptibility. On the other hand, application of cathodic potentials relatively near to  $E_{\text{corr}}$  in all conditions of steel diminishes the susceptibility to SCC. However, the application of extremely cathodic potentials increases it.

The pitting corrosion susceptibility was evaluated using potentiodynamic polarization technique, finding the pitting and passivation region. In this test it was observed that the steel in all conditions is susceptible to pitting corrosion in all  $\text{NaHCO}_3$  solutions.

To evaluate the hydrogen embrittlement mechanism (HE) the four specimens were pre-charged with hydrogen in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.001 \text{ M As}_2\text{O}_3$ , with a cathodic current density of  $40 \text{ mA/cm}^2$  during 1 hour, fracturing later in air and in  $0.005 \text{ M NaHCO}_3$ . The results obtained in this test indicated that the quenched and quenched+tempered conditions are the only ones susceptible to HE.

The susceptibility of all steel conditions to fail by SCC by film rupture (anodic dissolution) was evaluated using potentiodynamic polarization technique on the basis that at least 1 order of magnitude difference in current density between the slow and the fast sweeps<sup>25,26</sup>, at  $1 \text{ mV/s}$  and  $10 \text{ mV/s}$  respectively, and that the current density in the fast sweep  $> 1 \text{ mA/cm}^2$ . It was observed that in the solution  $0.005 \text{ M NaHCO}_3$  at  $50^\circ\text{C}$ , the heat treatments that makes the steel most susceptible to SCC were the as-received and water sprayed ones.

On the other hand addition of  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to solution  $0.005 \text{ M NaHCO}_3$  increase  $E_{\text{corr}}$  and the anodic current density, propitiating a continuous dissolution mechanism in all steel conditions.

The mechanism of SCC in X-70 pipeline steel increased in most diluted solution of  $\text{NaHCO}_3$  at  $50^\circ\text{C}$ , and was dominated by film rupture an anodic dissolution.

# INTRODUCCIÓN

Por muchos años se han experimentado fallas de ductos que transportan gas amargo y crudo cuya causa esta muy relacionada con el agrietamiento producido por la acción conjunta de un medio corrosivo y esfuerzos<sup>33</sup> conocido como agrietamiento por corrosión y esfuerzo (ACE)

Los ductos son fabricados desde aceros al C-Mn, en el caso de los ductos mas viejos, hasta los microaleados, para los recientemente instalados. Las propiedades mecánicas de estos aceros (limite de cedencia, resistencia máxima a la tensión, etc.) cada vez son superiores, pero desgraciadamente mientras estas aumentan, su susceptibilidad al ACE también aumenta, es decir son más frágiles. Las tuberías están protegidas catódicamente y cubiertas con recubrimientos orgánicos para reducir el consumo de corriente, pero esta corriente puede generar ambientes y potenciales electroquímicos agresivos en lugares donde este recubrimiento presenta fallas. Un aspecto que juega un papel muy importante en la susceptibilidad de un material al ACE y que ha sido muy poco estudiado es el efecto de la microestructura. Existen tres condiciones necesarias para que un material se fracture por ACE: i) un medio ambiente agresivo, ii) la existencia de esfuerzos de tensión, y iii) un material susceptible. No todas las microestructuras son susceptibles al ACE, sino que unas lo son más que otras, dependiendo del mecanismo bajo el que este operando el ACE. Es un hecho bien conocido que estructuras como martensita sin revenir o con un bajo grado de revenido son muy susceptibles a la fragilización por hidrógeno en soluciones con cloruros, mientras que estructuras perlíticas son muy propensas a la falla por disolución (corrosión) anódica.

Entre estas dos microestructuras existe toda una gama en las que el mecanismo de falla todavía no está muy claro, pero por lo general se ha aceptado que si la tendencia a la fractura aumenta a medida que el potencial de protección electroquímica aplicado es más negativo, entonces el mecanismo es el de fragilización por hidrógeno. Por otro lado si el daño aumenta a medida que el potencial aplicado se hace más positivo, entonces se dice que el mecanismo es el de disolución anódica y es en esta dirección en la que todos los trabajos de Parkins<sup>13,15,19,26,58,70</sup> se dirigen. Sin embargo todavía existe gran controversia respecto a esto, ya que aun cuando el potencial es positivo el material se está corroyendo y una de las dos reacciones electroquímicas que se está llevando a cabo en la punta de la grieta es la producción de hidrógeno, lo que hace muy posible la fragilización por hidrógeno aun en estados de disolución del metal. Las pocas investigaciones que se han llevado a cabo sobre el efecto de la microestructura sobre la susceptibilidad al ACE de ductos se ha enfocado a la parte interna de las tuberías en donde el medio ambiente es otro, principalmente ácido sulfhídrico en presencia de cloruros, que es una forma muy particular de la fragilización por hidrógeno, en donde la fuente de hidrógeno es la corrosión causada por el azufre<sup>41,42</sup>.

# CAPITULO I

## Antecedentes

### 1. Aspectos generales de la corrosión bajo tensión.

El agrietamiento inducido por corrosión y esfuerzo ACE ó SCC por sus siglas en ingles (Stress Corrosión Cracking) se refiere al agrietamiento causado por la presencia simultánea de esfuerzos tensiles y un medio corrosivo específico. Se ha considerado por mucho tiempo al agrietamiento por corrosión y esfuerzo igual a la fragilización por hidrógeno, pero cada uno se comporta diferente dependiendo del medio ambiente actuante. Es decir, por ejemplo, la protección catódica es un medio suficientemente efectivo para la prevención del agrietamiento por corrosión y esfuerzo, pero esta protección en algunos casos acelera los efectos de fragilización por hidrógeno. Por eso la importancia de considerar ambos efectos separadamente.

No todas las combinaciones metal-medio ambiente son susceptibles al agrietamiento por corrosión y esfuerzo. Las variables importantes para este tipo de agrietamiento son: la temperatura, la composición de la solución (medio ambiente de trabajo), el nivel de esfuerzo y la microestructura del metal, así como su composición.<sup>1</sup>

## **1.1. Acción conjunta de esfuerzos y corrosión.**

Cuando actúa un esfuerzo de tensión sobre un metal o aleación que se encuentre en un medio corrosivo, puede originarse el agrietamiento del material metálico y posteriormente su ruptura.

El estado de esfuerzo puede ser originado por esfuerzos residuales o esfuerzos externos, en cuyo caso puede tener lugar el agrietamiento inducido por corrosión y esfuerzo, o bien tratarse de esfuerzos cíclicos, dándose entonces el fenómeno de corrosión fatiga.

El ACE se da en diferentes medios que suelen ser específicos para cada material metálico y en los cuales el material permanece pasivo, pasividad que puede alterarse cuando la tensión actuante adquiere cierto valor o por la presencia de especies químicas agresivas como el  $\text{Cl}^-$  en la solución. El agrietamiento se origina únicamente cuando el esfuerzo de tensión sobrepasa el valor crítico o umbral. El agrietamiento por corrosión y esfuerzo actúa sobre un gran número de metales y aleaciones, habiendo ciertos medios en los que los materiales metálicos son particularmente susceptibles a este fenómeno corrosivo.<sup>2,3</sup>

## **1.2. Efecto del esfuerzo.**

Incrementando el esfuerzo decrece el tiempo para que el agrietamiento ocurra. Dada la gran variedad de combinaciones Ambiente-Material-Propiedades, que pueden existir, no hay un mecanismo único de propagación de grietas por ACE, lo que hace muy difícil su modelación. Cuando se evalúa el ACE una práctica común es medir el tiempo de ruptura en función del esfuerzo aplicado en una probeta sin entallas ni grietas iniciales. Al presentar los resultados en una gráfica esfuerzo contra Tiempo de ruptura, se observa que a menor esfuerzo, mayor tiempo de ruptura y que existe un esfuerzo debajo del cual no hay fractura. Este valor del esfuerzo es llamado esfuerzo límite del ACE, el cual depende de la susceptibilidad del material y de la severidad del ambiente. En el agrietamiento por corrosión-esfuerzos, se puede argumentar que la grieta se propaga en función de la magnitud de los esfuerzos en la punta de la grieta; cuando

esto sucede, es generalmente aceptado que el esfuerzo controla la rapidez de propagación de la grieta, pues a mayor esfuerzo, la abertura de la grieta será mayor, permitiendo más fácilmente el acceso del agente corrosivo. También se supone que al ser mayores los esfuerzos en la zona plástica, la reactividad del material aumenta.<sup>129</sup> Hay algunas conjeturas concernientes al mínimo esfuerzo requerido para prevenir el agrietamiento. El mínimo esfuerzo dependerá de la temperatura, de la composición de la aleación, y la composición ambiental. En algunos casos, este mínimo esfuerzo se encuentra entre el 10% y 70% del esfuerzo de cedencia. El criterio para el establecimiento del mínimo esfuerzo, se realiza tomando en cuenta los esfuerzos aplicados, esfuerzos residuales, térmicos o de soldadura.<sup>2,4</sup>

### **1.3. Factores ambientales.**

Es bien sabido que el ACE ocurre en varios medios acuosos, pero también ocurre en ciertos líquidos no acuosos, sales fundidas y en líquidos inorgánicos no acuosos. La presencia de óxidos tiene una influencia muy marcada en la tendencia al agrietamiento. La presencia de óxidos disueltos u otras especies oxidantes es crítica para los aceros en soluciones de cloruros, y si el oxígeno es removido el agrietamiento no ocurre. (En la mayoría de los casos el agrietamiento por corrosión y esfuerzo se ve acelerado por el incremento en la temperatura). En otros sistemas, tales como las aleaciones de magnesio, el agrietamiento por corrosión y esfuerzo ocurre rápidamente a temperatura ambiente. En otros sistemas se requiere de muy altas temperaturas, así mismo, el efecto de la concentración de la solución, el pH, y el potencial electroquímico, son factores determinantes para que se desarrolle el proceso de agrietamiento por corrosión y esfuerzo.

### **1.4. Factores metalúrgicos.**

La susceptibilidad al ACE es afectada por la composición química del metal, la orientación preferencial del grano, la composición y distribución de precipitados, la interacción de dislocaciones y el proceso de la fase de transformación (o grado de meta estabilidad). Estos factores además interactúan con la composición del medio ambiente y el nivel de esfuerzo.<sup>2</sup> La forma en que se propaga el agrietamiento por corrosión y

esfuerzo en la dirección transversal a la dirección del rolado y paralela a la dirección longitudinal es debido a la distribución de precipitados resultado del rolado.<sup>4,5</sup>

## **2. Morfología de las grietas.**

El ACE muestra la apariencia de fractura mecánica frágil, cuando es el resultado de un proceso de corrosión local. Sin embargo el agrietamiento por corrosión y esfuerzo no es estrictamente el resultado de un proceso mecánico.<sup>1</sup>

En el agrietamiento por corrosión y esfuerzo se observan grietas intergranulares y transgranulares. Las grietas intergranulares avanzan a lo largo de las fronteras de grano, mientras que las transgranulares avanzan a través de los granos. Sin embargo, en muchos casos, puede coexistir en la misma grieta ambos tipos de propagación. Otras veces las grietas se inician de una forma para propagarse luego de otra.<sup>6</sup> El tipo de grieta depende del medio ambiente o de la estructura del metal. El agrietamiento se produce generalmente perpendicular al esfuerzo aplicado.<sup>6</sup>

### **2.1. Formación de grietas por corrosión.**

En aceros enfriados lentamente con una estructura ferrítica las grietas se desarrollan a lo largo de las fronteras de los granos ferríticos, mientras que en los aceros con una estructura martensítica, (templados) la propagación de las grietas es principalmente a lo largo de las fronteras de grano austenítico, y en algunos casos a lo largo de las fronteras de las laminillas de martensita.

La formación y desarrollo de los defectos y tipo de grieta inducidos por corrosión esta relacionado con la disolución preferencial que se genera en las fronteras de grano, la cual ocurre además con la ausencia de esfuerzos y como consecuencia de la reactividad de la zona de las fronteras de grano. El incremento en la reactividad se puede ver afectado por dos factores que son heterogeneidades físicas y químicas. Las heterogeneidades químicas tienen relación con la segregación de impurezas y precipitación de segundas fases. Trazas de la austenita original en las fronteras de grano de los aceros enfriados rápidamente no son en este sentido un factor físico sino que representan heterogeneidades químicas de aquellos granos en las fronteras.

En aleaciones metálicas el papel que juegan los factores físicos en las fronteras de grano es en cierta medida despreciable. La corrosión intergranular de estos materiales es determinada por segregación de componentes e impurezas así como también por precipitación de fases y/o compuestos.

En aceros ferríticos la formación y desarrollo de grietas por corrosión se debe primeramente al carbono y el nitrógeno acumulado en las fronteras de grano, en aceros martensíticos por otro lado es más probable que sea debido a componentes sustitucionales e impurezas, cuyos átomos toman posiciones de los átomos de hierro en la red cristalina<sup>5</sup>.

La acumulación de carbono en las fronteras de grano ferrítico es debida a la segregación de átomos de Carbón o precipitación de carburos. Los precipitados pueden ser responsables de causar corrosión localizada en dos sentidos: En el estado activo causan corrosión preferencial de la ferrita adyacente, mientras que en el estado pasivo se disuelven más rápido que la ferrita. Las condiciones electroquímicas afectan no solamente la acción de los carburos sino además de otros componentes. En aceros ferríticos, el carbono ejerce un efecto perjudicial en el estado pasivo, mientras en el estado activo la influencia del daño es debido primeramente a las impurezas sustitucionales segregadas.

## **2.2. Mecanismos de propagación de las grietas.**

La forma en la cual ocurre la propagación de las grietas por corrosión y esfuerzo puede ser dividida en dos grandes categorías:

- 1) Disolución de metal en la punta de la grieta o disolución anódica.
- 2) Frágilización del metal en la zona de localización de la punta de la grieta.

**2.2.1. Disolución anódica:** Involucra la deformación plástica y pérdida de pasividad del metal. En el modelo de ruptura de la película pasiva, para que la corrosión localizada ocurra, es necesario que la película se rompa. Si el esfuerzo

aplicado esta cercano a cierto valor crítico, conforme el metal se va deformando, un escalón emergente rompe la película de pasivación, permitiendo una disolución anódica del metal antes de que la repasivación ocurra. Si la velocidad de deformación en la punta de la grieta no es muy alta o la de repasivación del metal es demasiado alta, no hay tiempo suficiente para que los efectos de corrosión ocurran, y la falla solo se deberá al esfuerzo aplicado (falla dúctil). El agrietamiento por corrosión y esfuerzo solamente toma lugar en un equilibrio crítico de tiempo de exposición del metal descubierto (causado por la ruptura de la película), la velocidad de disolución y la velocidad de repasivación.<sup>5</sup>

**2.2.2. Frágilización:** Hay dos formas por las cuales se produce la fractura frágil:

2.2.2.1 Clivaje inducido por la película. Sugiere que la presencia de una película firmemente adherida al metal y frágil en la punta de la grieta puede causar fractura por clivaje. La película puede ser un óxido, nitrato o en el caso del bronce alfa, una película de aleación.

La dealeación de una capa superficial del metal induce un esfuerzo de tensión el cual reducirá el esfuerzo aplicado requerido para la propagación de la grieta. La película debe ser frágil para facilitar la nucleación de una grieta por clivaje, la cual puede continuar su propagación por una distancia microscópicamente significativa entre la capa del metal blando subyacente a la superficie del metal duro.<sup>7</sup>

2.2.2.2. Frágilización por hidrógeno. La difusión de los átomos de hidrógeno en el metal puede causar una gran pérdida de ductilidad, lo cual se llama fragilización por hidrógeno. La fragilización por hidrógeno, puede afectar al zirconio, titanio y otros metales por la formación de hidruros, que propician que el metal se fragilice y este sujeto a fallar principalmente por factores mecánicos. Mas aún el hidrógeno frecuentemente se concentra cerca de las dislocaciones, picaduras, grietas o inclusiones, (lugares en los cuales existe una concentración de esfuerzos). La fragilización por hidrógeno no es permanente. Cuando la producción de hidrógeno y la penetración en el metal se detienen, el hidrógeno difunde hacia fuera, permitiendo que el metal recobre sus propiedades originales previniendo así la falla durante el periodo de fragilización.<sup>8</sup>

### 2.3. Daño por hidrógeno.

El hidrógeno con solo un protón en el núcleo es tan pequeño que migra rápidamente a través de la estructura cristalina de muchos metales y aleaciones. El daño por hidrógeno produce un número de efectos perjudiciales en las propiedades metalúrgicas y mecánicas de un acero, resultado del hidrógeno disuelto en la red cristalina. Inicialmente la entrada del hidrógeno puede resultar en la pérdida de ductilidad y agrietamiento frágil, además el hidrógeno disuelto puede formar gas hidrógeno, el cual forma cavidades internas y ampollas superficiales. El hidrógeno también puede reaccionar con el carbón en el acero disminuyendo su límite de cedencia y ductilidad<sup>5</sup>.

#### Fuentes de hidrógeno.

El hidrógeno puede generarse en la superficie del metal a través de varias fuentes incluyendo la reducción catódica del hidrógeno o agua:



Estas reacciones catódicas pueden estar presentes durante la corrosión, la protección catódica, y otros procesos. El hidrógeno ingresa a la red cristalina como hidrógeno atómico. Es por eso que los procesos que involucran polarización catódica, tal como la protección catódica y la electrodeposición, deben ser seleccionados y manejados cuidadosamente para prevenir el daño por hidrógeno, ya que estos aceleran la formación del hidrogeno en las reacciones (1) y (2).

Existen ciertas sustancias las cuales retardan la formación del hidrógeno molecular e incrementan el tiempo de residencia del hidrógeno atómico en la superficie, intensificando así su ingreso, y como consecuencia el daño por hidrógeno. Estas sustancias comúnmente incluyen al fósforo, arsénico, antimonio, sulfuro, selenio, telurio, e iones de cianuro. Técnicamente la sustancia mas importante en este sentido es el sulfuro, el cual esta presente comúnmente en fluidos geológicos, tales como petróleo, gas natural, agua de pozo, y vapores geotérmicos y condensados. El sulfuro

de hidrogeno  $H_2S$ , es especialmente agresivo en promover el daño por hidrógeno no solamente por el ion azufre en si, sino además por la reducción del  $H^+$  a  $H_2$  como en (1)<sup>5</sup>.

El hidrógeno también puede ingresar en el metal a partir de hidrógeno generado en las atmósferas durante el tratamiento térmico, soldadura u otros procesos de manufactura. El vapor de agua puede descomponerse para formar hidrógeno en las superficies calientes durante la soldadura o tratamiento térmico.

Las primeras trazas de hidrógeno disuelto en la red cristalina producen efectos generalmente clasificados como fragilización por hidrógeno. Una de las mayores formas de fragilización por hidrógeno es el agrietamiento inducido por hidrógeno, (AIH). El término de fragilización por hidrógeno también es aplicado algunas veces para describir los efectos perjudiciales del hidrógeno absorbido en el metal fundido y que posteriormente se deposita en la estructura metalúrgica durante la solidificación y el enfriamiento.

El agrietamiento inducido por hidrógeno puede ser reversible si el hidrógeno se remueve en un horno a temperaturas elevadas, frecuentemente el AIH es menos critico a altas temperaturas de servicio en las cuales el hidrógeno se desplaza con mayor facilidad.

Las grietas por AIH pueden ser transgranulares o intergranulares y usualmente la punta de la grieta es afilada, y sin ramificaciones, presentando clivaje igual que en la morfología de la superficie de la fractura.

Varios mecanismos han sido propuestos para el AIH, incluyendo la presión de hidrógeno, absorción superficial, decohesión, e incremento de la plasticidad. La presión de hidrógeno considera que el hidrógeno actúa internamente, debilitando la estructura cristalina y defectos metalúrgicos tales como dislocaciones y segundas fases respectivamente. La absorción superficial de hidrógeno sugiere que ocurre en el volumen en la superficie libre enfrente de la punta de la grieta, reduciendo la energía necesaria para crear superficies frágiles al agrietamiento. El modelo de decohesión dice que el hidrogeno disuelto debilita las fuerzas de unión interatómicas. La teoría del incremento de plasticidad o plasticidad considera que la presencia del hidrógeno

incrementa la velocidad de desplazamiento de las dislocaciones, como medio principal de falla<sup>24</sup>.

La difusividad del hidrógeno a través del metal eventualmente se ve disminuida por su acumulación en inhomogeneidades metalúrgicas o “trampas”, dicha acumulación causa un retraso en el flujo de hidrógeno a través del metal. Las trampas aparentemente pueden resultar de átomos disueltos, dislocaciones, fronteras de grano, partículas en la interfase de la matriz, cavidades internas, inclusiones y grietas. Cuando existe suficiente hidrogeno en la estructura cristalina o en inhomogeneidades metalúrgicas (trampas), los átomos de hidrógeno pueden recombinarse para formar moléculas de H<sub>2</sub>, las cuales generan altas presiones suficientes para romper las uniones interatómicas, formando cavidades microscópicas y macroscópicas llamadas blisters (ampollas), con lo cual la teoría de la presión de hidrogeno es valida a partir de la formación de dichas ampollas. Las ampollas rompen la red cristalina y generan grietas. Las ampollas también erupcionan en la superficie formando grietas. En los aceros con alto contenido de oxígeno y azufre, estos elementos forman compuestos intermetálicos con el hierro y otros elementos de aleación, disminuyendo su resistencia al ampollamiento por hidrógeno.

### **3. Investigación acerca del agrietamiento inducido por corrosión y esfuerzo en líneas de tubería.**

En las primeras fallas reportadas se creía que tanto los nitratos como hidróxidos eran las especies agresivas responsables por estas fallas, principalmente el último. Pero como el agrietamiento por corrosión y esfuerzo (ACE) de estos aceros en nitratos e hidróxidos a potenciales menos negativos que  $-450 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , y dado que todas las tuberías que sufrían ACE estaban protegidas catódicamente ( $\approx -850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) es muy difícil que este potencial indujera un mecanismo de ACE en nitratos. En hidróxidos, por otra parte, el ACE ocurre en el laboratorio en un intervalo de potenciales entre  $-900$  a  $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , era más probable que esta si fuese la especie responsable por tales

fallas. Mas tarde se descubrió que el ambiente que promueve el ACE eran soluciones concentradas de carbonato, bicarbonato ( $\text{CO}_3 - \text{HCO}_3$ )<sup>13</sup> derivado de agua del suelo que se vuelve alcalina por el paso de la corriente catódica la cual absorbe el  $\text{CO}_2$  a partir de la descomposición de la materia orgánica en el suelo, o por la acción bacteriana y la solución se concentra probablemente por la evaporación del agua debida a la transferencia de calor de la tubería. Estas soluciones son alcalinas con un pH entre 9 y 10, y las fallas asociadas a ellas son ítergranulares. Este tipo de agrietamiento por corrosión y esfuerzo ocurre en un rango muy restringido de potencial electroquímico ( $-550\text{mV}_{\text{ECS}}$  a  $\sim -650\text{mV}_{\text{ECS}}$ ), dominado por un mecanismo de ruptura de la película pasiva y disolución anódica, este tipo de agrietamiento por corrosión y esfuerzo es llamado "clásico"<sup>25,20</sup>.

Mas recientemente<sup>14</sup>, se documentaron fallas de dúctos de tipo transgranular en las que la concentración y el pH era mas bajo (6.5), y en las cuales el mecanismo de fractura ya no podía ser el mismo, este mecanismo y el medio ambiente suelen llamarse "no clasico"<sup>15,17</sup>. En este caso, la solución era ( $\text{H}_2\text{O}$ ) con  $\text{CO}_2$  absorbido. En las soluciones diluidas, si la protección catódica es insuficiente como para convertir los iones  $\text{OH}^-$  en  $\text{CO}_3$  y/o  $\text{HCO}_3$ , tal valor tan bajo de pH indica que la corriente de la protección catódica no arribo a la superficie de la tubería en donde el recubrimiento fallo.

En este caso se denomina "agrietamiento ácido" y esta caracterizado por una gran densidad de grietas transgranulares en regiones muy localizadas, las grietas son muy finas, con poca corrosión en las paredes, mientras que en el "agrietamiento alcalino", ítergranular, están distribuidas en un espacio mayor<sup>15</sup> y muestran gran corrosión lateral. Las soluciones que se han encontrado relacionadas con la zona de falla ya no son las clásicas soluciones concentradas de carbonatos-bicarbonatos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) sino soluciones diluidas de cloruros ( $\text{KCl}$  y  $\text{CaCl}_2$ ), sulfatos ( $\text{MgSO}_4$ ) y bicarbonatos ( $\text{NaHCO}_3$ )<sup>13</sup>.

El agrietamiento alcalino es muy sensible a la temperatura y al potencial electroquímico, mientras que el agrietamiento ácido no muestra tal sensibilidad<sup>15</sup>.

Así, Parkins<sup>15</sup> realizó experimentos de susceptibilidad al ACE usando la técnica de deformación lenta (SSRT-Slow Strain Rate Test) para el acero X-65 en soluciones diluidas a potenciales desde  $-500$  hasta  $-900$  mV<sub>ECS</sub> y a temperaturas que iban desde los  $5$  hasta los  $45^{\circ}\text{C}$ . El acero sí mostró susceptibilidad al ACE a potenciales cercanos a los  $-750$  mV<sub>ECS</sub>, independientemente de la temperatura, pero el comportamiento obtenido a los otros potenciales era muy parecido. Cabe aquí hacer la aclaración, que esta técnica de velocidad de deformación lenta es la más usada en la actualidad, debido a la rapidez con la que arroja resultados que va desde unas cuantas horas, hasta días dependiendo de la velocidad con que se deforme al material<sup>15</sup>. Un dato interesante que arroja el trabajo de Parkins, es que de 251 excavaciones para localizar tuberías recubiertas con polietileno, en un tramo de 50m cada una, el 71% de ellas mostraba fallas por ACE mientras que de 189 protegidas con asfalto, solo el 14% presentaban fallas. A partir de aquí, numerosas investigaciones se han realizado para determinar, primero, cuáles son las condiciones ambientales, (pH, concentración de especies, temperatura), potencial electroquímico, etc. que hacen susceptible a un dúcto a sufrir ACE; Y segundo, determinar los mecanismos de falla (fragilización por hidrógeno, disolución anódica, etc.).<sup>16,17</sup> Muchos esfuerzos se han encaminado hacia el efecto del potencial electroquímico y la composición de la solución; Sin embargo, la gran diversidad de datos, así como lo limitado de las investigaciones, no son suficientes como para explicar la naturaleza del ACE en áreas donde el recubrimiento externo ha fallado.

Recientes pruebas de polarización<sup>18</sup> no mostraron una región pasiva de estos aceros en soluciones diluidas ( $10^{-3}$ -  $10^{-4}$  M) de  $\text{HCO}_3$ , lo cual indica que el mecanismo de falla por ACE en estas soluciones es muy diferente de aquel en soluciones concentradas, en donde el acero sí se pasiva. Una cosa sí está clara, la corrosión por picadura, otra forma de corrosión localizada muy peligrosa, juega un papel muy importante en la iniciación de las grietas en ambos casos.

Parkins ha sugerido que un mecanismo de ruptura de la película protectora en las paredes de la grieta por la corrosión, con el ingreso inmediato del hidrógeno y la consecuente fragilización del acero, son los responsables de las fallas. Pero no es

claro cual de los dos mecanismos, el de disolución anódica (corrosión) o el de fragilización por hidrógeno es el mecanismo responsable de las fallas.

Smialowska<sup>14</sup> efectuó pruebas de tensión a velocidad lenta (SSRT) en el acero al carbón X-52, trabajado en frío, encontrando que el agrietamiento por corrosión y esfuerzo puede ser inducido en soluciones acuosas conteniendo azufre a 50°C; y que la susceptibilidad a la fractura se incrementa a potenciales mas anódicos y mas catódicos que el potencial libre de corrosión ( $E_{corr}$ ). También observo agrietamiento transgranular a  $E_{corr}$  en soluciones con pH de 6.2 y en soluciones con pH de 8.

Por otra parte Parkins en una investigación mas reciente, aplicando la misma técnica de SSRT, en muestras de acero de tubería X-65 en soluciones diluidas con pH en la región de 6.5 sugiere que la disolución y el ingreso de hidrógeno en el acero están involucrados en el mecanismo de crecimiento de la grieta. Y que la iniciación del agrietamiento transgranular inducido por corrosión y esfuerzo, en muestras sujetas a carga cíclica, esfuerzos y temperatura semejantes a los de operación en campo, se facilita debido a la corrosión por picadura, lo cual permite la formacion localizada de soluciones de mas bajo pH que la solución circundante a ellas, facilitando consecuentemente la formación y reducción de  $H^+$ . También encontró que las muestras de campo como las de laboratorio exhiben coalescencia en la formación de las grietas. Considerando que las etapas finales de la fractura pueden ser dominadas especialmente por grietas solas extremadamente largas resultado de la coalescencia en las etapas iniciales de su crecimiento.<sup>15</sup>

Otra investigación<sup>19</sup> llevada acabo sobre el efecto del esfuerzo en el agrietamiento transgranular inducido por ACE en aceros ferriticos, en soluciones diluidas de bicarbonato de sodio, sugiere que debido al sinergismo de fragilización por hidrógeno y disolución anódica que presenta el mecanismo de corrosión bajo tensión seria un problema desarrollar un modelo basado en una expresión cuantitativa para el rango de crecimiento de las grietas. Los resultados de esta investigación muestran que los niveles del campo de esfuerzo en la punta de la grieta calculados para pruebas de deformación a velocidad lenta, proveen una relación empírica para los valores de crecimiento real de la grieta. Y considera que la incorporación del campo de esfuerzo

en la punta de la grieta es una parte básica muy importante que debe ser considerada en la formulación de dicho modelo.

Might<sup>20</sup> llevo a cabo pruebas de SSRT en acero al carbón de alta pureza (0.02% C), en soluciones de carbonato de amonio ( $[(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3]$ ) a 70°C, como una función del potencial electroquímico aplicado, encontrando un campo de valores de potencial crítico en los cuales se presenta el agrietamiento por corrosión y esfuerzo, en la transición activo-pasivo en pruebas de polarización potenciodinámica llevadas a cabo a velocidades rápidas de barrido, observando también que a potenciales ligeramente más activos que el rango de potencial crítico se observan fisuras transgranulares e intergranulares, y a potenciales más nobles que el rango de potencial crítico se observan fisuras intergranulares. También determino que pruebas con muestras pre agrietadas por fatiga no tuvieron efecto en el rango de ACE, es decir no presentaron fragilización por hidrógeno. Estos resultados fueron consistentes con teorías previas acerca de que el agrietamiento intergranular por corrosión y esfuerzos es el resultado de una interacción específica entre la química de las fronteras de grano y las interacciones micro mecánicas en torno a dicha frontera.

Acercas de la evolución y distribución del hidrógeno en el proceso de corrosión bajo tensión en acero de tubería en soluciones diluidas de bicarbonato, los resultados de Qiao<sup>21</sup> indicaron que el hidrógeno presente en la solución, difunde en el acero, enriqueciendo la punta de la grieta. Observo también que a valores bajos de pH y potenciales catódicos se facilitó la evolución y enriquecimiento de hidrógeno en el proceso de ACE. Al realizar medidas de distribución de hidrógeno en el acero se encontró dos picos máximos de enriquecimiento enfrente de la punta de la grieta. El primer pico cercano a la punta de la grieta fue el resultado del alto campo de esfuerzos en la zona de deformación plástica y el segundo pico fue causado por la máxima tensión hidrostática. Determinando que la altura de ambos picos de enriquecimiento de hidrógeno se incrementó conforme incrementaba la intensidad del esfuerzo (KI).

Por otro lado Wang<sup>22</sup> realizando pruebas de agrietamiento por corrosión y esfuerzo, en acero de tubería X65, en soluciones con un pH alto, encontró que muchas de las grietas generadas por corrosión y esfuerzo se propagan a lo largo de las fronteras de

grano, perpendicularmente al eje de la carga. Y algunas de ellas se desviaban al encontrarse con una colonia de perlita, mientras que en otros casos la grieta se propaga a través de ella. También encontró que las inclusiones dentro de los granos se disuelven, y forman picaduras, sin embargo esta disolución no fue asociada con la iniciación de alguna grieta.

Albarran<sup>23</sup> evalúa el efecto del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión bajo tensión del acero API-X80, los tratamientos fueron: Templado en agua estática, Templado en agua con agitación, Templado y revenido, Templado por atomizado de agua y el acero en la condición de llegada. La solución de prueba en este caso es agua de mar sintética saturada con H<sub>2</sub>S, las probetas fueron de tipo Modified Wedge-Opening-Loading (M-WOL) y las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, aplicándoles una intensidad de esfuerzo de 30 MPa·m<sup>1/2</sup>. Los resultados de esta investigación muestran que los rangos de propagación de la grieta están relacionados directamente con el tratamiento y la intensidad del esfuerzo aplicado. El acero en la condición de llegada, exhibe los niveles más bajos de crecimiento, con una tendencia lineal respecto al nivel de esfuerzo aplicado, el comportamiento del acero con tratamiento de temple, también es lineal pero su pendiente es muy escalonada. Al aplicarle una intensidad de esfuerzo de 30 MPa·m<sup>1/2</sup> a las probetas del acero con tratamiento de revenido no se propaga la grieta sino hasta que se eleva el esfuerzo de 30 MPa·m<sup>1/2</sup> a 40 MPa·m<sup>1/2</sup>, dando como resultado un nivel relativamente alto de crecimiento, el cual decreció hasta que eventualmente el crecimiento de la grieta se detenía. Para el acero atomizado, también se presentaron rangos relativamente altos de crecimiento de la grieta, pero más bajos que los que se presentaron en el acero templado.

En cuanto a la morfología de la grieta, en la condición de llegada (normal a la dirección del rolado), la grieta evoluciona aparentemente por la formación de ampollas, resultado de la disolución preferencial a lo largo de las fronteras de grano, en la condición de revenido la grieta crece debido a eventos sucesivos de bifurcación de la grieta a lo largo de las fronteras de grano ferrítico. El temple por atomizado de agua produce una propagación discontinua de la grieta, mientras que el templado en agua agitada, resulta en una trayectoria recta en la morfología de la grieta. Albarran encontró

también que el tamaño de las inclusiones afecta el tipo de grieta que se pudiera generar, al observar que inclusiones grandes y esféricas de calcio, promueven el desarrollo de grietas transgranulares, y las inclusiones, pequeñas, promueven el agrietamiento a lo largo de las fronteras de grano (intergranulares).

# HIPÓTESIS

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo del acero X-70 en la parte externa de ductos es el resultado de la acción sinérgica de medios ambientes agresivos debido a la combinación del CO<sub>2</sub> (proveniente ya sea de la atmósfera, producto de la acción microbiana, etc.), cloruros y sulfatos, con la falla del recubrimiento externo en donde el material no está protegido catódicamente en forma adecuada, y a los esfuerzos internos que ejercen ya sea el crudo o el gas amargo. Las grietas generadas por esta combinación están estrechamente ligadas a la presencia de picaduras en el material, y el mecanismo de falla reportado suele ser fragilización por hidrógeno, aunque en otros casos es por disolución anódica del material.

# JUSTIFICACION

El alto numero de fallas de dúctos ocasionadas por el agrietamiento por corrosión y esfuerzo, debido a la falla del recubrimiento externo, una protección catódica ineficiente en algunos puntos, y al establecimiento de ciertos ambientes agresivos, junto con el uso de aceros cada vez con propiedades mecánicas superiores, hacen necesario un estudio exhaustivo del fenómeno para determinar los mecanismos operantes en líneas de conducción fabricadas con acero X-70. Lo anterior se requiere para establecer las bases para una protección catódica que de manera adecuada evite este tipo de fallas.

# OBJETIVOS

- 1.- Determinar el comportamiento del acero X-70, sometido a diferentes tratamientos térmicos, con respecto al agrietamiento por corrosión y esfuerzo en soluciones diluidas de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) y con adiciones de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) y sulfatos. Se pondrá énfasis en estudiar el efecto del potencial electroquímico para determinar cual es el potencial óptimo de protección catódica.
- 2.- Determinar las soluciones en las cuales el acero X-70 con todos los tratamientos térmicos incluida la condición de llegada es susceptible a presentar un mecanismo de corrosión por picadura o por disolución anódica.
- 3.- Determinar bajo que condiciones microestructurales el acero X-70 es susceptible al ACE mediante el mecanismo de fragilización por hidrógeno o mediante el mecanismo de disolución anódica. Lo anterior cuando el acero esta en contacto con soluciones diluidas de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ).
- 4.- Contribuir al conocimiento acerca de las fallas ocasionadas por el agrietamiento inducido por corrosión y esfuerzo en tuberías enterradas en la industria del petróleo.

# CAPITULO II

## Procedimiento experimental.

### 2.1. Composición química del acero X-70.

El acero utilizado para la fabricación de las probetas fue acero de tubería nuevo, grado X-70 con alto contenido de niobio, cromo y titanio. Estos elementos tienen una fuerte tendencia a formar carburos, nitruros, o carbonitruros finos, que precipitan en la matriz de los aceros durante el proceso termomecánico contribuyendo de esta forma al mejoramiento de las propiedades mecánicas, ya que la recristalización es inhibida, obteniendo un producto de grano fino, confiriéndole al acero una mejor resistencia y tenacidad. La tubería fue suministrada por la empresa Productora Mexicana de Tubería (PMT), que está ubicada en Cd. Lázaro Cárdenas, Michoacán y utiliza para la conformación de los tubos un proceso de expansión mecánica en frío con soldadura longitudinal por arco sumergido. La composición química se determinó con un equipo marca Spectro Analytical Instruments, el cual genera un arco eléctrico de 40,000 V con la muestra, excitando los átomos de los elementos presentes en el material pasando de un nivel de energía a otro, registrando la longitud de onda característica de cada elemento emitida en estos saltos se hace la cuantificación porcentual. El análisis químico se hizo por triplicado y el resultado promedio se muestra en la tabla II.1

**Tabla II.1. Composición química del acero de tubería X-70 (% en peso).**

C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	Fe
0.037	1.48	0.10	0.0098	0.0036	0.12	0.097	0.28	0.28	0.15	0.036	0.011	Bal

## 2.2. Tratamientos térmicos y soluciones de prueba.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en una mufla eléctrica y fueron los siguientes: Templado en agua estática, templado por atomizado de agua, templado y revenido y el acero como condición de llegada. El tamaño y geometría de las probetas para las pruebas de tensión y electroquímicas, sometidas a los diferentes tratamientos térmicos se describen en la figura 2.1 y 2.5 respectivamente.

Para realizar el tratamiento de temple se calentó previamente la mufla hasta una temperatura de 850 °C, (temperatura de austenitización en el diagrama de equilibrio Fe-C<sup>61</sup>) una vez que la mufla alcanzó dicha temperatura se metieron las probetas y se dejaron aproximadamente 10 minutos antes de empezar a contar el tiempo de permanencia, con la finalidad de que las probetas se homogenizaran a esta temperatura. Se dejaron por espacio de 40 minutos y posteriormente se sacaron y se enfriaron introduciéndolas en un recipiente con agua sin agitación. El enfriamiento brusco de la austenita en los aceros al carbón tiene como objetivo principal formar una microestructura martensítica. La martensita es una microestructura metaestable con un alto contenido de carbón y una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo. La microestructura martensítica es muy dura, teniendo poca o ninguna ductilidad, lo que hace que el acero con este tipo de estructura sea extremadamente frágil. Por otra parte el tratamiento de revenido confiere al acero templado propiedades mas

deseables como son la resistencia al impacto y mayor ductilidad, esto se logra calentando el acero templado a una temperatura entre 350 y 500 °C<sup>61</sup>, dejándolo enfriar lentamente, por lo general al aire o dentro del horno. La estructura que finalmente se obtiene es una mezcla homogénea de ferrita y cementita (Fe- $\alpha$  y Fe<sub>3</sub>C), llamada martensita revenida. Para efectuar el tratamiento de revenido a las probetas previamente templadas del acero X-70 primero se precalentó el horno a 350 °C, posteriormente se metieron las probetas y se dejaron homogenizar a esta temperatura unos 10 minutos antes de empezar a contar el tiempo de permanencia que fue de 30 minutos. Pasados los 30 minutos se apagó la mufla y con las probetas dentro se dejó enfriar hasta que alcanzó la temperatura ambiente. El tratamiento de temple enfriado por atomizado de agua (atomizado), se efectuó calentando las probetas hasta una temperatura austenítica, de 850 °C, permaneciendo 40 minutos a esta temperatura y posteriormente se enfriaron, tomando cada una de las probetas con unas pinzas rociándole agua homogéneamente con un dispositivo atomizador a una distancia de aproximadamente 20cm de la pieza hasta que alcanzó la temperatura ambiente. El enfriamiento por atomizado de agua en el tratamiento de temple es mucho menos severo que en agua estática, por lo que la formación de martensita en este tratamiento se ve disminuida, presentando mayor susceptibilidad a formar una microestructura formada por austenita retenida, perlita y ferrita.

Las soluciones utilizadas en los ensayos de tensión y en las pruebas electroquímicas fueron soluciones de bicarbonato de sodio puro con diferentes concentraciones, y soluciones de bicarbonato de sodio con adiciones de cloruro de potasio y calcio, y adiciones de sulfato de magnesio, en las proporciones correspondientes a la solución NS-4 preparadas con reactivos de grado analítico. En la tabla II.2. y II.3. se muestra respectivamente los tiempos de permanencia para cada tratamiento térmico y la composición y concentración de cada solución de prueba.

**Tabla II.2. Tratamientos térmicos hechos al acero de tubería X-70.**

Tratamiento térmico	Condiciones
Templado	850°C, 40 min, enfriado en agua estática
Templado por atomizado	850°C, 40 min, enfriado por atomizado de agua
Templado y revenido	Templado en agua + 350°C por 30 min, enfriado en horno

**Tabla II.3. Composición química de las soluciones de prueba.**

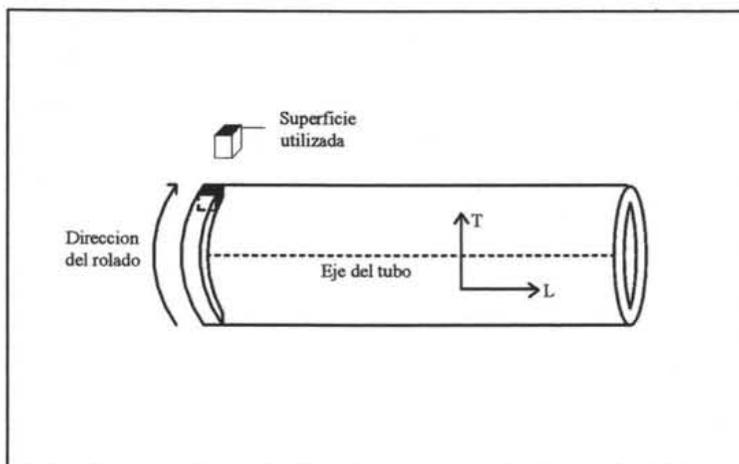
Compuesto	Concentraciones (M)			
Bicarbonato de sodio (NaHCO <sub>3</sub> )	0.1	0.05	0.01	0.005
Composición (g/L)				
Solución con Cloruros	NaHCO <sub>3</sub> : 0.420	KCl: 0.122	CaCl <sub>2</sub> : 0.137	
Solución con Sulfatos	NaHCO <sub>3</sub> : 0.420	MgSO <sub>4</sub> -7H <sub>2</sub> O: 0.131		

## **2.3. Caracterización microestructural.**

### **2.3.1. Preparación de las muestras para el análisis microestructural, por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.**

Las secciones del acero para el análisis metalográfico, fueron extraídas del tubo de manera paralela a la dirección del rolado, utilizando la cara superficial como se muestra en la Fig. 2.1. La preparación de las muestras se realizó de manera convencional, montando en baquelita, secciones de aproximadamente  $1\text{cm}^2 \times 0.5\text{ cm}$  de espesor del acero en sus diferentes condiciones, posteriormente se pulieron a partir de la lija 600 hasta obtener un acabado a espejo, posteriormente se atacaron con solución de nital al 3% para revelar su microestructura.

Para analizar la microestructura del acero se utilizó la técnica de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, analizando los microconstituyentes del acero en cada una de las condiciones. La composición de las inclusiones presentes se llevó a cabo mediante un análisis de EDX.



**Figura 2.1.** Representación esquemática respecto al tubo de la muestra para las curvas de polarización y para el análisis metalográfico.

## 2.4. Caracterización electroquímica.

### 2.4.1 Fuerza iónica de las soluciones y pH.

Las soluciones electrolíticas son sustancias que producen iones en disolución. Debido a las fuertes interacciones existentes entre los iones en la disolución, los coeficientes de actividad difieren bastante de la unidad incluso en disoluciones diluidas. Estas fuerzas interatómicas producen un ordenamiento de los iones en la disolución de forma que alrededor de un ion positivo habrá más iones negativos y viceversa. Esta distribución no homogénea de cargas produce la aparición de un potencial eléctrico pues la carga neta en cualquier punto de la disolución no será nula. Esto produce una estabilización de la disolución debido a que los iones se rodean de otros de carga opuesta, lo que hace que tengan menos tendencia a escapar de la disolución y la actividad será inferior a la concentración. Una medida de la intensidad del campo eléctrico creado por los iones existentes en la disolución, puede obtenerse mediante la fuerza iónica. En resumen y suponiendo movilidades similares para los

diferentes iones, la conductividad de una disolución depende de su fuerza iónica, siendo mayor cuanto mayor sea esta última.

La fuerza iónica tiene las mismas unidades que las expresadas para la concentración de una solución (mol), es representada por la letra griega mu ( $\mu$ ), y esta definida como un medio de la sumatoria de todas las concentraciones iónicas, multiplicando primero cada concentración por el cuadrado del número de carga, la fuerza iónica fue calculada para cada solución en base a la siguiente fórmula:

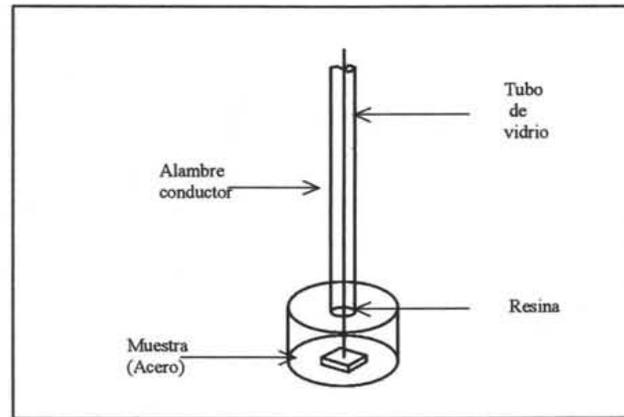
$$\mu = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

Donde  $z_i$  es la carga del ion y  $c_i$  su concentración molar. La fuerza iónica de las soluciones electrolíticas nos permite conocer su intensidad de campo eléctrico y por lo tanto su conductividad, al aplicarle una diferencia de potencial.

El Potencial de hidrógeno o pH para cada una de las soluciones fue calculado numéricamente y físicamente empleando un medidor de pH.

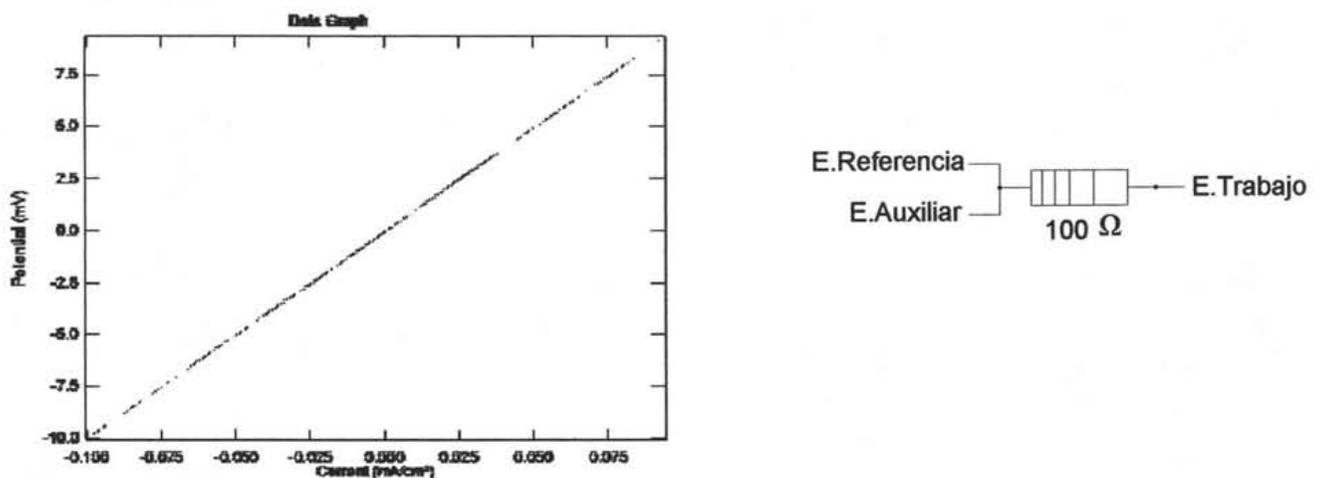
### **2.4.2. Preparación de las probetas y desarrollo de las pruebas electroquímicas.**

Las curvas de polarización se obtuvieron a partir de polarización potenciodinámica en soluciones de  $\text{NaHCO}_3$ , y en soluciones de  $\text{NaHCO}_3$ , con adición de cloruros y sulfatos, a distintas concentraciones, a  $50^\circ\text{C}$ . Las probetas para esta prueba se prepararon cortando paralelepípedos de 0.5 cm de lado y 0.05 cm de espesor, posteriormente se les realizaron los tratamientos térmicos y se les soldó en uno de sus extremos un alambre de nicromel como medio conductor, protegiéndolo con un tubo de vidrio para evitar que el alambre entrara en contacto con la solución, y se encapsularon con resina poliacrílica, (Fig. 2.2.), puliéndolas posteriormente con lija hasta grado 600, en base a la norma ASTM G-5-94. Antes de realizar las pruebas electroquímicas se les aplicó adhesivo a base de cianoacrilato en los lados del metal en contacto con la resina con la finalidad de evitar corrosión por las hendiduras.



**Figura 2.2. Representación esquemática de la probeta utilizada en los ensayos electroquímicos.**

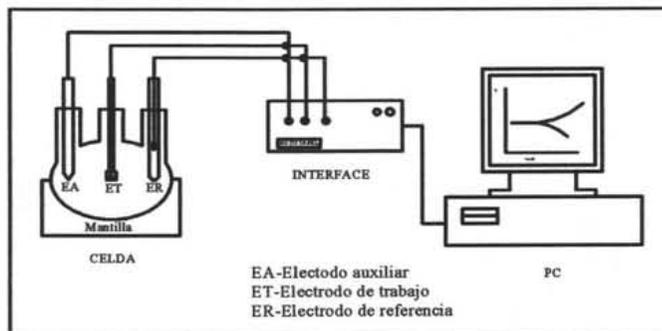
Los ensayos de polarización potenciodinamica se llevaron acabo utilizando un potenciostato/galvanostato, marca ACM instruments, controlado por una computadora, previamente calibrado en base a la norma ASTM G 5- 94, utilizando la celda de prueba suministrada con el equipo (celda dummy) y con una resistencia de 100  $\Omega$ , ambos resultados de resistencia a la polarizacion lineal dieron satisfactorios cumpliéndolo la ley de Ohm. Las conexiones para la prueba de calibración así como la grafica resultado de la calibración del equipo se muestran en la figura 2.3.



**Figura 2.3. Conexiones de la resistencia con el equipo para calibrarlo y gráfica del resultado de la prueba.**

La disposición de la celda electroquímica fue en un matraz de tres bocas (Fig. 2.4.), conteniendo la solución de prueba y a los tres electrodos, el de referencia que fue de calomel saturado (ECS), el electrodo auxiliar de grafito y el de trabajo (Acero X-70). El matraz se colocó en una mantilla eléctrica para calentarlo en las pruebas a 50°C. En base a la norma ASTM G 61- 86 y G 5- 94 la velocidad de barrido para la prueba de polarización potenciodinámica es de 0.16 mV/s, para aleaciones hierro-níquel o base cobalto en un ambiente de cloruro, sin embargo en la literatura <sup>20,43,47,50</sup> se utilizan potenciales de barrido que varían desde 0.5 mV/s, 1mV/s, 0.25mV/s, 25mV/s, 10mV/s, dependiendo del medio y el tipo de acero utilizado, siendo que el potencial de barrido mas utilizado para pruebas de polarización potenciodinamica para aceros microaleados en soluciones diluidas de carbonato - bicarbonato es de 1mV/s. Considerando que los resultados en la literatura aplicando este potencial de barrido expresan en las curvas de polarizacion un comportamiento adecuado al que se esperaba obtener para este trabajo, se decidió aplicar una velocidad de barrido de 1mV/s.

En las pruebas de polarización potenciodinámica, primero se dejó que el potencial libre de corrosión  $E_{corr}$  alcanzara un nivel estable y posteriormente se polarizó la muestra desde -700 a 1500 mV<sub>ECS</sub>, con respecto a  $E_{corr}$ . Posteriormente para determinar la densidad de corriente de corrosión  $I_{corr}$  se utilizó el método de extrapolación de Tafel



**Figura 2.4. Disposición del equipo para las pruebas electroquímicas.**

## **2.5. Pruebas de ACE a potencial libre de corrosión.**

### **2.5.1. Preparación de las probetas de tensión y desarrollo de las pruebas a potencial libre de corrosión.**

Para estas pruebas de tensión se utilizó la técnica de deformación lenta y constante, ya que es una técnica muy versátil, que proporciona resultados en periodos cortos de tiempo, y permite evaluar, entre varios materiales el efecto del tratamiento térmico, propiedades de ductilidad, tales como elongación total, reducción en el diámetro, tiempo de ruptura y el tipo de fractura (dúctil o frágil).

Las probetas de tensión se cortaron y maquinaron en la dirección transversal del tubo (paralela a la dirección del rolado) Fig. 2.5. Los cortes primarios para extraer la placa del tubo, se realizaron con un equipo de corte oxiacetilénico, las medidas de la placa fueron de aproximadamente de 15x15 cm de lado y 2.5 cm de espesor (espesor de la tubería). Anterior a su forma final, se realizaron cortes más pequeños en esta sección de la placa, utilizando una máquina cortadora de disco de carburo de silicio. Las probetas fueron maquinadas en base a la norma ASTM E 8 para la prueba de tensión a velocidad lenta. Las dimensiones finales fueron 25.00-mm de longitud y 2.50-mm de diámetro en la sección de trabajo. Antes de la prueba, las probetas fueron lijadas longitudinalmente con lija grado 600, y desengrasadas con acetona. Las pruebas se llevaron a cabo por duplicado, en una máquina convencional de tensión a velocidad lenta, con capacidad de 5 KN. Primero en aire como medio inerte, y después en solución 0.1 M, 0.05 M, 0.01 M, y 0.005 M, de  $\text{NaHCO}_3$  y finalmente en la solución de  $\text{NaHCO}_3$  con adición de cloruros y sulfatos, a una temperatura de 50°C, y a una velocidad basada en el ASM Handbook<sup>27</sup>, para esta prueba de  $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Las pruebas en solución se llevaron a cabo dentro de una celda hecha de nylamid calentada mediante una resistencia eléctrica, conteniendo la solución de prueba (Fig.

2.6.). Posteriormente la superficie de la fractura y la morfología de las grietas fueron examinadas utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB).

La susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo se determinó mediante el porcentaje en reducción de área (%R.A) de las probetas fracturadas, en base a la norma ASTM E 8 7.9, mediante la siguiente relación:

$$\%R.A. = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100$$

R.A. = Reducción de área (en %).

$A_i$  = Área inicial de la probeta.

$A_f$  = Área final de la probeta.

El calculo del área en la región de la fractura se realizó primero midiendo físicamente con un calibrador digital el diámetro del área fracturada y después utilizando el valor obtenido se aplicó a la formula para determinar el área de un circulo. Se aplicó esta formula debido a que el diámetro de la fractura se presentó regularmente con forma circular.

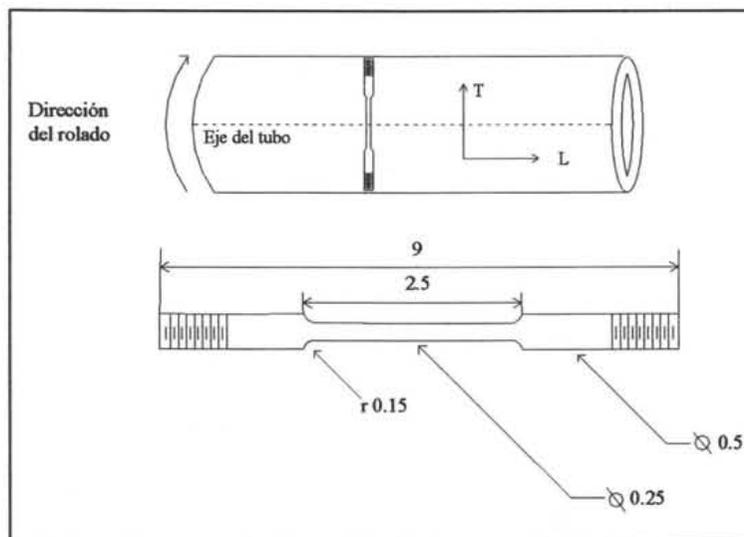


Figura 2.5. Esquema de las probetas de tensión y su orientación con respecto al tubo (cotas en cm.).

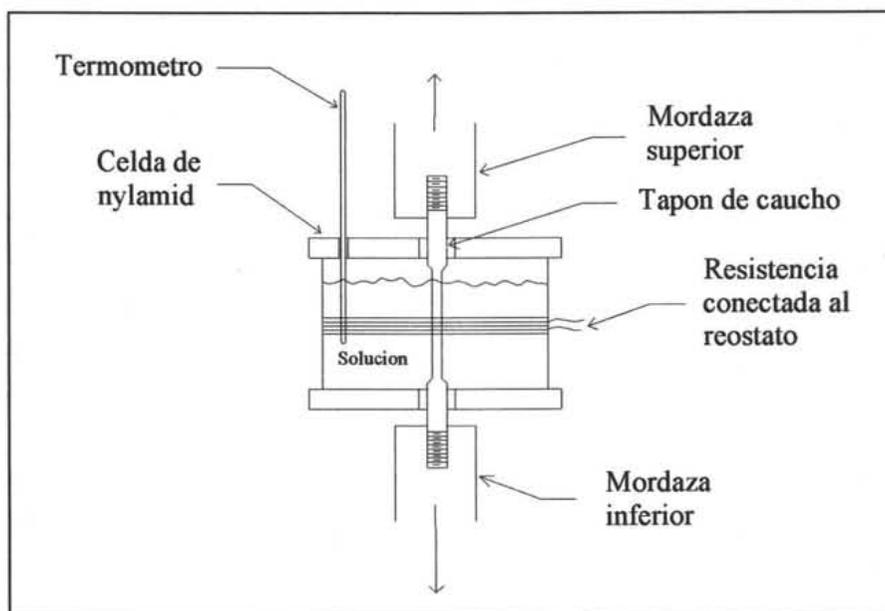
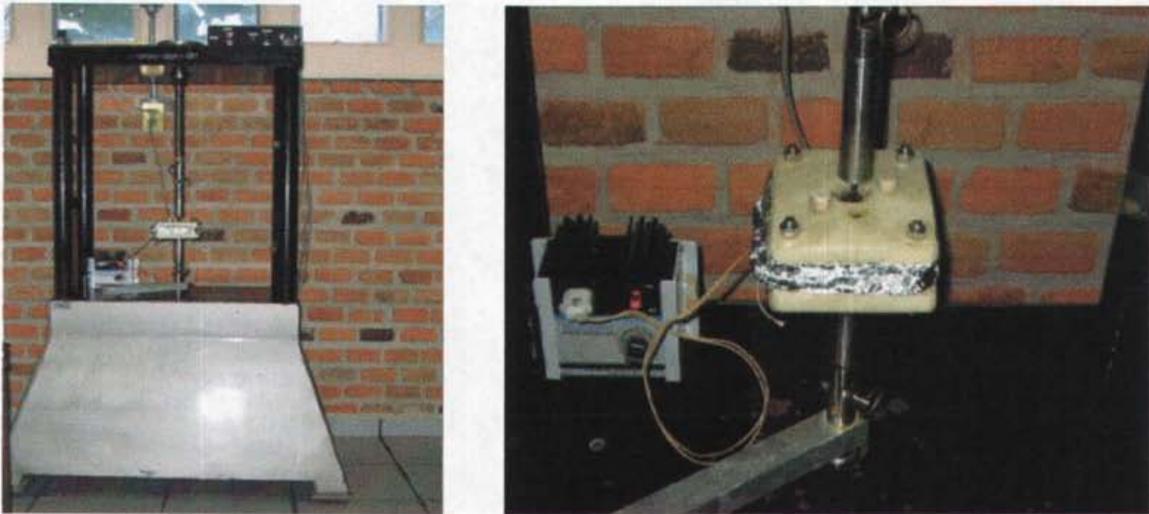


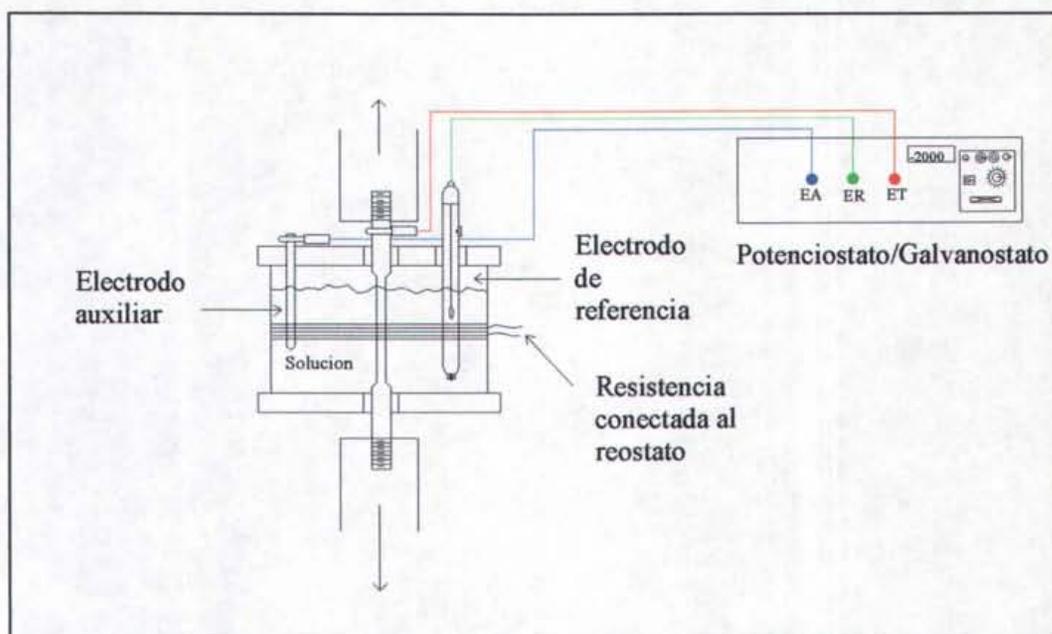
Figura 2.6. Esquema de la disposición de la celda para las pruebas de tensión en solución a 50°C.



**Figura 2.7.** Fotografía de la celda en la máquina de tensión.

## 2.6. Pruebas de ACE aplicando potencial.

El equipo para las pruebas de tensión aplicando potencial fue el mismo que se empleó para las pruebas de tensión a potencial libre de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), incluyendo la disposición de la celda en la máquina de tensión, con la diferencia que la celda ahora cuenta con todos los elementos necesarios de una celda electroquímica similar a la utilizada para los ensayos de polarización potenciodinámica, los cuales son: un potencióstato-galvanostato, un electrodo de referencia, un electrodo auxiliar, el electrodo de trabajo (probeta), la solución de prueba, y una resistencia eléctrica para calentar la solución a  $50^{\circ}\text{C}$ , (Fig.2.8.). Se utilizaron probetas del acero X-70 con los diferentes tratamientos térmicos, y se les aplicó sobrepotenciales más catódicos y más anódicos que su  $E_{\text{corr}}$ . Catódicos: 100, 200, 600, y 1600  $\text{mV}_{\text{ECS}}$  y anódicos: 100, 200, y 300  $\text{mV}_{\text{ECS}}$



**Figura 2.8.** Esquema de la disposición de la celda para las pruebas de tensión en solución a 50°C, aplicando potencial.

## 2.7. Pruebas de ACE con pre-carga de hidrógeno.

### 2.7.1. Preparación de las probetas de tensión pre-cargadas con hidrógeno y desarrollo de las pruebas.

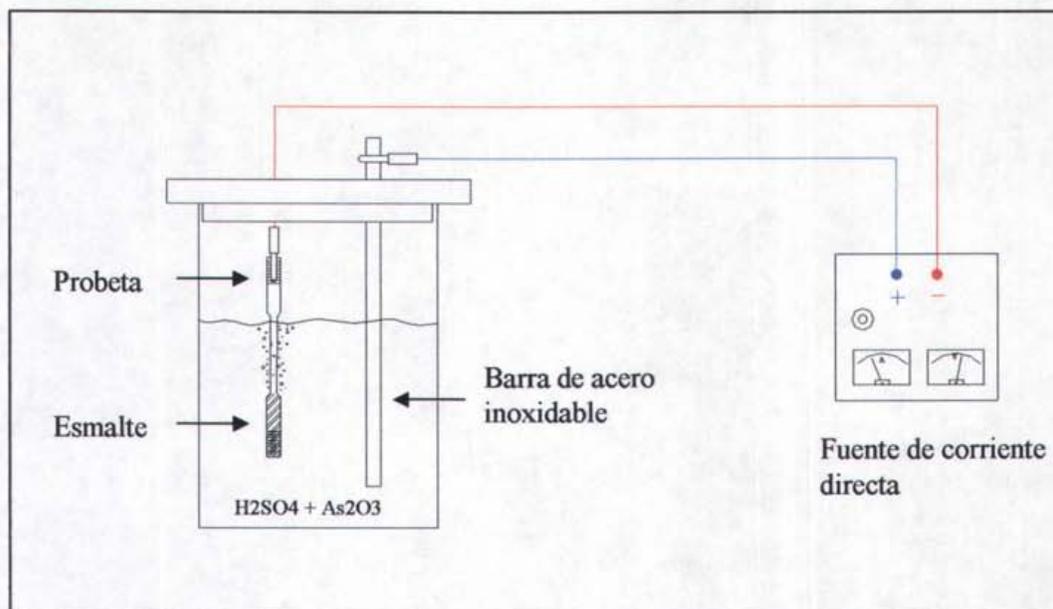
El objetivo de esta prueba fue evaluar la susceptibilidad del acero X-70 sometido a diferentes tratamientos térmicos a la fragilización por hidrógeno, e identificar mediante el análisis de la superficie de la fractura y las grietas, el mecanismo predominante de fragilización, utilizando probetas pre-cargadas con hidrógeno. Para pre-cargar las

probetas con hidrógeno, primero fueron pintadas con esmalte alquidático en un extremo con la finalidad de no afectar esa zona, el otro extremo fue conectado al polo negativo de una fuente de corriente directa, suministrándole un flujo continuo de corriente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$ , la probeta estuvo inmersa en una solución compuesta por  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  +  $200 \text{ ppm de As}_2\text{O}_3^{63}$ , contenida en un vaso de precipitados de vidrio con una tapa de acrílico especial para dicho fin, para cerrar el circuito el polo positivo de la fuente se conectó a una barra sólida de acero inoxidable (ánodo), el tiempo de pre-carga de las probetas fue de 1hr. La disposición de la celda electroquímica para la pre-carga con hidrógeno se ilustra en la figura 2.9.

Inmediatamente después de cargar con hidrógeno las probetas, se limpiaron con acetona y se sometieron a las pruebas de tensión en aire, y en la solución  $0.005 \text{ M NaHCO}_3$  a  $50^\circ\text{C}$ , solución que resulto ser la mas agresiva.

Las pruebas de tensión con pre-carga de hidrógeno se llevaron a cabo de igual manera que las pruebas de tensión sin precarga, teniendo en cuenta los siguientes puntos:

- 1.- Al momento de fracturarse la probeta en las pruebas llevadas a cabo en solución, ambas secciones de la probeta fueron expuestas directamente al chorro de agua eliminando los residuos de solución evitando así la posible formación de sales en la superficie de la fractura que pudieran impedir una buena observación en el microscopio.
- 2.- Las dos secciones de la probeta fracturada se limpiaron en un equipo ultrasónico con una solución de agua con acetona, secándolas perfectamente y resguardándolas en un desecador hasta el momento de ser preparadas para encapsular o ser observadas en el microscopio.



**Figura 2.9.** Esquema de la disposición de la celda para la pre-carga con hidrógeno.

La solución utilizada para la precarga con hidrógeno se cambió continuamente por solución nueva después de cada sesión de precarga con la finalidad de garantizar la reproducibilidad del experimento.

Las pruebas de tensión con pre-carga de hidrógeno fueron llevadas a cabo en aire y en la solución más diluida ( $0.005\text{ M NaHCO}_3$ ) a  $50^\circ\text{C}$ .

La susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno se determinó mediante la reducción de área en %, de las probetas fracturadas, y la fractura final se analizó por microscopía electrónica de barrido. Todas las pruebas de tensión se realizaron por duplicado.

# CAPITULO III

## Resultados.

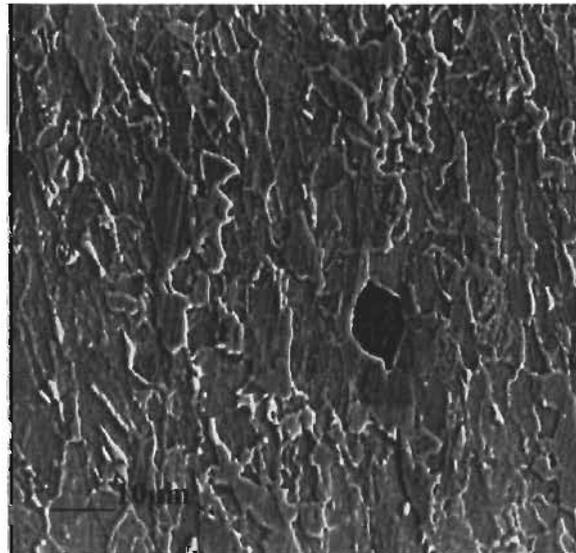
### 3.1. Caracterización microestructural

#### 3.1.1. Microestructuras.

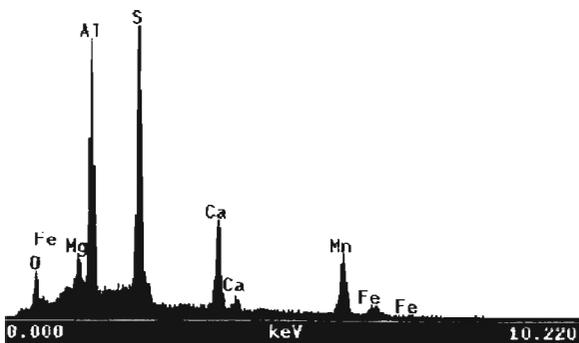
Se procedió a efectuar la caracterización microestructural del acero bajo estudio con los diferentes tratamientos térmicos y en la condición de llegada, utilizando microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica, y análisis por EDX de las inclusiones presentes. A continuación se muestran las microestructuras generada por cada tratamiento térmico en el acero, incluida la condición de llegada, que muestran los microconstituyentes presentes. Cabe señalar que la fabricación de los planchones utilizados para la conformación de los tubos es mediante un proceso de colada continua y rolado controlado.

En la micrografía de la figura 3.1.(a) se puede apreciar la microestructura del acero en la condición de llegada la cual muestra una matriz de ferrita acicular acompañada con perlita principalmente en las fronteras de grano, y una estructura en forma de bandas producida por el proceso termomecánico de fabricación, además también se puede apreciar una fina dispersión de precipitados en los granos ferríticos y algunas inclusiones no metálicas de  $2\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  como lo demuestra el análisis químico, (Fig. 3.1.b). Estas inclusiones son esferoidales y con un tamaño que varía de 1 a 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

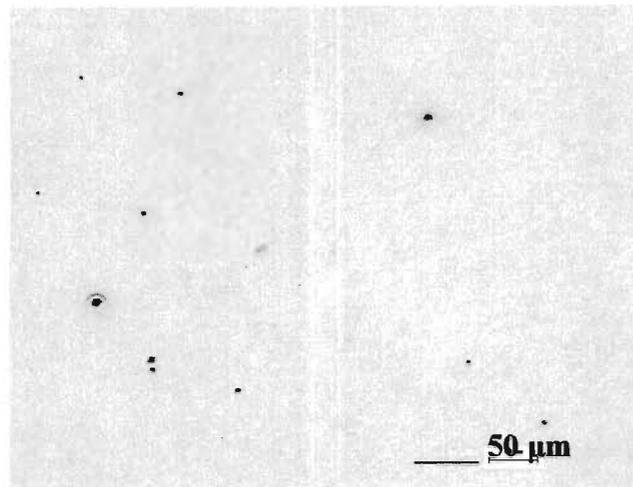
En cuanto a la cantidad y distribución de las inclusiones en el acero X-70 en la condición de llegada se puede observar por microscopia óptica en la micrografía de la figura 3.1 (c) que el acero tiene relativamente pocas inclusiones. Esta característica es consistente con lo reportado en la literatura para este mismo tipo de acero en particular <sup>56</sup>.



(a)



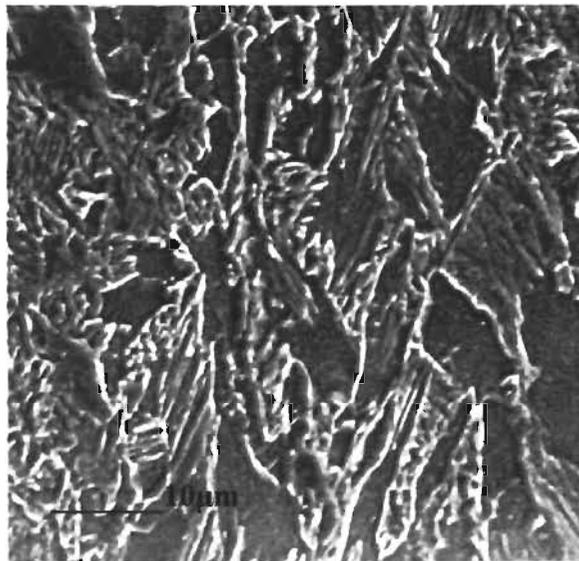
(b)

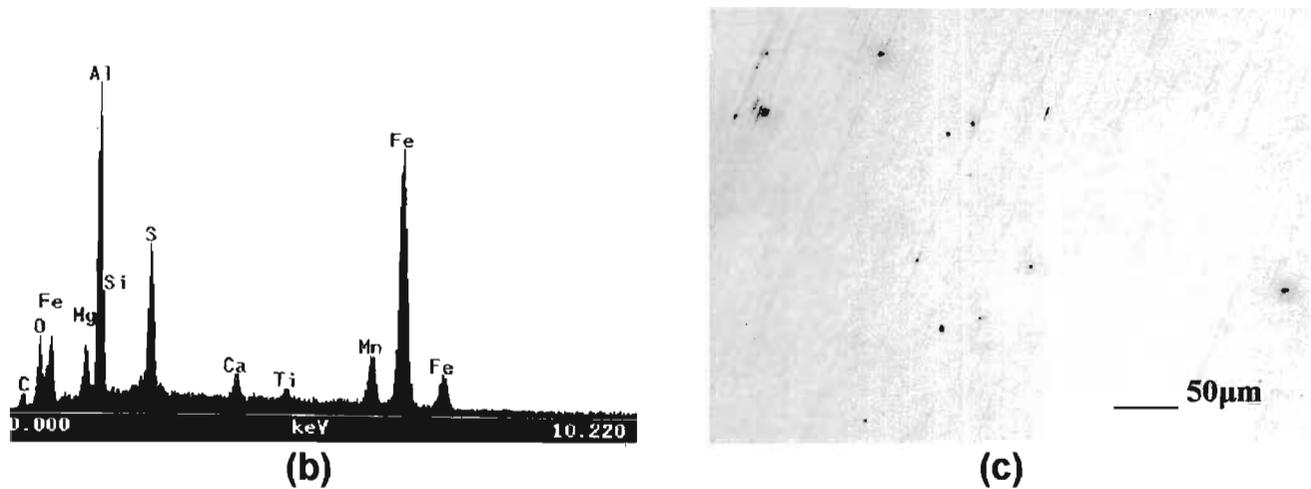


(c)

**Figura 3.1. (a) Microestructura del acero en la condición de llegada, (b) análisis químico y (c) distribución de las inclusiones presentes.**

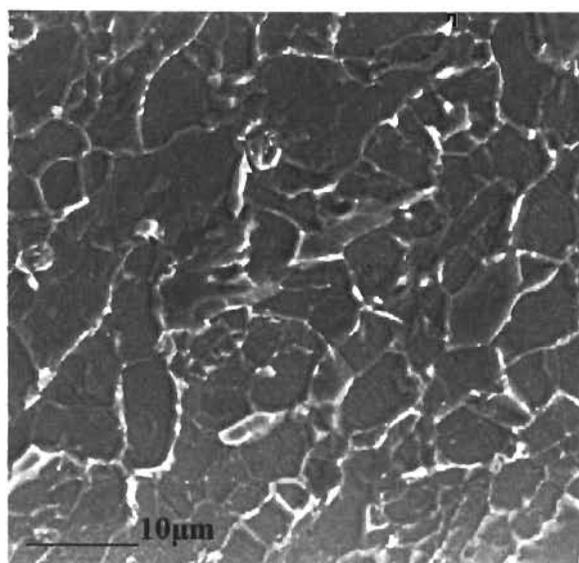
La microestructura del acero con tratamiento de temple en agua estática, como se puede apreciar en la micrografía de la figura 3.2.(a), presenta principalmente una matriz martensítica con segregación de carbón en las fronteras de martensita, y granos de ferrita parcialmente recristalizados; También se puede observar pequeños precipitados, algunos de ellos en las fronteras de grano. Las inclusiones presentes continúan exhibiendo una forma esferoidal con la misma distribución y composición que las inclusiones encontradas en el acero en la condición de llegada, como se puede apreciar en las figuras 3.2. (b) y 3.2 (c) respectivamente.

**(a)****Figura 3.2. (a) Microestructura del acero templado.**

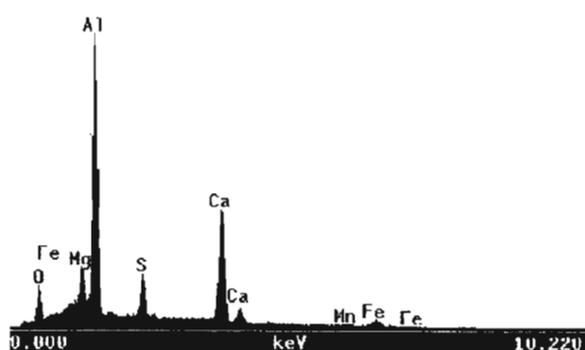


**Figura 3.2. (b) análisis químico y (c) distribución de las inclusiones presentes.**

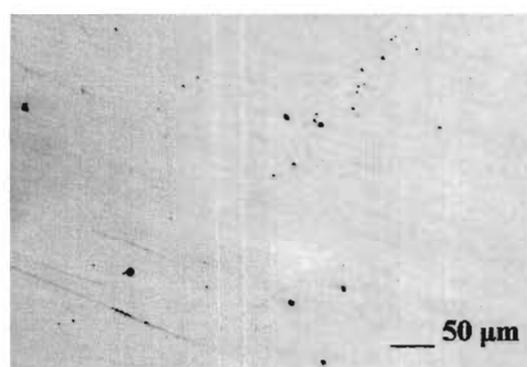
El tratamiento de revenido se efectuó como se mencionó anteriormente calentando el acero previamente templado a una temperatura de 350°C por 30 minutos dejándolo enfriar dentro del horno. Como se puede apreciar en la figura 3.3.(a), la microestructura resultante consta de ferrita equiaxial, con algunas trazas de ferrita acicular, presencia de bainita incipiente en los límites de grano y de perlita. En el análisis químico de las inclusiones por EDX Figura 3.3. (b), se pudo constatar que no cambiaron su composición con respecto a las encontradas en el acero en la condición de llegada. También por microscopía óptica se determinó que no existe variación en la cantidad y distribución de las inclusiones como se puede apreciar en la micrografía de la figura 3.3. (c).



(a)



(b)

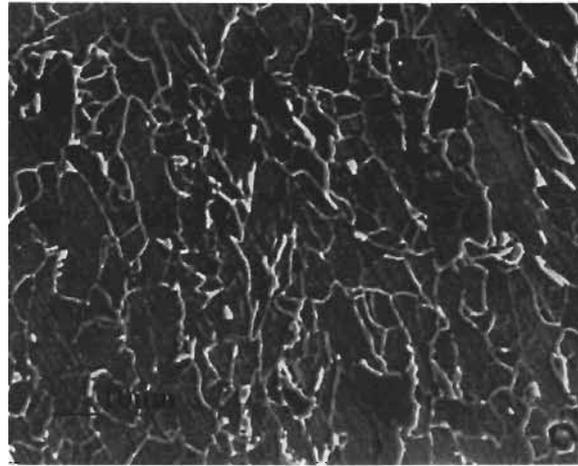


(c)

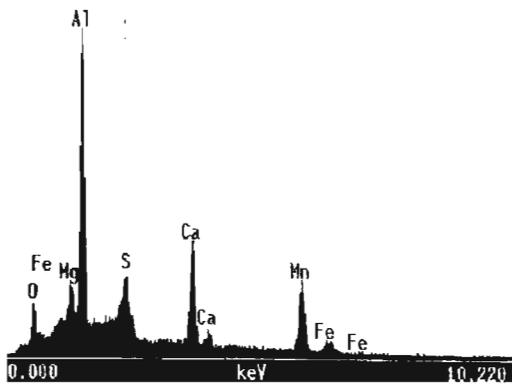
**Figura 3.3. (a) Microestructura del acero templado y revenido, (b) análisis químico y (c) distribución de las inclusiones presentes.**

La figura 3.4.(a) muestra la micrografía del acero con tratamiento de temple por atomizado de agua en la cual se aprecia una microestructura compuesta principalmente por ferrita acicular y bainita y/o perlita en los límites de grano, y en la matriz se pueden observar precipitados finos. El análisis químico de las inclusiones por EDX Figura 3.4. (b), dio como resultado la misma composición que la presentada en las condiciones anteriores del acero, la distribución de las inclusiones permaneció

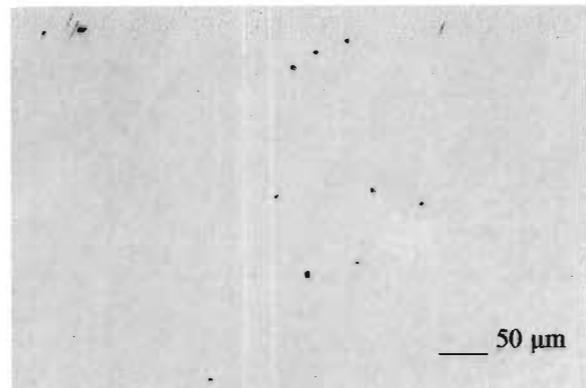
igualmente inalterada como lo muestra la fotografía por microscopía óptica, Figura 3.4. (c).



(a)



(b)



(c)

**Figura 3.4. (a) Microestructura del acero templado por atomizado de agua, (b) análisis químico y (c) distribución de las inclusiones presentes.**

Como se puede observar en las micrografías de las figuras anteriores, la cantidad y tipo de inclusiones no varía con el tratamiento térmico en las cuatro condiciones del acero.

La caracterización microestructural indica que las principales diferencias encontradas en el acero bajo estudio radican en los microconstituyentes encontrados en cada una de las microestructuras generadas por los diferentes tratamientos térmicos, incluida la condición de llegada.

### **3.2. Propiedades mecánicas después del tratamiento térmico.**

Como se ha mencionado en párrafos y capítulos anteriores, las propiedades mecánicas del acero después del tratamiento térmico, dependen en gran medida de los microconstituyentes presentes. A continuación se presentan los resultados de las pruebas mecánicas del acero X-70, después de efectuar los diferentes tratamientos térmicos.

**Tabla III.1. Propiedades mecánicas del acero X-70 en las diferentes condiciones.**

Acero	Limite de fluencia (Mpa)	Limite de ruptura (Mpa)	Elongacion %
Llegada	572	600	45
Templado	517	668	28
Atomizado	293	572	29
Revenido	344	517	32

Los resultados en las propiedades mecánicas del acero en cada una de las condiciones muestran que el acero templado presenta el mayor límite de ruptura con un valor de 668 Mpa, seguido por el acero en la condición de llegada con un valor de 600 Mpa y finalmente el acero atomizado y revenido con valores de 572 Mpa y 517 Mpa respectivamente. Si bien es cierto que existe variación en el límite de ruptura para el acero en cada una de las condiciones, esta variación se encuentra dentro del valor de resistencia mínimo para el acero X-70, y lo presenta el acero templado y después revenido. Por otra parte en la mayoría de los aceros existe cierto nivel de variación en

la resistencia a la tensión nominal y la determinada físicamente en pruebas mecánicas, por ejemplo en este caso el acero X-70 en la condición de llegada con una resistencia nominal a la tensión de 482 Mpa, exhibe en las pruebas mecánicas un límite de ruptura de 600 Mpa. Es decir que a pesar de la variación en las propiedades mecánicas producto de cada tratamiento térmico, las propiedades mecánicas permanecen dentro del nivel de resistencia del acero grado X-70.

### 3.3. Caracterización electroquímica.

#### 3.3.1 Fuerza Iónica y pH de las soluciones.

El cálculo de la fuerza iónica para cada una de las soluciones es el siguiente:



$$\text{Fuerza iónica : } \mu = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

Para las concentraciones:

0.1 M, 0.05 M, 0.01M, y 0.005 M.

0.1 M

$$[\text{Na}^+] = 0.1 \quad \mu = \frac{1}{2} 0.1 (1)^2 + 0.1 (-1)^2$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.1 \quad \mu = \frac{1}{2} 0.1 + 0.1$$

$$\mu = \frac{1}{2} 0.2$$

$$\mu = 0.1 \text{ M}$$

En base al resultado anterior se deduce que la fuerza iónica para cada una de las soluciones tiene el mismo valor que la concentración.

El cálculo del pH para las soluciones: 0.1 M, 0.05M, 0.01M, 0.005M es el siguiente:



$$K = 4.8 \times 10^{-11} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}^+] = 4.8 \times 10^{-11} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

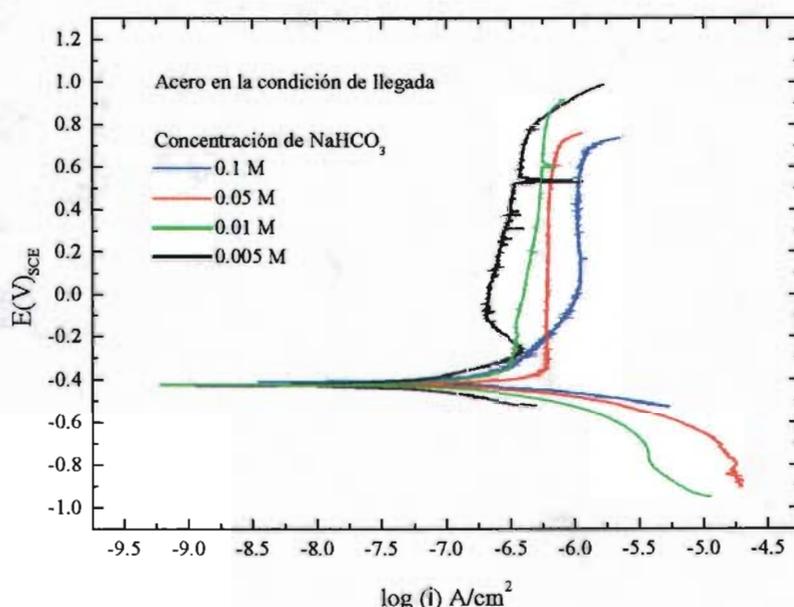
$$\text{pk}_1 = 6.4$$

$$\text{pk}_2 = 10.3$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pk}_1 + \text{pk}_2) = \underline{8.35}$$

Los resultados del cálculo del pH para las soluciones diluidas de  $\text{NaHCO}_3$  indican que el pH es el mismo en todas las concentraciones, este resultado es consistente con el obtenido en las mediciones físicas llevadas a cabo con un medidor de pH.

### 3.3.2. Efecto de la fuerza iónica y el pH en las curvas de polarización.



**Figura 3.5. Efecto de la fuerza iónica y el pH en las curvas de polarización en el acero en la condición de llegada a 50 °C.**

El efecto de la fuerza iónica así como el pH de cada solución de  $\text{NaHCO}_3$  se vio reflejado en la forma de las curvas de polarización de tal manera que esta cambio con la concentración del  $\text{HCO}_3^-$ .

Para el acero en la condición de llegada (Fig. 3.5.), el potencial de corrosión  $E_{corr}$  en las curvas de polarización en todas las concentraciones de la solución de  $\text{NaHCO}_3$  fue de  $-400 \text{ mV}_{ECS}$ . Este comportamiento se puede explicar tomando en consideración

que el potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  depende del potencial de equilibrio de las reacciones de oxidación y de reducción que se están llevando a cabo en la superficie del metal y el electrolito, las cuales para el hierro en una solución acuosa son las siguientes:



De la ecuación de Nerst, el potencial de corrosión de un metal en solución es el siguiente:

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + RT/nF \ln a_{\text{Me}}$$

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + 2.3 RT/nF \log a_{\text{Me}}$$

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + 2.3 RT/nF \log \left( \frac{a_{\text{especies oxidadas}}}{a_{\text{especies reducidas}}} \right)$$

Donde:

$E_{\text{eq}}$  = Potencial de equilibrio del metal en contacto con iones metálicos con una actividad  $a_{\text{Me}}$ .

$E^{\circ}$  = Potencial de electrodo estándar.

2.3 = Factor de conversión de logaritmo natural a logaritmo base 10.

R = Constante de los gases ideales.

T = Temperatura en grados Kelvin.

N = Numero de electrones involucrados en la ecuación electroquímica.

F = Constante de Faraday.

$a_{\text{especies oxidadas}}$  = Actividad de las especies oxidadas.

$a_{\text{especies reducidas}}$  = Actividad de las especies reducidas.

Entonces el potencial de equilibrio para las reacciones de oxidación y reducción respectivamente es el siguiente:

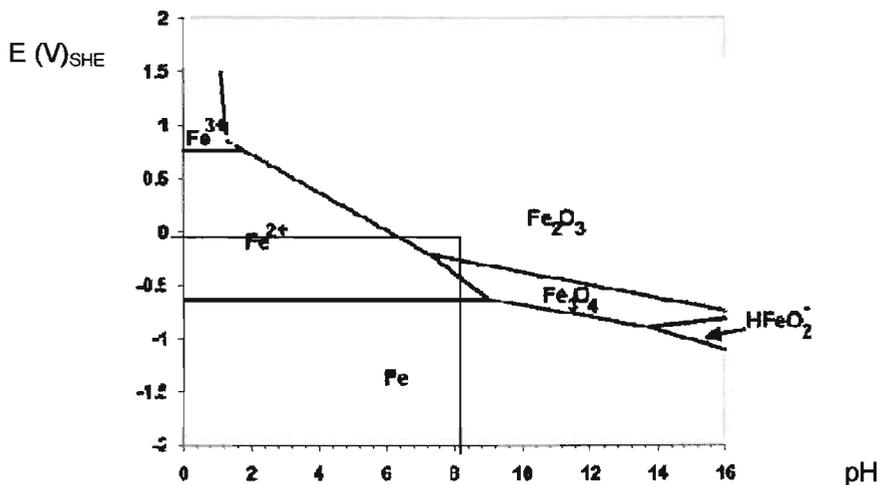
$$e_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0.44 + 0.0295 \log (\text{Fe}^{2+}). \quad (3)$$

$$e_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 0.0591 \text{ pH.}$$

$$e_{O_2/H_2O} = 1.23 - 0.0591 \text{ pH.} \quad (4)$$

Ahora bien como el potencial libre de corrosión  $E_{\text{corr}}$  como se menciona anteriormente depende del potencial de equilibrio de las reacciones (3) y (4), es de particular importancia tomar en cuenta que en las soluciones de  $\text{NaHCO}_3$  el pH para todas las concentraciones se mantiene constante. Entonces la reacción (4) como esta en función del pH indica que su potencial de equilibrio será igual o aproximadamente igual en todas las soluciones. Por lo que muy probablemente y de acuerdo con ambas reacciones el potencial libre de corrosión (potencial mixto) en las curvas de polarización, no experimenta variación, exhibiendo valores similares en todas las soluciones de  $\text{NaHCO}_3$ . En la literatura<sup>77,78</sup> también existe evidencia de este comportamiento en pruebas de polarización potenciodinámica para aceros microaleados llevadas a cabo en soluciones de  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  con el mismo pH.

Las curvas de polarización para el acero en la condición de llegada, también muestran que todas las soluciones generan una región de pasividad estable en las curvas de polarización, producto de la formación de una película de óxido protectora que inhibe la corrosión sobre la superficie del metal, la composición de dicha película se obtuvo mediante el diagrama simplificado E-pH para el hierro (diagrama de Pourbaix) (Figura 3.6.).



**Figura. 3.6. Diagrama simplificado de Pourbaix para el hierro que muestra la composición de la película protectora generada en el acero en las pruebas de polarización potenciodinámica.**

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el hierro en solución acuosa en condiciones:  $\text{pH} = 8.35$  y  $E = -159 \text{ mV}_{\text{SHE}}$  ( $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ), resulta la formación de una película protectora en la superficie del metal compuesta principalmente por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) la cual se forma probablemente por la reacción:  $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$ . Cabe señalar que el potencial de pasivación (potencial de transición activo pasivo) para el hierro en soluciones de bicarbonato de sodio se establece exactamente cuando el carbonato ferroso  $\text{FeCO}_3$  está en equilibrio termodinámico con un óxido de hierro sea  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>30</sup>.

La corriente de corrosión  $I_{\text{corr}}$  para el acero en todas las condiciones fue calculada utilizando el método de extrapolación de Tafel,<sup>24,28</sup> utilizando la rama catódica en las curvas de polarización.

Para el acero en la condición de llegada (Figura 3.5.) la  $I_{\text{corr}}$  más alta se registró en las soluciones  $0.1 \text{ M}$  y la más baja en la solución  $0.005\text{M}$ . La densidad en la corriente de pasividad  $I_{\text{pass}}$  en las curvas de polarización se incrementó con la fuerza iónica de cada una de ellas, y el potencial de picadura  $E_p$  (potencial en el cual se rompe la pasividad en las curvas de polarización) disminuyó, es decir, a mayor fuerza iónica mayor  $I_{\text{pass}}$ , y menor  $E_p$ . El comportamiento anterior tiene que ver con la cinética del crecimiento de la capa de óxido en la que se ven involucrados por una parte el pH de la solución y la fuerza iónica de la misma. Jones<sup>24</sup> señala que un electrolito entre más alto sea su (pH), y temperatura generalmente el potencial de picadura  $E_p$  disminuye, e incrementa la densidad de corriente de pasividad  $I_{\text{pass}}$ , para todos los potenciales. En este caso el pH es el mismo para las soluciones de  $\text{NaHCO}_3$ , pero al tener soluciones con diferente fuerza iónica el comportamiento en la corriente de pasividad en las curvas de polarización es consecuencia de esta variación.

Existe en la literatura<sup>28</sup> varias investigaciones que coinciden en que una película de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es la responsable de la pasividad del hierro mientras que una película de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  proporciona las bases para la formación de un estado de alta oxidación pero que no contribuye directamente a disminuir los niveles de la corriente de disolución anódica, ya que es altamente susceptible a la disolución química. En consecuencia de lo anterior la solución con mayor fuerza iónica al tener mayor índice de actividad química

ocasiona un mayor grado de disolución en el metal lo que propicia que la densidad de corriente de pasividad en las curvas de polarización sea mayor, y disminuye conforme la fuerza iónica de la solución decrece. En cuanto a la pasividad y el rompimiento de la película protectora en las curvas de polarización (potencial de picadura), en función de la actividad anódica del hierro, en la literatura<sup>28</sup> varios autores han encontrado que la concentración de aniones no agresivos como es el caso del  $\text{HCO}_3^-$  en soluciones con el mismo pH, está relacionada con la actividad anódica del hierro, siendo que a menor concentración de aniones la actividad anódica del hierro es menor, lo que propicia que el nivel de pasividad se incremente, lo anterior podría explicar el comportamiento en las curvas de polarización en las que el potencial de picadura  $E_p$  en el que ocurre el rompimiento de la película pasiva es mayor cuanto menor es la fuerza iónica. Como se puede observar en las curvas de polarización para el acero en la condición de llegada (Figura 3.5.) el mayor potencial de picadura se presentó en las soluciones 0.01 M y 0.005 M respectivamente.

Como se menciona en el manual de pruebas electroquímicas de NACE<sup>78</sup>, generalmente la curva de polarización anódica se polariza hasta que:

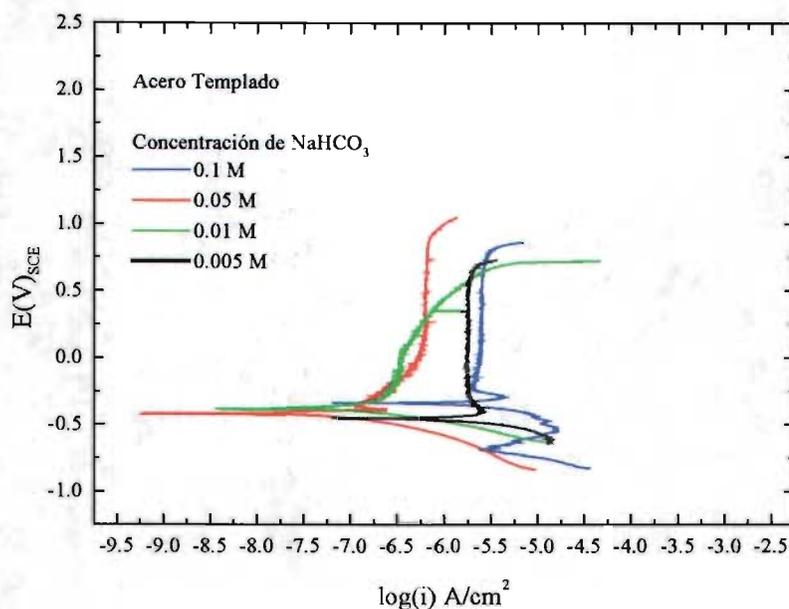
- (1) Ocurre el rompimiento de la capa pasiva y la corriente anódica aumenta considerablemente, es decir cuando existe corrosión por picadura en la superficie del metal,
- (2) Se presenta un mecanismo de disolución continua y como consecuencia la corriente anódica aumenta considerablemente, o
- (3) El agua se disocia y la corriente incrementa debido a la oxidación del agua.

En este trabajo se determino interrumpir el desarrollo de las curvas de polarización anódica, justo en el potencial cuando ocurre el rompimiento de la capa pasiva y comienza la corrosión por picadura, considerando que la información obtenida era suficiente para el objetivo de esta investigación, sin embargo y a pesar de lo anterior puede existir la disyuntiva de plantear si lo que esta sucediendo cuando se rompe la capa pasiva es un comportamiento dominado por corrosión por picadura o debido a la oxidación del agua.

Cuando se analizaron visualmente, después de cada prueba cada una de las probetas del acero con los diferentes tratamientos térmicos en las diferentes soluciones de  $\text{NaHCO}_3$  se encontró evidencia de corrosión por picadura en toda la superficie del metal expuesto, sin embargo desgraciadamente no fue posible documentar gráficamente este comportamiento, otro factor que apoya el hecho de que el mecanismo predominante sea corrosión por picadura es que la electrolisis del agua en base al diagrama E-pH para el agua ocurre a  $\approx 1.4V_{\text{ECS}}$  y en las curvas de polarización en las diferentes soluciones de bicarbonato de sodio, el máximo valor para el  $E_p$  es de  $0.900V_{\text{ECS}}$  presentado por el acero con tratamiento de temple y el acero con tratamiento de revenido en la solución 0.05M y 0.005M respectivamente (tabla III.2). \*

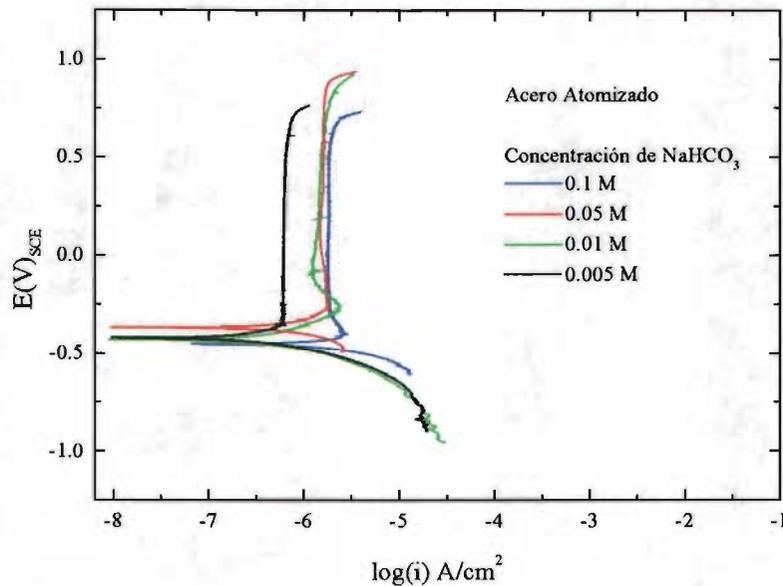
---

\*Se recomienda en estudios posteriores continuar la polarización de las curvas con la finalidad de confirmar el mecanismo responsable del aumento de corriente anódica al ocurrir el rompimiento de la capa pasiva.



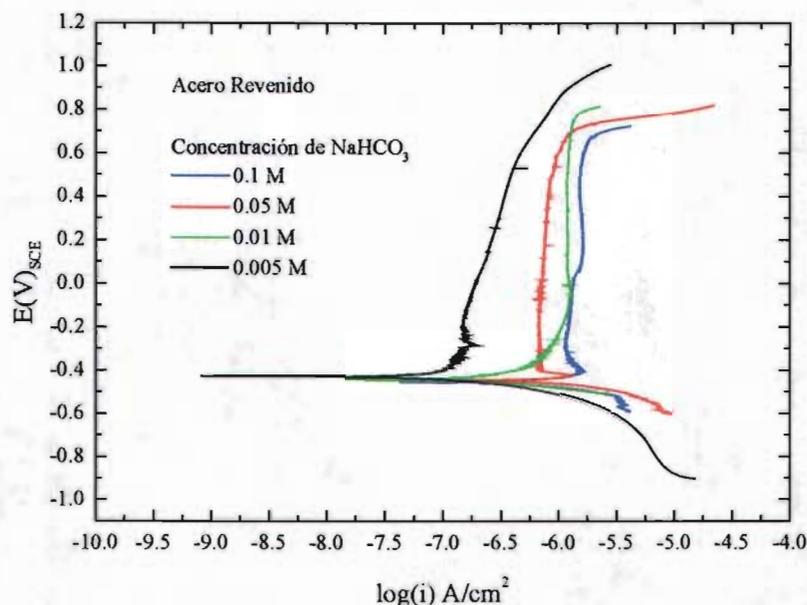
**Figura 3.7.** Efecto de la fuerza iónica y el pH en las curvas de polarización para el acero templado a 50 °C.

Para el acero templado (Figura. 3.7.), el comportamiento de las curvas de polarización en función de la concentración del  $NaHCO_3$  se desarrolló de la manera siguiente: todas las soluciones, generan una región de pasividad observándose el mayor nivel en la solución 0.05 M. El potencial de corrosión en todas las concentraciones fue de  $-400$  mV<sub>ECS</sub>. La corriente de corrosión  $I_{corr}$  mas alta para el acero templado se registró en las soluciones 0.1 M y 0.005 M, seguida por la solución 0.05, y 0.01 respectivamente; La mayor densidad de corriente de pasividad se presentó en la solución 0.1 M, y el potencial de picadura para cada solución fue de: 800mV en 0.1 M, 900mV en 0.05 M, y 600mV en 0.01 M, y 0.005 M respectivamente, en este caso el mayor potencial de picadura se obtuvo en la solución 0.05M.



**Figura 3.8. Efecto de la fuerza iónica y el pH en las curvas de polarización para el acero con tratamiento de atomizado a 50 °C.**

En las curvas de polarización para el acero atomizado (Figura. 3.8.), se puede observar que todas las soluciones presentan una región de pasividad, el mayor nivel para el acero con este tratamiento térmico se presentó en las soluciones 0.05 y 0.01 M, el potencial de corrosión fue de  $-400mV_{ECS}$  en todas las concentraciones. La corriente de corrosión  $i_{corr}$  mas alta para el acero atomizado se registró en la solución 0.1 M y la mayor densidad de corriente de pasividad se genero también en esta solución. El potencial de picadura para cada una de las soluciones fue:  $650mV_{ECS}$  en 0.1 M,  $850mV$  en 0.05 M, y 0.01 M, respectivamente y  $740mV$  en la solución 0.005M.



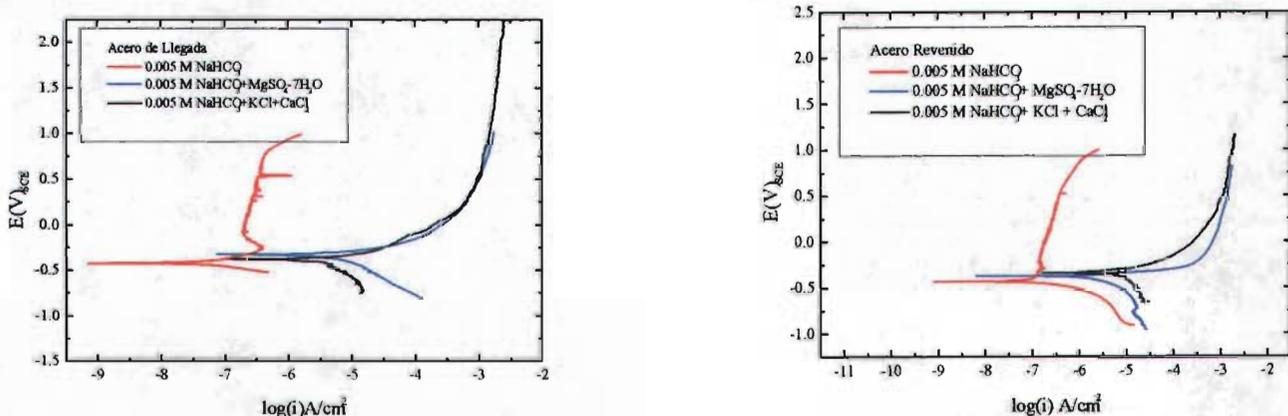
**Figura 3.9. Efecto de la fuerza iónica y el pH en las curvas de polarización para el acero revenido a 50 °C.**

Para el acero revenido (Fig. 3.9.), todas las soluciones generan una región pasiva en las curvas de polarización. El mayor rango de pasividad para el acero con este tratamiento se presentó en la solución 0.005 M. La corriente de corrosión  $I_{\text{corr}}$  más alta se registró en la solución 0.05 M. El potencial de corrosión fue de  $-400\text{mV}$  en todas las concentraciones. Y la mayor densidad de corriente de pasividad se presentó en la solución más concentrada (0.1 M). El potencial de picadura para el acero revenido en cada solución se presentó de la manera siguiente:  $610\text{mV}$  en las soluciones 0.1 M y 0.05 M,  $750\text{mV}$  en 0.01 M y el mayor potencial de picadura de  $900\text{mV}$  en la solución más diluida (0.005 M).

Los resultados anteriores en las curvas de polarización para las diferentes condiciones del acero en todas las concentraciones de la solución de  $\text{NaHCO}_3$ , tienen en general la tendencia a presentar una disminución en el potencial de picadura  $E_p$  y a aumentar la corriente de pasividad cuanto mayor es la concentración, y viceversa.

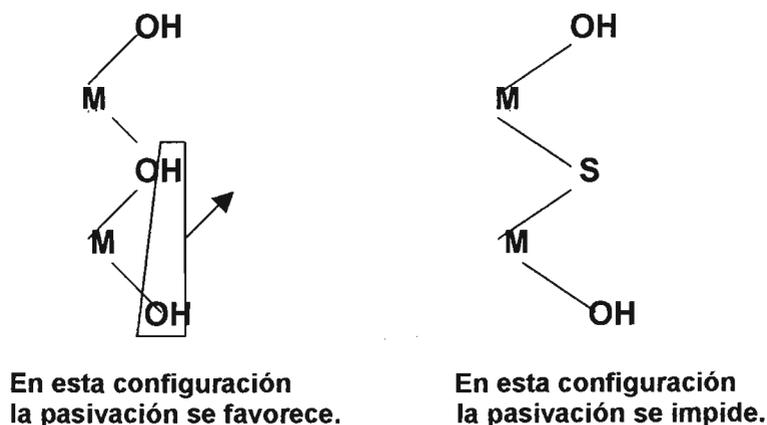
### 3.3.3. Efecto de la adición de cloruros y sulfatos, en las curvas de polarización.

La adición de cloruros y sulfatos se realizó en la solución 0.005 M de  $\text{NaHCO}_3$ , (la mas diluida) y la que se acerca mas en contenido de bicarbonato de sodio a la solución NS-4 ( NS-4: 0.480 g/L  $\text{NaHCO}_3$  , 0.005 M: 0.420 g/L  $\text{NaHCO}_3$ ). Se determino utilizar esta solución (0.005M  $\text{NaHCO}_3$ ) para adicionar el  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{KCl} + \text{CaCl}_2$  debido a que en la literatura se ha reportado que entre mas baja sea la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y con la presencia de cloruros y sulfatos la formación de una capa pasiva es mas difícil y en algunos casos inexistente, lo cual es motivo de particular estudio para el logro de los objetivos planteados en este trabajo de investigación. En la figura 3.10 se detalla el comportamiento de las curvas de polarización, en la solución 0.005M  $\text{NaHCO}_3$  con adición de cloruros y sulfatos con respecto al comportamiento generado en la solución 0.005 M de  $\text{NaHCO}_3$  sin adición, para el acero en la condición de llegada y con tratamiento de revenido.



**Figura 3.10. Comparación de las curvas de polarización en la solución 0-005 M  $\text{NaHCO}_3$  a 50 °C, con adición y sin adición de cloruros y sulfatos para el acero en la condición de (a) llegada y (b) revenido.**

El comportamiento de las curvas de polarización en la solución 0.005M NaHCO<sub>3</sub> con adición de cloruros es similar a la solución con adición de sulfatos (no existe pasividad), para ninguna de las condiciones del acero, debido principalmente a que los iones cloruro y sulfato constituyen un factor importante que afecta el proceso de corrosión en un medio acuoso, ya que la formación de una sal como el sulfato o cloruro de hierro retardan la formación de una película de oxido, ocasionando un mecanismo de disolución continua<sup>8,28</sup>. El efecto retardante del azufre en el crecimiento de la capa pasiva es causado por el bloqueo de los sitios de absorción de los iones hidroxil, los cuales son los precursores en la formación de la capa pasiva. Mediciones utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS) han revelado que con la presencia de azufre la absorción de los grupos OH no se inhibe totalmente, pero los grupos OH en la superficie del metal son más diluidos y por lo tanto la reacción entre los grupos OH adyacentes es inhibida<sup>28</sup>. Un mecanismo similar ocurre con el ion Cl<sup>-</sup> en la formación de la película pasiva<sup>80</sup>. Una representación esquemática de este mecanismo se muestra en la figura 3.11.



**Figura 3.11. Mecanismo del efecto de bloqueo del azufre en la pasivación.**

En la figura 3.10. (a) y (b) se compara el comportamiento entre la solución 0.005 M  $\text{NaHCO}_3$  con adición de cloruros y sulfatos y la solución 0.005 M  $\text{NaHCO}_3$  sin adición, en las curvas de polarización para el acero en la condición de llegada y revenido. El potencial de corrosión en las soluciones con cloruros y sulfatos también experimenta una variación exhibiendo valores diferentes de  $-400\text{mV}_{\text{ECS}}$  y un aumento significativo en la corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ). En general para estas dos soluciones el  $E_{\text{corr}}$  se hace más positivo que  $-400\text{mV}$  y la corriente de corrosión incrementa significativamente lo cual puede explicarse en base a la teoría del potencial mixto que esencialmente dice que el potencial de corrosión de un metal esta determinado por la suma de los procesos anódicos y catódicos que se llevan acabo en la superficie del mismo, por lo tanto el valor del  $E_{\text{corr}}$  e  $I_{\text{corr}}$  depende de variables relacionadas con el medio ambiente que afectan las dos reacciones de corrosión<sup>8</sup>. Tomando en consideración que el pH de estas dos soluciones tiende a disminuir en relación al de las soluciones de  $\text{NaHCO}_3$  como consecuencia de la adición del  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{KCl} + \text{CaCl}_2$ , y en base a la ecuación de Nerst para la reacción catódica de equilibrio (4) se tiene lo siguiente:

$$E_q = 1.23 - 0.0591 \text{ pH.}$$

En esta ecuación el potencial de equilibrio  $E_q$  es mayor entre menor es el pH.

Ahora bien, entre mas grande sea la diferencia de potencial entre la reacción anódica y la catódica, es decir la diferencia de potencial termodinámico del par galvánico, el potencial de corrosión tiende a incrementar así como la velocidad de corrosión  $I_{\text{corr}}$ <sup>29</sup>.

Un resumen de todos los parámetros obtenidos en las curvas de polarización se presenta en la tabla III.2.

**Tabla III.2. Resultados de las curvas de polarización en las soluciones de NaHCO<sub>3</sub> y NaHCO<sub>3</sub> con adición de cloruros y sulfatos a 50 °C.**

CONDICION ESTRUCTURAL	CONDICION AMBIENTAL (50°C)	E <sub>corr</sub> (mV <sub>SCE</sub> )	I <sub>corr</sub> log(i) A/cm <sup>2</sup>	POTENCIAL DE TRANSICIÓN + (mV)	E <sub>p</sub> (mV)	log(I <sub>pass</sub> ) A/cm <sup>2</sup>
Llegada	NaHCO3 - 0.1 M	-400	-6.6	-200	700	-6
Llegada	NaHCO3 - 0.05 M	-400	-6.6	-350	700	-6.2
Llegada	NaHCO3 - 0.01 M	-400	-6.9	-350	875	-6.3
Llegada	NaHCO3 - 0.005 M	-400	-6.9	-250	800	-6.5
Templado	NaHCO3 - 0.1 M	-345	-5.8	-250	800	-5.6
Templado	NaHCO3 - 0.05 M	-400	-6.2	-375	900	-6.2
Templado	NaHCO3 - 0.01 M	-400	-6.9	-250	600	-6.5
Templado	NaHCO3 - 0.005 M	-400	-5.8	-300	600	-5.7
Atomizado	NaHCO3 - 0.1 M	-400	-6	-375	650	-5.7
Atomizado	NaHCO3 - 0.05 M	-400	-6.3	-250	850	-6
Atomizado	NaHCO3 - 0.01 M	-400	-6.2	-250	850	-5.8
Atomizado	NaHCO3 - 0.005 M	-400	-6.7	-300	740	-5.8
Revenido	NaHCO3 - 0.1 M	-400	-6.2	-400	610	-5.7
Revenido	NaHCO3 - 0.05 M	-400	-6.3	-400	610	-6.1
Revenido	NaHCO3 - 0.01 M	-400	-6.6	-300	750	-5.8
Revenido	NaHCO3 - 0.005 M	-400	-7.2	-350	900	-6.5
Llegada	CLORUROS	-300	-5.5	-	-	-
Templado	CLORUROS	-300	-5.6	-	-	-
Atomizado	CLORUROS	-250	-5.6	-	-	-
Revenido	CLORUROS	-275	-5.5	-	-	-
Llegada	SULFATOS	-250	-5.7	-	-	-
Templado	SULFATOS	-250	-5.6	-	-	-
Atomizado	SULFATOS	-250	-5.6	-	-	-
Revenido	SULFATOS	-300	-5.7	-	-	-

E<sub>corr</sub> – Potencial de corrosión.

I<sub>pass</sub> – Densidad de corriente de pasividad.

E<sub>p</sub> – Potencial de picadura.

I<sub>corr</sub> – Densidad de corriente de corrosión.

+ Potencial de transición activo-pasivo.

La tabla III.2. Resume todos los parámetros obtenidos en las curvas de polarización, en la cual se observa que el potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  para todas las condiciones del acero en todas las concentraciones de  $\text{NaHCO}_3$  es de  $\approx -400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , presentando la única diferencia en este potencial el acero templado en la solución 0.1 M de  $\text{NaHCO}_3$  con un valor de  $-345 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . La adición de  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a la solución mas diluida, ocasiona que el potencial de corrosión se haga en general mas positivo con valores diferentes a  $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Los resultados de la corriente de corrosión  $I_{\text{corr}}$  muestran que la corriente de corrosión aumenta con la concentración de  $\text{NaHCO}_3$  para todas las condiciones del acero. Para la solución con adición de cloruros la corriente de corrosión mas alta la presentó el acero en la condición de llegada y revenido, y en la solución con adición de sulfatos la corriente más alta fue presentada por el acero templado y atomizado.

El potencial en el que se forma una película pasiva en la superficie del acero denominado potencial de transición activo-pasivo, tuvo lugar en la solución de  $\text{NaHCO}_3$  a valores relativamente cercanos al potencial de corrosión, siendo en algunos casos igual como lo es el del acero revenido en la solución 0.1 M y 0.05 M con un potencial de transición de  $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  respectivamente. En las soluciones con adición de cloruros y sulfatos el potencial de transición fue nulo ya que prevaleció un mecanismo de disolución anódica continuo para todas las condiciones del acero.

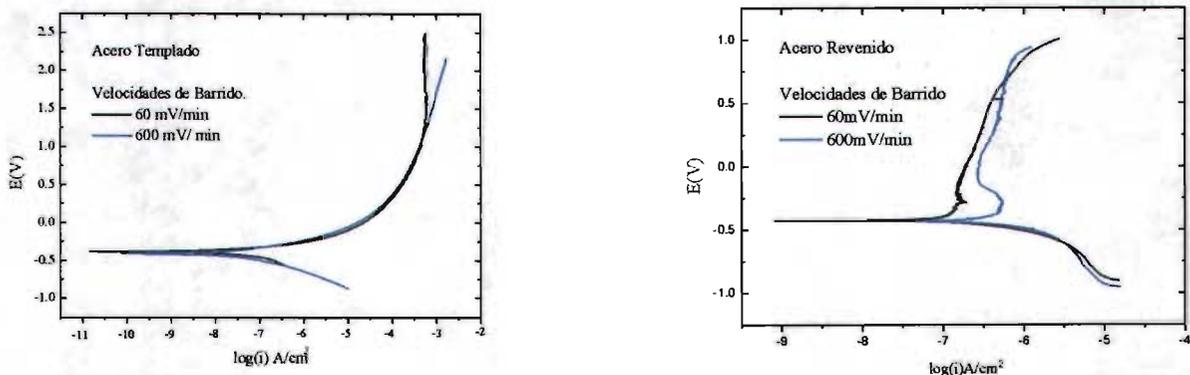
En esta tabla también se puede apreciar que, en general, el comportamiento en las curvas de polarización de la densidad de corriente de pasividad  $I_{\text{pass}}$  aumenta con la concentración de  $\text{NaHCO}_3$  para todas las condiciones del acero, y el potencial de picadura para todas las condiciones del acero en la solución de  $\text{NaHCO}_3$ , tiende a disminuir al aumentar la concentración de la solución.

### 3.3.4. Curvas de polarización a 2 velocidades diferentes de barrido.

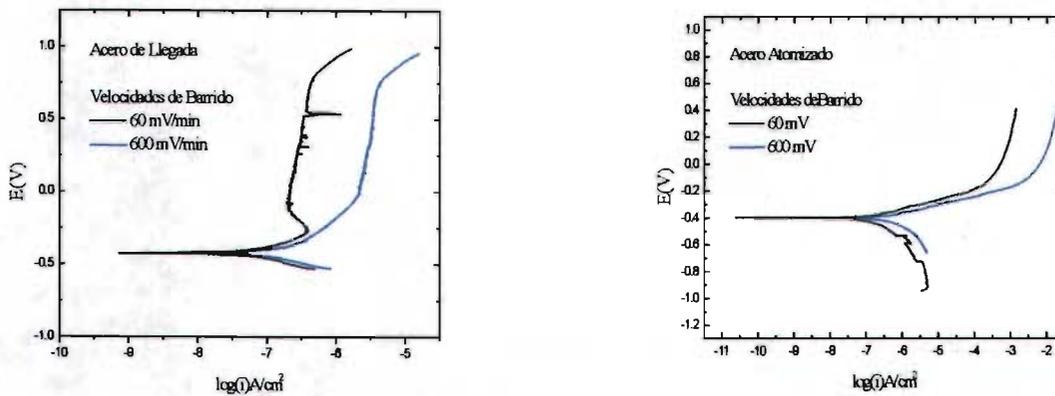
La tendencia del acero a presentar un mecanismo de disolución anódica causado por la ruptura de la película pasiva fue evaluada en base a la diferencia en la  $I_{pass}$ , generada por la aplicación en las curvas de polarización de una velocidad de barrido rápida y una velocidad de barrido lenta, en la cual se toma como referencia mínima el cambio en un orden de magnitud <sup>25,26</sup>.

Esta prueba electroquímica se llevó a cabo en la solución 0.005 M  $\text{NaHCO}_3$  a  $50^\circ\text{C}$ , para las diferentes condiciones del acero, con la finalidad de evaluar el comportamiento de la película pasiva y así poder determinar que tratamientos térmicos hacen al acero más susceptible a fallar por un mecanismo de disolución anódica.

A continuación se presentan los resultados en el comportamiento de las curvas de polarización a 2 velocidades de barrido diferente (60mV/min. y 600mV/min.) respectivamente.



**Figura 3.12. Comparación de las curvas de polarización a 2 velocidades de barrido diferente en la solución  $\text{NaHCO}_3$  0.005 M a  $50^\circ\text{C}$ , para el acero templado y revenido.**



**Figura 3.13. Comparación de las curvas de polarización a 2 velocidades de barrido diferente en la solución NaHCO<sub>3</sub> 0.005 M a 50°C, para el acero en la condición de llegada y atomizado.**

Como se puede observar, en la figura 3.12. y 3.13. respectivamente, el efecto del tratamiento térmico, en las curvas de polarización a 2 velocidades de barrido diferente, (60mV/min. y 600mV/min.), muestra que el acero templado y el revenido no presentan alteración considerable en la forma de las curvas. Por otra parte el acero de llegada y atomizado si exhiben una diferencia de por lo menos un orden de magnitud en la forma de las curvas, en la densidad de corriente de pasividad al aplicarle dos velocidades de barrido diferente.

El resultado de los valores de la  $I_{pass}$  en la región activo-pasivo para el acero X-70 con los diferentes tratamientos térmicos aplicando una velocidad de barrido alta y baja se resume en la tabla III.3. Utilizando este criterio, la tabla III.3. muestra que el acero en la condición de llegada y atomizado son los únicos que presentan susceptibilidad a fallar por corrosión y esfuerzo por el mecanismo de disolución anódica, mientras que las muestras con los tratamientos térmicos de temple y revenido no son susceptibles a fallar por este mecanismo.

Recordemos que la diferencia en la  $I_{pass}$  quiere decir que la formación de la película protectora no es lo suficientemente rápida y por lo tanto se genera un estado de inestabilidad activo-pasivo, el cual es condicionante para la ocurrencia del ACE. Ahora

bien el hecho de que el acero en la condición de llegada y templado por atomizado de agua presentara este tipo de inestabilidad en la formación de la película protectora está en función de la microestructura del acero en cada una de estas condiciones. En la literatura<sup>28</sup> como se menciona anteriormente existe evidencia que la composición de la película pasivante en este tipo de soluciones con pH 8.4 está formada por una capa de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ , y que en la formación de la película pasivante, primero debe existir la presencia de una capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la superficie del metal, pero esta capa tiene un estado de baja oxidación y es altamente susceptible a la disolución química, es decir que debe haber cierto tiempo para que esta capa primaria se forme antes de existir un estado de pasivación real. Es por eso que muy probablemente el acero en la condición de llegada, al contar con una matriz rica en ferrita, la cual es una fase "activa" muy susceptible a la corrosión por disolución anódica, contribuye a incrementar el tiempo de formación de la película pasivante y ocasiona el estado de inestabilidad antes mencionado. Con el acero templado por atomizado de agua la situación es algo similar, al contar en su microestructura con la presencia de granos de bainita (Ferrita y cementita) y ferrita acicular.

El acero templado con una microestructura compuesta principalmente por martensita y el revenido cuyo componente principal es una fase de martensita revenida son fases menos activas en este sentido, y por lo tanto, esta característica, probablemente estuvo relacionada con el comportamiento más estable de la capa pasiva en los ensayos de polarización a dos velocidades de barrido diferentes.

**Tabla III.3. Efecto del tratamiento térmico en la densidad de corriente de pasividad  $I_{pass}$  utilizando dos velocidades de barrido diferentes (alta y baja) en la solución 0.005M de  $\text{NaHCO}_3$  a 50 °C.**

TRATAMIENTO TERMICO	$I_{pass}$ Log( $I_{pass}$ ) A/cm <sup>2</sup> 60mV/min	$I_{pass}$ Log( $I_{pass}$ ) A/cm <sup>2</sup> 600mV/min
Llegada	-6.5	-5.5
Templado	-2.62	-2.62
Atomizado	-3.0	-2.0
Revenido	-6.5	-6.4

### 3.4. Pruebas de ACE a $E_{corr}$ .

#### 3.4.1. Reducción de Área.

Los resultados de esta prueba se analizan en base a la reducción de área en %, en aire como medio inerte, y en las diferentes concentraciones de  $\text{NaHCO}_3$  a  $50^\circ\text{C}$ , (Figura 3.14. y 3.15.).



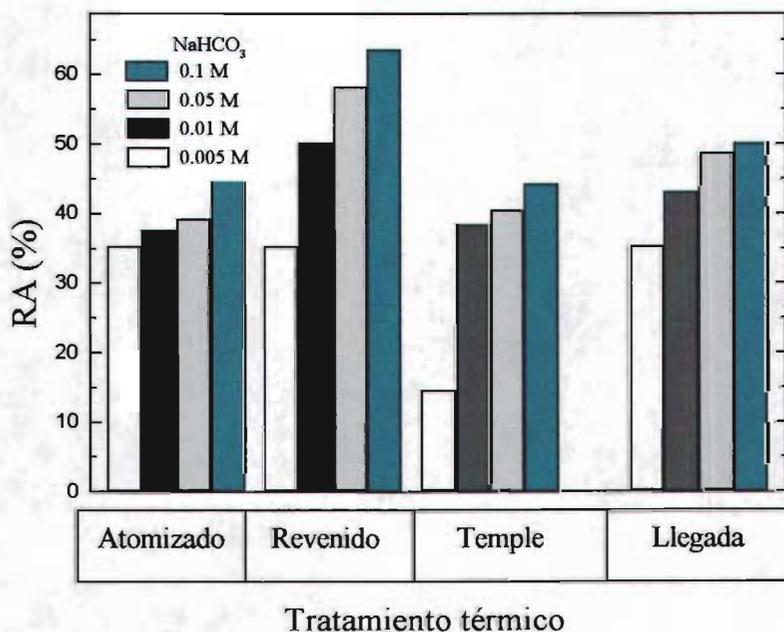
**Figura 3.14. Efecto del tratamiento térmico en la reducción de área para el acero X-70 en las pruebas de tensión en aire.**

**Tabla III.4. Efecto del medio y la concentración de NaHCO<sub>3</sub> en la reducción de área en %, de las probetas del acero X-70, en las pruebas de tensión a velocidad lenta.**

Concentración NaHCO <sub>3</sub>	Llegada R.A. %	Temple R.A. %	Revenido R.A. %	Atomizado R.A. %
0.1M	50.2	44.4	63.7	45.2
0.05M	48.7	40.6	58.3	39.3
0.01M	43.3	38.5	50.2	37.6
<b>0.005M</b>	<b>35.4</b>	<b>14.6</b>	<b>35.4</b>	<b>35.4</b>
Aire	53.4	47.7	76.6	47.7

Aquí el acero en todas las condiciones presenta un comportamiento frágil. ➤

Se puede observar que en las pruebas llevadas a cabo en aire (Fig. 3.15.), la más alta ductilidad la presentó el acero con tratamiento de revenido, con una reducción de área de 76.7%, seguido por el acero en la condición de llegada con 53.4%, y finalmente la más baja ductilidad la presentó el acero templado y el atomizado, ambos con un valor de 47.7%.



**Figura 3.15. Efecto de la concentración de la solución de NaHCO<sub>3</sub> a 50°C en la reducción de área para el acero X-70 en las diferentes condiciones.**

Al realizar las pruebas de tensión en la solución con las diferentes concentraciones de  $\text{NaHCO}_3$ , el acero se vio drásticamente afectado en su ductilidad, con respecto a las pruebas efectuadas en aire, presentando valores de reducción de área, más bajos (Fig. 3.15.). Estos valores se resumen en la tabla III.4. Como se puede observar, para el acero en la condición de llegada, en la solución 0.005 M existe una diferencia en la reducción de área con respecto a la obtenida en las pruebas en aire, de 18%. Sin embargo, la diferencia más grande en ductilidad en las pruebas en aire y en la solución  $\text{NaHCO}_3$  0.005M, la presentó el acero con tratamiento de revenido en esta solución, la cual fue de 41.2%. A pesar de lo anterior el acero que presentó la menor elongación, es decir la menor reducción de área en las pruebas en la solución 0.005 M de  $\text{NaHCO}_3$  fue el acero con tratamiento de temple, seguido por el acero en la condición de llegada, revenido y atomizado, todos con una reducción de área de 35.4%. En general el comportamiento menos dúctil para todos los tratamientos térmicos, se presentó en la concentración más diluida.

Con los datos anteriores se calculó el índice de susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo ( $I_{ACE}$ ) para el acero X-70 con los diferentes tratamientos térmicos, utilizando la siguiente relación <sup>66</sup>.

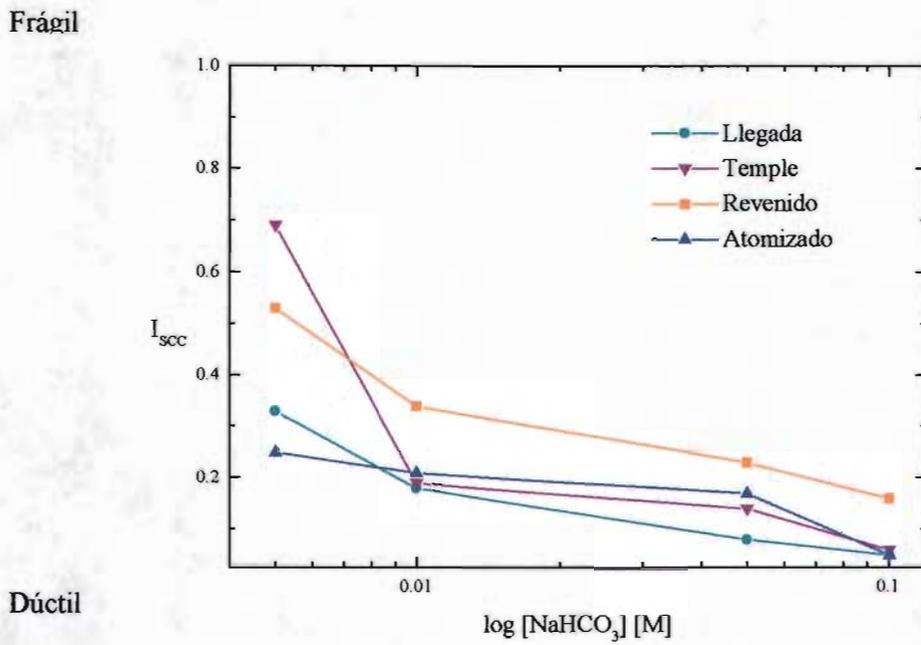
$$I_{SCC} = 1 - [ R.A._{sol} / R.A._{aire} ]$$

$R.A._{sol}$  - Reducción de área obtenida en las pruebas llevadas a cabo en las diferentes concentraciones de  $\text{NaHCO}_3$ .

$R.A._{aire}$  - Reducción de área obtenida en las pruebas llevadas a cabo en aire.

Valores cercanos a 1 indican una alta fragilidad, mientras que valores cercanos a cero indican una baja fragilidad.

A continuación se muestra la gráfica de los datos obtenidos.



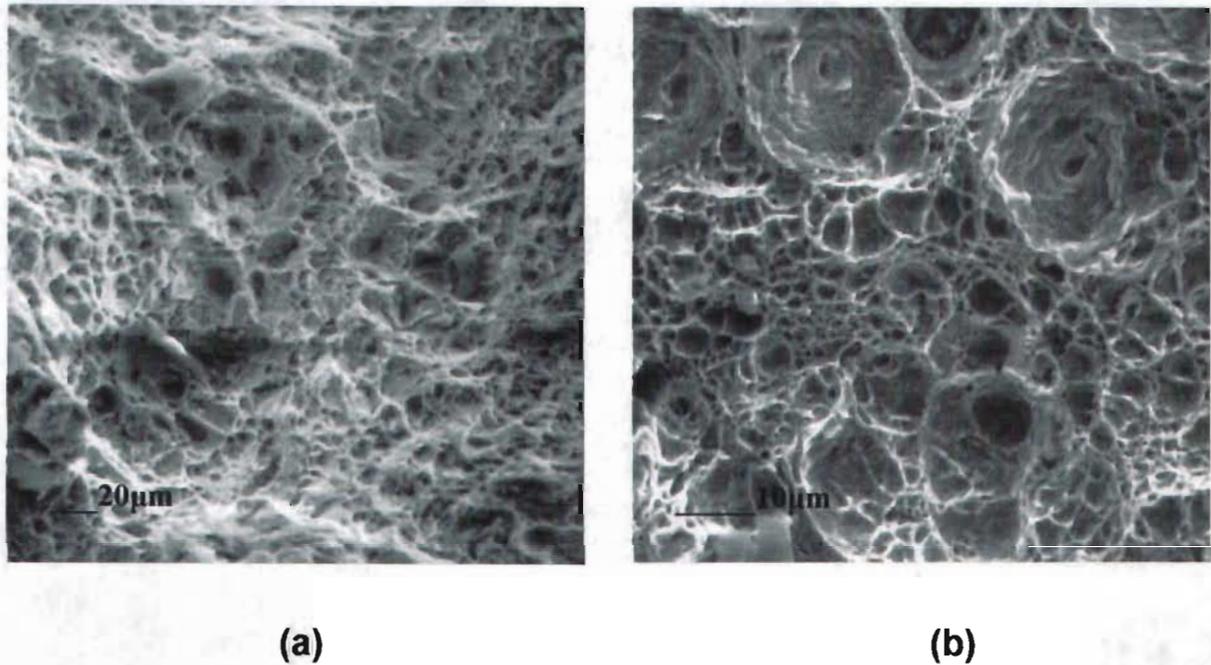
**Figura 3.16. Gráfica del índice de agrietamiento por corrosión y esfuerzo para el acero X-70 con los diferentes tratamientos térmicos en las diferentes concentraciones de  $\text{NaHCO}_3$  a 50 °C.**

En la figura 3.16, Se observa que el acero templado presenta el mayor índice de ACE conforme la solución de prueba es mas diluida, (se comporta mas frágil), seguido por el acero en la condición de revenido, el acero en la condición de llegada y finalmente el acero atomizado, presentando estos últimos un menor índice de ACE, lo cual quiere decir que su comportamiento es mas dúctil.

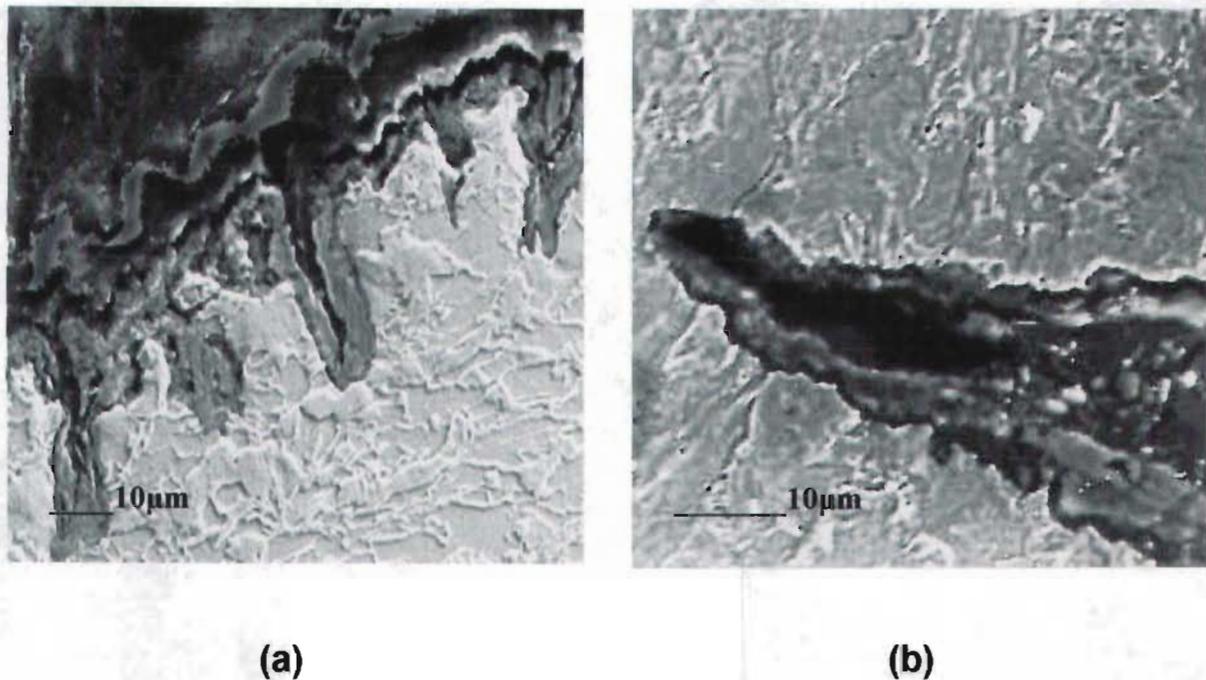
Los resultados anteriores muestran que el acero X-70 con los diferentes tratamientos térmicos en las pruebas de ACE se ve afectado en la reducción de área al variar la

concentración de la solución, conforme ésta es mas diluida, la reducción de área decrece considerablemente.

### 3.4.2. Fractografía y morfología de las grietas.



**Figura 3.17.** Fotografías por microscopía electrónica de barrido que muestran la superficie de la fractura del acero con tratamiento de (a) revenido y (b) templado, en 0.005 M de  $\text{NaHCO}_3$ .



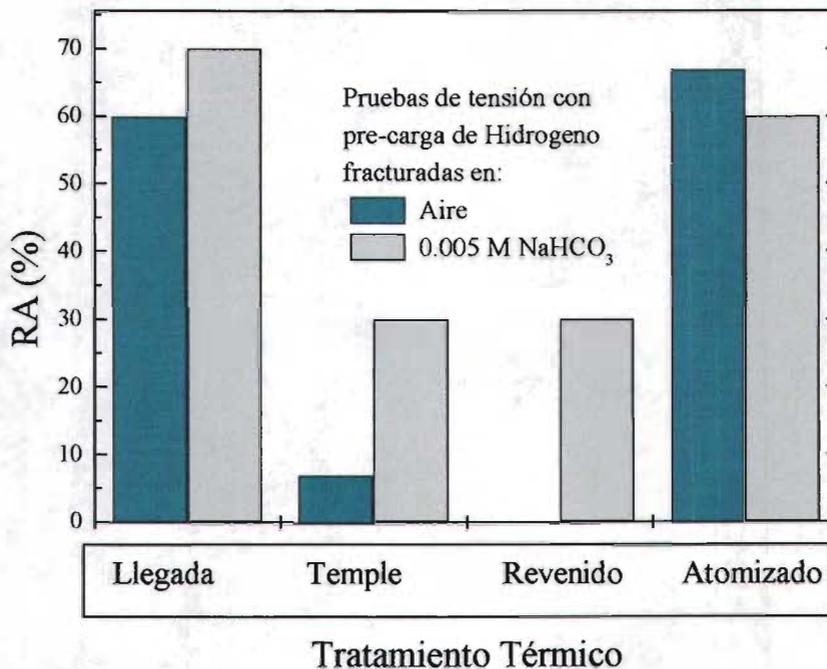
**Figura 3.18. Fotografías de la sección transversal de la fractura del acero con tratamiento de (a) revenido y (b) templado, en 0.005 M de  $\text{NaHCO}_3$  a 50°C.**

En las figuras 3.17. y 3.18. se presenta la superficie de la fractura y su sección transversal generada durante las pruebas de ACE para el acero X-70, con los tratamientos de revenido y templado, respectivamente, en la solución 0.005 M de  $\text{NaHCO}_3$  a 50°C. En estas imágenes se puede observar en la superficie de la fractura que la falla término de manera dúctil. Así, mismo, al analizar la morfología de las grietas revelan que en su mayoría son de tipo transgranular y muestran evidencia de productos de corrosión dentro de las mismas. Para el acero en la condición de llegada, y atomizado, en esta misma solución, la superficie de la fractura y las grietas son iguales a las presentadas por el acero revenido y templado. El comportamiento anterior sugiere que uno de los principales mecanismo de falla para todas las condiciones del acero en las pruebas de tensión a potencial libre de corrosión fue el de

disolución anódica, al no encontrar indicios en la superficie de la fractura de fragilización por hidrógeno.

### 3.5. Pruebas de ACE con precarga de hidrógeno.

#### 3.5.1. Efecto del medio en la reducción de área.



**Figura 3.19. Efecto del medio en la reducción de área en las pruebas de tensión con pre-carga de hidrógeno.**

Para dilucidar el papel del hidrógeno y de la disolución anódica se pre-cargaron con hidrógeno las muestras y se fracturaron en aire y luego en la solución mas diluida de NaHCO<sub>3</sub>.

En la figura 3.19 se observa que en las pruebas de tensión llevadas a cabo en aire, la mayor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno la presentó el acero revenido, con una reducción de área de 0%, seguido por el acero templado con una reducción de área de 7%. El acero en la condición de llegada y atomizado, no presentaron susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, exhibiendo una fractura dúctil en este medio de prueba, con una reducción de área de 60% y 67% respectivamente.

En las pruebas de tensión con pre-carga de hidrógeno en la solución 0.005 M  $\text{NaHCO}_3$  a  $50^\circ\text{C}$ , el acero en todas las condiciones, manifiesta el mismo comportamiento que en las pruebas llevadas a cabo en aire. Sin embargo, la reducción de área se incremento para todas las condiciones del acero, excepto para el atomizado, en cuyo caso tuvo una ligera disminución en la reducción de área, de 67% a 60%, y al igual que el acero en la condición de llegada con una reducción de área de 70%, ambos presentaron una fractura dúctil.

El acero templado, y templado y revenido, fueron los mas susceptibles a la fragilización por hidrógeno en la solución mas agresiva y en las pruebas llevadas a cabo en aire. Este comportamiento está relacionado con la microestructura propia de cada tratamiento. El acero templado con una gran cantidad de heterogeneidades, precipitación de carbón en las fronteras de grano y la presencia de severos esfuerzos internos, actúan como trampas de hidrógeno<sup>63</sup>. Por otra parte, la martensita revenida también presenta una alta susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno<sup>125</sup>.

En base a los resultados anteriores, las pruebas de tensión con precarga de hidrógeno y sin precarga, muestran que el acero atomizado y en la condición de llegada, en general, aumentan su ductilidad en las pruebas de tensión con precarga de hidrógeno, en comparación con la presentada en las pruebas de tensión con probetas sin precarga de hidrógeno.

Este comportamiento es contrario, en teoría, al concepto que se explica en capítulos anteriores referente a la fragilización por hidrógeno. Sin embargo existe en la literatura<sup>65</sup> un mecanismo que muy probablemente explica este comportamiento y se conoce como: Mecanismo de Mejoramiento por Hidrógeno de la Plasticidad Local, por sus siglas en ingles HELP (Hydrogen Enhanced Local Plasticity Mechanism). Dicho mecanismo

sugiere que el nivel de esfuerzo en un sistema decrece debido a la adición de hidrógeno que promueve el deslizamiento de las dislocaciones, lo cual da lugar a una falla ocasionada por un proceso dúctil. Este fenómeno ha sido mayormente observado en metales puros, aleaciones endurecidas por solución sólida, aleaciones endurecidas por precipitación, y en estructuras cristalinas cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta. Estos efectos ocasionados por (HELP) también se ha reportado<sup>63</sup> que han sido observados para el hidrógeno cuando se introduce mediante carga catódica en hierro puro. A pesar de los resultados de varios trabajos relacionados con el fenómeno de HELP, el entendimiento de cómo debido al hidrógeno se facilita o se mejora el movimiento de las dislocaciones es incompleto. Sin embargo se ha estudiado un mecanismo basado en la protección elástica, "elastic shielding", de las dislocaciones y otras singularidades elásticas en atmósferas conteniendo hidrógeno. En este mecanismo la movilidad del hidrógeno permite que se difunda a posiciones de baja energía y forme atmósferas con una alta concentración alrededor de las dislocaciones, solutos y precipitados. Las entalpías de formación del hidrógeno normalmente están en el orden de 10 a 50 kJ/mole<sup>63</sup>, lo cual permite que las atmósferas se formen por encima del rango de temperaturas en las cuales se observa fragilización por hidrógeno. La alta difusividad del hidrógeno permite que estas atmósferas se muevan con las dislocaciones en respuesta al esfuerzo aplicado sobre un rango de temperatura, el cual depende del sistema, por ejemplo, entre la difusividad del hidrógeno y la velocidad del movimiento de las dislocaciones debidas al nivel de esfuerzo aplicado. Para muchos de los sistemas estudiados, estos factores son favorables, y las atmósferas de hidrógeno se espera que sean capaz de moverse con las dislocaciones en los rangos de temperatura donde se ha observado fragilización por hidrógeno.

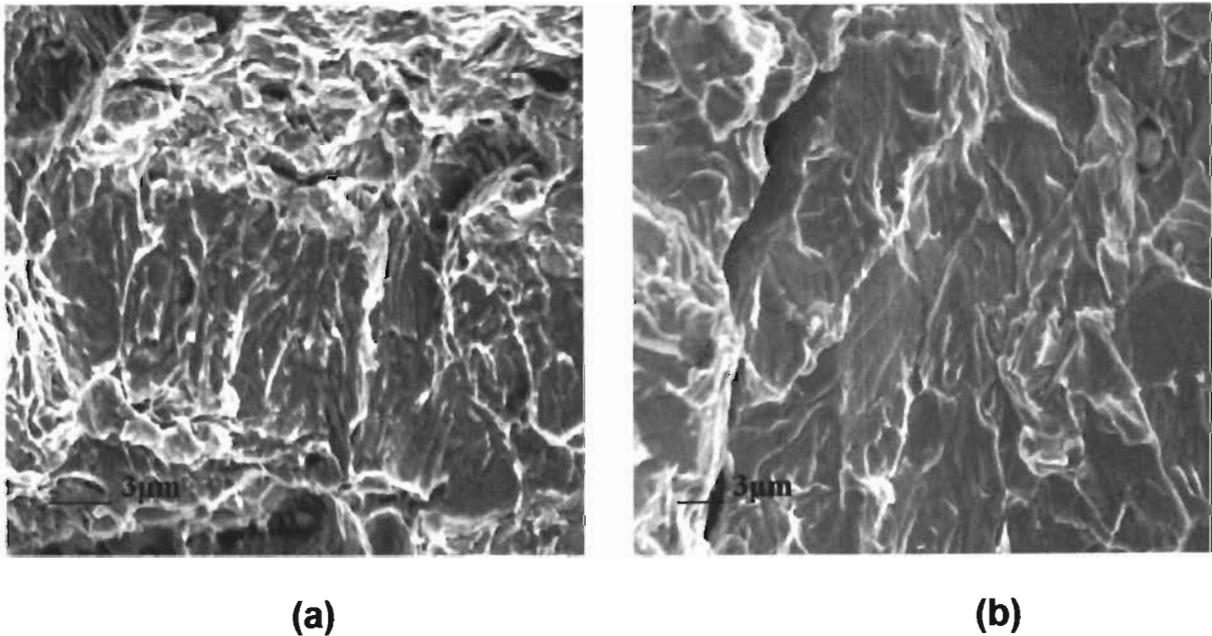
Los experimentos realizados en este sentido han demostrado que al igual que el acero en la condición de llegada y atomizado, los cuales presentan una fase de ferrita en sus constituyentes microestructurales y cuyo sistema cristalino es cúbico centrado en el cuerpo, promueve el HELP. Así mismo, aún cuando no es hierro puro, el método de inducción de hidrógeno en el acero es a través de carga catódica, que se relaciona también con este fenómeno. Debido a esto, muy probablemente este mecanismo está relacionado con el hecho de que la ductilidad presentada por el acero en la condición de

llegada y atomizado en las pruebas de tensión con precarga de hidrógeno incrementemente en comparación con la ductilidad presentada en las pruebas de tensión sin precarga de hidrógeno.

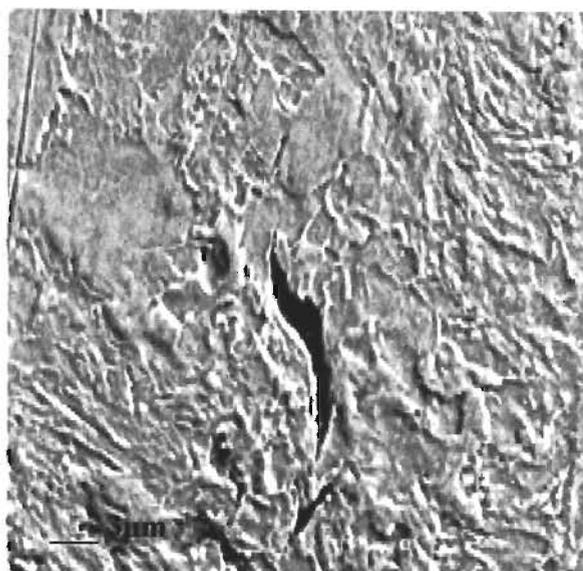
El acero en la condición de llegada y atomizado no presentan susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, pero si es susceptible al mecanismo de disolución anódica.

### 3.5.2. Fractografía y morfología de las grietas.

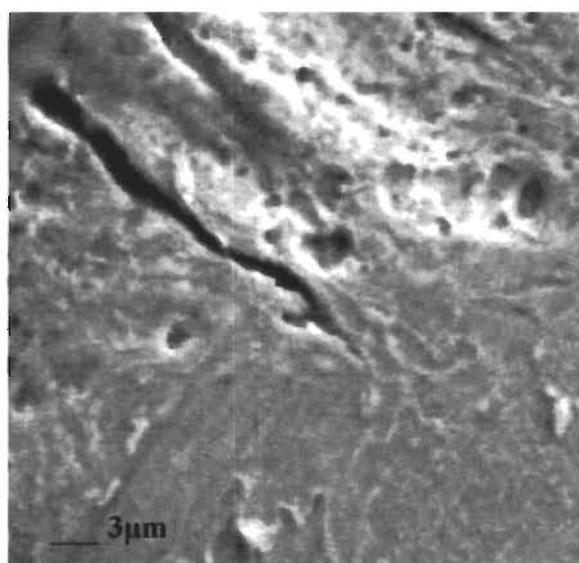
La morfología de las grietas se analizó utilizando microscopía electrónica de barrido. A continuación se muestran las fotografías de la superficie de la fractura y la sección transversal de las grietas, generadas por los tratamientos que fueron susceptibles a la fragilización por hidrógeno.



**Figura 3.20.** Fotografías por MEB que muestran el acero con tratamiento de (a) templado y (b) revenido, en las pruebas llevadas a cabo en aire, con precarga de hidrógeno.

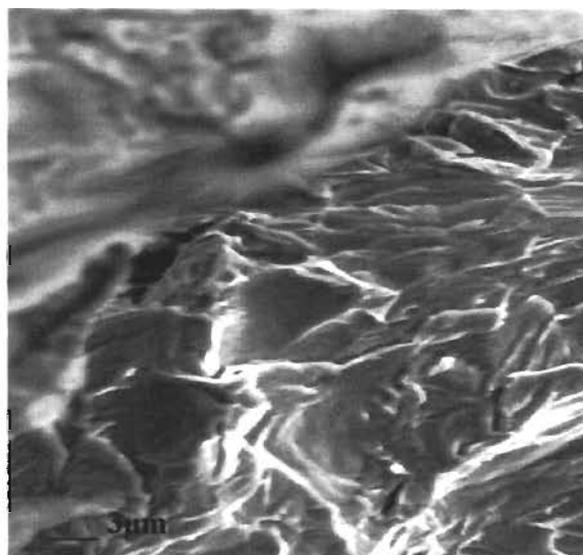


(a)

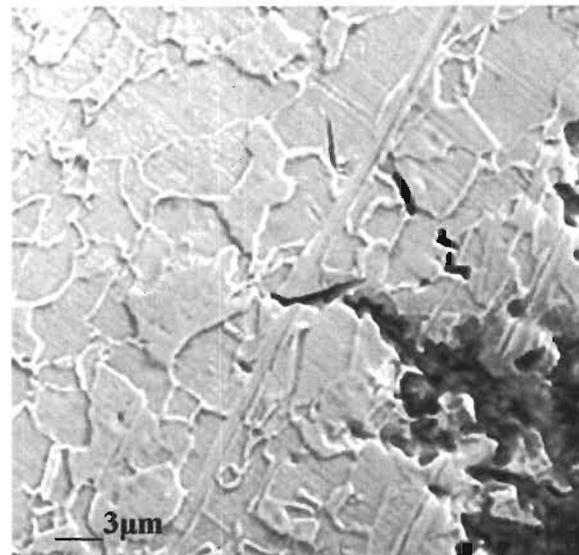


(b)

**Figura 3.21.** Fotografías por microscopía electrónica de barrido, que muestran la sección transversal del acero en la condición de (a) templado y (b) revenido, en las pruebas de tensión a deformación lenta, llevadas a cabo en aire, con precarga de hidrógeno.

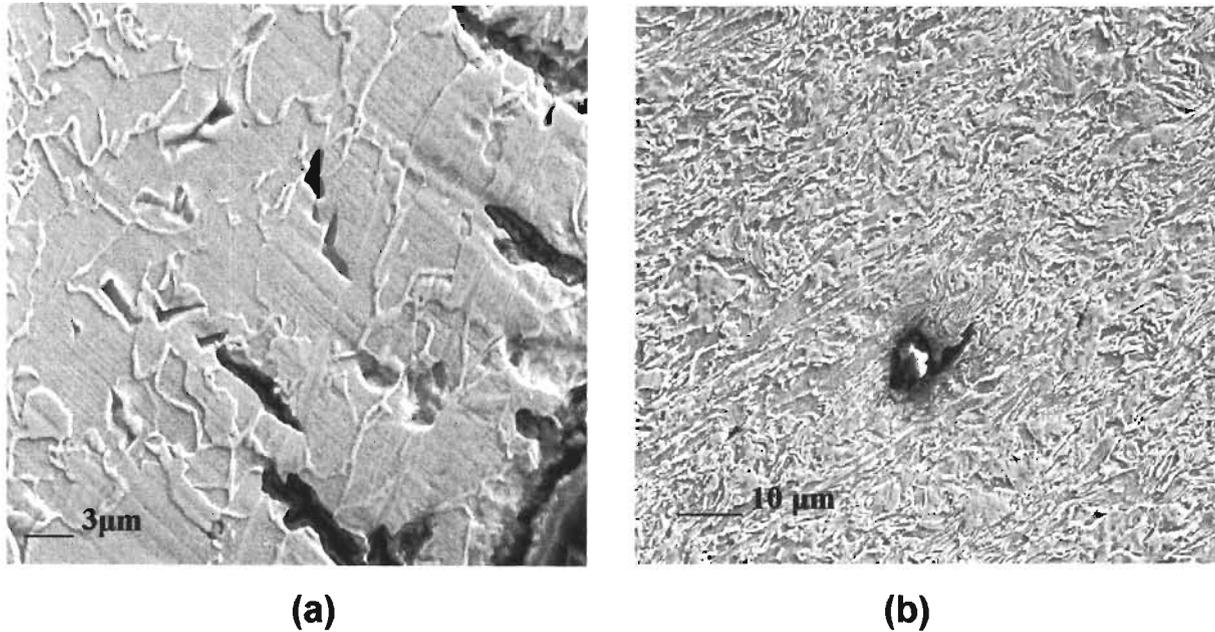


(a)



(b)

**Figura 3.22.** Micrográficas que muestran la superficie de la fractura del acero templado y la sección transversal de la grieta, (a) y (b) respectivamente, en las pruebas llevadas a cabo en la solución 0.005 M NaHCO<sub>3</sub> a 50°C, con precarga de hidrógeno.



**Figura 3.23. Fotografías por microscopía electrónica de barrido, que muestran la sección transversal de la fractura del acero, en la condición de (a) templado y (b) revenido, en las pruebas llevadas a cabo en la solución 0.005 M NaHCO<sub>3</sub> a 50°C, con precarga de hidrógeno.**

Al analizar la fractografía y la sección transversal de las grietas, generadas por los tratamientos que fueron susceptibles al agrietamiento por corrosión y esfuerzo, en las pruebas llevadas a cabo en aire se puede apreciar en la superficie de las probetas del acero templado y revenido (Figura 3.20.), que la fractura es transgranular y presenta signos de clivaje, caracterizado por el patrón de líneas consecutivas y paralelas que muestran el avance de la grieta a través del acero fragilizado por el hidrógeno<sup>24,28</sup>. La sección transversal de las grietas en la superficie del acero templado (Figura 3.21.a) muestra que son transgranulares y sin indicios de ramificación, lo cual es una característica particular de las grietas generadas por fragilización por hidrógeno<sup>24</sup>. En el acero revenido también se pueden observar pequeñas grietas en el interior (Figura 3.21.b) muy probablemente formadas por la presión de hidrógeno.

En las pruebas de tensión con probetas pre-cargadas con hidrógeno efectuadas en la solución 0.005 M NaHCO<sub>3</sub> a 50°C, la superficie de la fractura del acero templado (Fig. 3.22.a) muestra que es transgranular e igual que en las pruebas efectuadas en aire presenta signos de clivaje. Estas características también se presentan en la superficie de la fractura del acero revenido. La sección transversal de las grietas superficiales del acero templado, muestran en su interior productos de corrosión, y además se ramifican (Figura 3.22.b y 3.23.a), observándose también en el interior del metal, pequeñas cavidades y grietas. El acero revenido en esta prueba presenta el mismo tipo de grietas que el templado. La figura 3.23.b muestra la sección transversal del acero revenido, en la que se puede observar, el inicio de una grieta en torno a una inclusión.

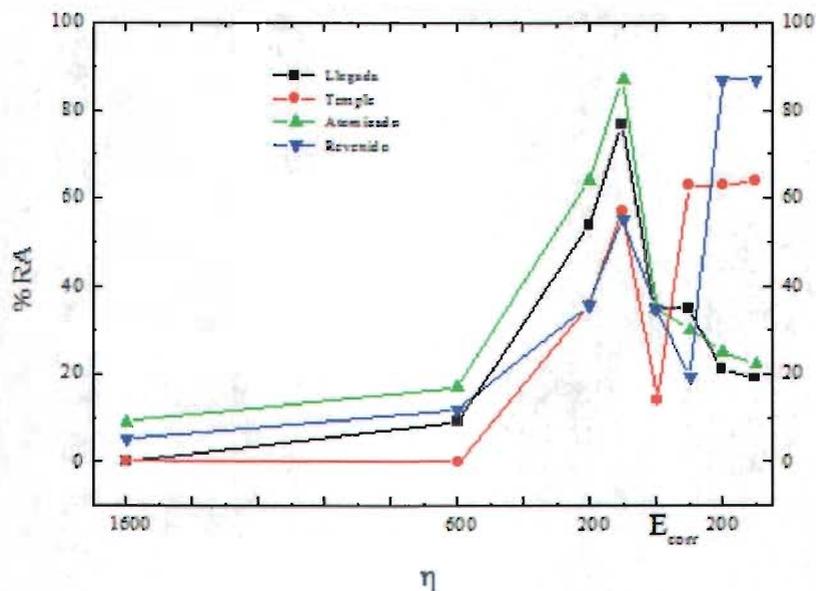
Los resultados anteriores muestran que el acero revenido y templado fueron los que presentaron mayor susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en las pruebas llevadas a cabo en aire y en la solución 0.005 M NaHCO<sub>3</sub> a 50°C, y que la fractura se originó principalmente por la fragilización del acero al generarse en la superficie pequeñas grietas y cavidades, entre las cuales pudo haber coalescencia induciendo un mecanismo de clivaje. Así mismo, el acero se vió afectado en su estructura interna por este mismo tipo de comportamiento.

### 3.6. Pruebas de ACE aplicando Potencial.

#### 3.6.1. Efecto del potencial en la reducción de área.

Los resultados de esta prueba se analizan en base a la reducción de área en %.

A continuación se muestra la gráfica de los resultados obtenidos en reducción de área, para cada prueba.



**Figura 3.24. Efecto del potencial en la reducción de área, para el acero X-70 con los diferentes tratamientos térmicos, en la solución 0.005 M NaHCO<sub>3</sub> a 50°C.**

El efecto del potencial en la reducción de área en las pruebas de tensión, se resume en la gráfica de la figura 3.24, en la cual se observa que al aplicar potenciales 100, 200, 600, y 1600 mV<sub>ECS</sub> mas catódicos que el E<sub>corr</sub>, el acero en todas las condiciones se comporta de manera similar. Cuando el potencial aplicado es 100mV mas catódico que el E<sub>corr</sub>, la reducción de área aumenta en comparación con la generada a potencial libre de corrosión, que es de 35% para el acero atomizado, revenido y de llegada

respectivamente y para el templado de 14%, presentando valores de 87% para el atomizado, 57% para el temple, 55% para el revenido y 77% para el acero en la condición de llegada. En general la fractura es mas dúctil que a  $E_{corr}$ , cuando el potencial aplicado es 200 mV mas catódico, la reducción de área sigue siendo menor que la presentada a potencial libre de corrosión sin embargo disminuye en comparación a la presentada cuando se le aplican 100 mV mas catódicos, presentado valores de 64% para el acero atomizado, 36% para el templado y el revenido respectivamente y 54% para el acero en la condición de llegada. Al aplicarle potenciales 600 y 1600 mV más catódicos que el potencial libre de corrosión, el acero en todas las condiciones presenta una drástica caída en la reducción de área, en comparación con la generada a  $E_{corr}$ , con valores de 17% y 9% en el caso del atomizado, para el temple de 0% en ambos potenciales, para el revenido 12% y 5% y para el acero en la condición de llegada 9% y 0% respectivamente.

En la gráfica de la figura 3.24 también se puede observar el comportamiento en la reducción de área, al aplicar potenciales 100, 200, y 300 mV<sub>ECS</sub>, mas anódicos que el potencial libre de corrosión. Para el acero en la condición de llegada aplicando un potencial 100 mV mas anódico que el  $E_{corr}$ , la reducción de área permanece inalterada con respecto a la generada a potencial libre de corrosión (35%), sin embargo cuando se le aplican 200 y 300 mV mas anódicos que el potencial libre de corrosión, la reducción de área disminuye a 21% y 19 % respectivamente para estos potenciales, lo cual representa una reducción de área menor que la generada a  $E_{corr}$ .

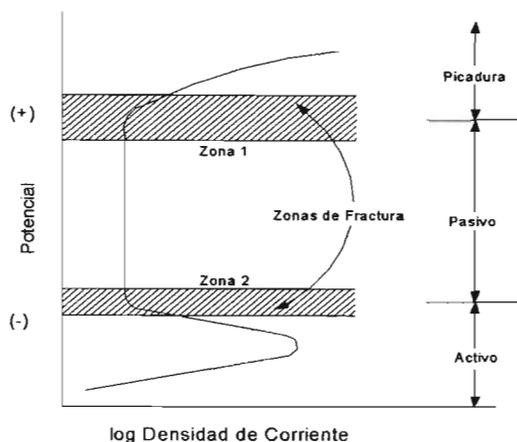
Para el acero templado, al aplicarle 100, 200, y 300 mV, mas anódicos que el potencial libre de corrosión, la reducción de área aumenta, en comparación a la presentada a  $E_{corr}$  (14%), con valores de 63 % para 100 y 200 mV respectivamente y 64 % para 300 mV. Para el caso del acero atomizado, al aplicarle 100, 200 y 300 mV más anódicos que el potencial libre de corrosión, la reducción de área disminuye con respecto a la presentada a  $E_{corr}$ , presentando valores de 35%, 25%, y 22% respectivamente. En el acero revenido al aplicarle un potencial 100 mV mas anódico disminuye su reducción de área con respecto a la presentada a  $E_{corr}$  de 35% a 19%, sin embargo al aplicarle 200, y 300 mV mas anódicos que el potencial libre de corrosión, incrementa la

reducción de área, en comparación con la generada a  $E_{\text{corr}}$ , presentando valores de 87% respectivamente.

En general, para el acero en todas las condiciones, la aplicación de potenciales catódicos relativamente cercanos al potencial libre de corrosión disminuye la susceptibilidad al ACE, mientras que potenciales extremadamente catódicos la aumentan. Y para el acero en la condición de llegada y atomizado la aplicación de potenciales más anódicos que  $E_{\text{corr}}$  aumentan la susceptibilidad al ACE, mientras que para el acero templado y con tratamiento de revenido la aplicación de potenciales más anódicos la disminuyen.

El potencial electroquímico es un parámetro crítico en el mecanismo de ACE<sup>24</sup>. La figura 3.25 muestra el esquema de una curva de polarización anódica para un acero resistente a la corrosión que presenta un comportamiento activo-pasivo, marcando las zonas en las cuales el ACE ocurre en una combinación susceptible solución-aleación. La película pasiva de óxido que se forma en el acero, aparentemente es un prerrequisito para el mecanismo de ACE, es decir que la falla está relacionada con la formación de una película protectora en el acero y al rompimiento o variación de la misma, de tal manera que las dos zonas de susceptibilidad al ACE son en las que la capa pasiva es menos estable: en la zona cercana al potencial de picadura (zona 1) y en la zona en la que la capa pasiva es relativamente débil (cuando se empieza a formar) zona 2.

En la zona 1 el ACE puede iniciarse en las picaduras durante la intensificación del esfuerzo, lo cual no es necesariamente un prerrequisito para ello. Sin embargo, en algunos casos, soluciones con un pH extremadamente bajo u óxidos que son inestables en la superficie expuesta pueden acumularse en las picaduras e iniciar una grieta. Por ejemplo, el agrietamiento del acero al carbón expuesto en agua caliente o nitratos inicia en picaduras donde se puede acumular magnetita.



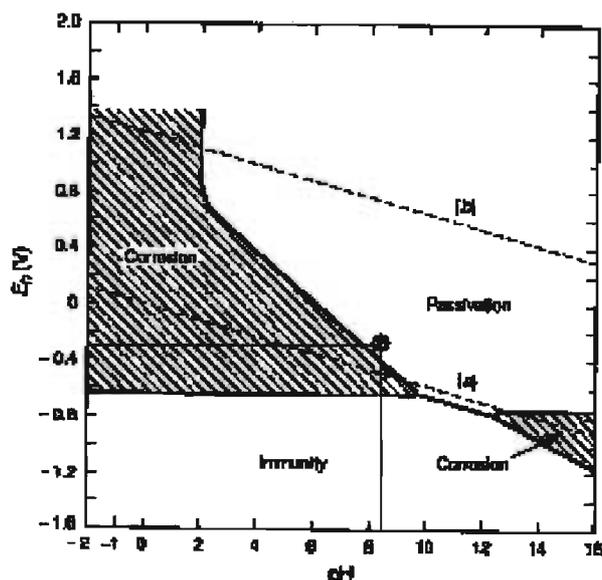
**Figura 3.25. Esquema de una curva de polarización anódica que muestra las zonas de susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo.**

En la zona 2, lejos del potencial de picadura, el ACE ocurre donde la película pasiva es relativamente débil en potenciales apenas suficientes para formarla. En la zona 2 el ACE esta representado por acero al carbón en soluciones calientes de carbonato/bicarbonato<sup>24</sup>.

Al aplicar potenciales mas catódicos al acero en esta prueba de tensión lo que se logra es protegerlo catódicamente, disminuyendo su disolución, hasta cierto punto, de acuerdo con el criterio de potencial de protección ( $\leq \sim -0.79 V_{ECS}$ ) recomendado por NACE<sup>131</sup> para este acero en este tipo de soluciones.

Por lo tanto, la aplicación de  $-500$  y  $-600 mV_{ECS}$  ( $-259$  y  $-359 mV_{SHE}$ ) al acero en todas las condiciones, al disminuir la susceptibilidad al ACE está logrando proteger catódicamente al acero. Por otra parte, de acuerdo al diagrama simplificado de Pourbaix E-pH (Figura 3.26.) en solución acuosa para el hierro, la aplicación de  $-500$  y  $-600 mV_{ECS}$  ( $100$  y  $200mV$  mas catódicos que  $E_{corr}$ ), en este caso en la solución.

0.005M NaHCO<sub>3</sub> con pH= 8.35, la reducción del hidrógeno es termodinámicamente imposible, por lo que en este rango de potencial a pesar de la susceptibilidad del acero templado y revenido a la fragilización por hidrógeno en las pruebas de tensión con probetas pre-cargadas, no existe evidencia de fragilización. La figura 3.26 muestra el punto de intersección a un potencial de -600 mV<sub>ECS</sub> (-359 mV<sub>SHE</sub>) con un pH de 8.35.



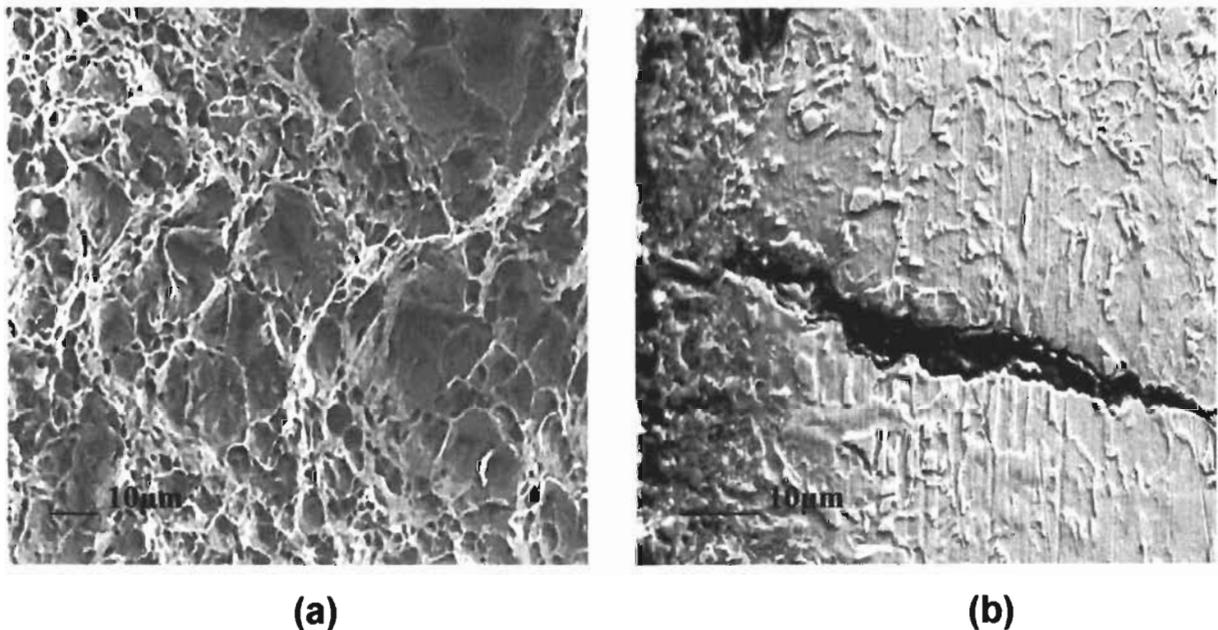
**Figura 3.26. Diagrama simplificado de Pourbaix para el hierro. En la zona arriba de la línea {b} existe evolución de oxígeno, y en la zona debajo de la línea {a} existe reducción de hidrógeno.**

Sin embargo, al aplicar -1000 y -2000 mV<sub>ECS</sub> la reducción de área de las probetas fracturadas del acero en todas las condiciones, disminuye considerablemente, presentando una fractura frágil. Al analizar la superficie de la fractura y la sección transversal de la grieta (Figura 3.27 y 3.28) existe evidencia que el mecanismo de falla es principalmente por fragilización por hidrógeno, debido a que en este rango de potencial se genera una gran cantidad de hidrógeno que ingresa en la microestructura derivado de la reducción del agua.

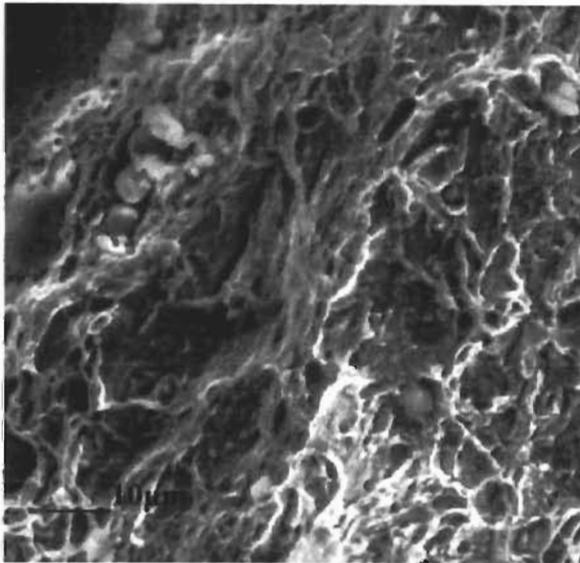
Como se menciona en párrafos anteriores la integridad de la capa pasiva está muy relacionada con la susceptibilidad al ACE de tal manera que al aplicar potenciales mas anódicos al acero en la condición de llegada y atomizado esta susceptibilidad aumenta debido a que el acero en estas condiciones es muy susceptible a fallar por ACE bajo un mecanismo de disolución anódica, es decir que la capa pasiva que genera el acero de llegada es muy inestable, de acuerdo a los resultados obtenidos en las curvas de polarización potenciodinámica a dos velocidades de barrido diferentes. La figura 3.27. muestra la superficie de la fractura del acero en la condición de llegada y la sección transversal de las grietas, las cuales son similares a las encontradas en el acero atomizado en las que se observa una gran cantidad de productos de corrosión en su interior, lo que evidencia que el principal mecanismo de falla para el acero en estas condiciones es por disolución anódica. El aumento en la resistencia al ACE del acero con los tratamientos de temple y revenido al aplicar potenciales mas anódicos que el potencial libre de corrosión, indica que la película pasiva que se forma en la superficie del acero es mas resistente, y en los resultados en las curvas de polarización potenciodinámica a dos velocidades de barrido diferentes, efectivamente se observa que la película pasiva tiende a presentar un mayor grado de estabilidad, al no exhibir variación en su formación de acuerdo al concepto de esta prueba.

### 3.6.2. Fractografía y morfología de las grietas.

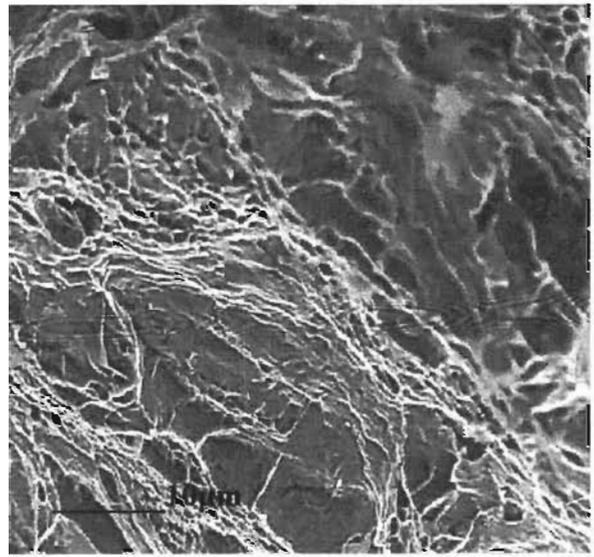
La fractografía y morfología de las grietas se analizó utilizando microscopía electrónica de barrido. A continuación se muestran las fotografías de la superficie de la fractura y la sección transversal de las grietas generadas por el acero X-70 en las pruebas de tensión, aplicando potencial.



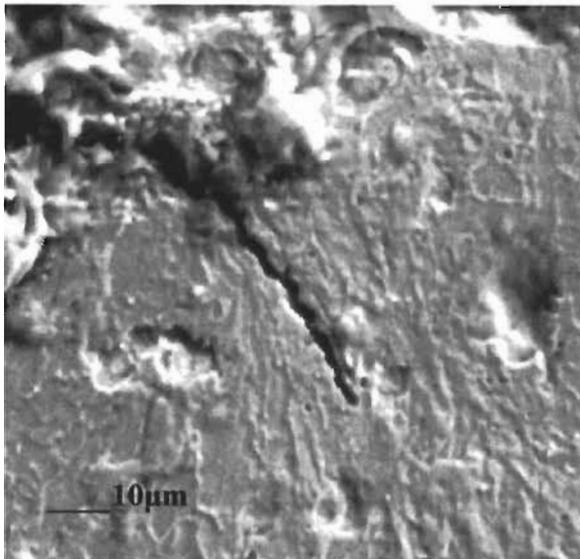
**Figura 3.27. Fotografías por microscopía electrónica de barrido, que muestran (a) la superficie de la fractura, y (b) la sección transversal de la grieta del acero en la condición de llegada, en las pruebas llevadas a cabo en la solución 0.005 M  $\text{NaHCO}_3$  a  $50^\circ\text{C}$ , aplicándole un sobre potencial anódico de 300 mV.**



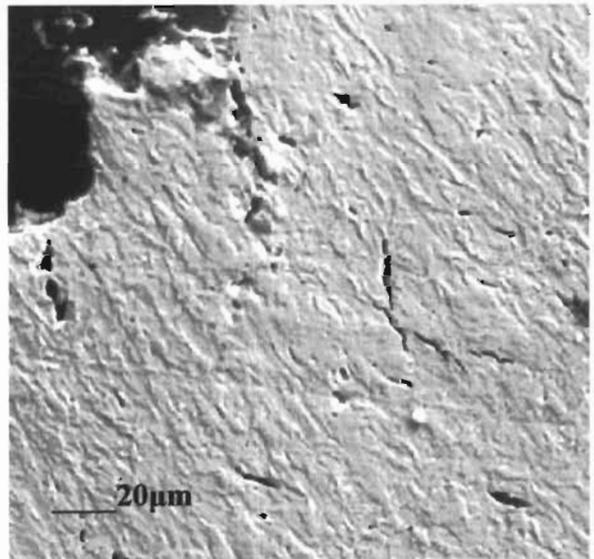
(a)



(b)

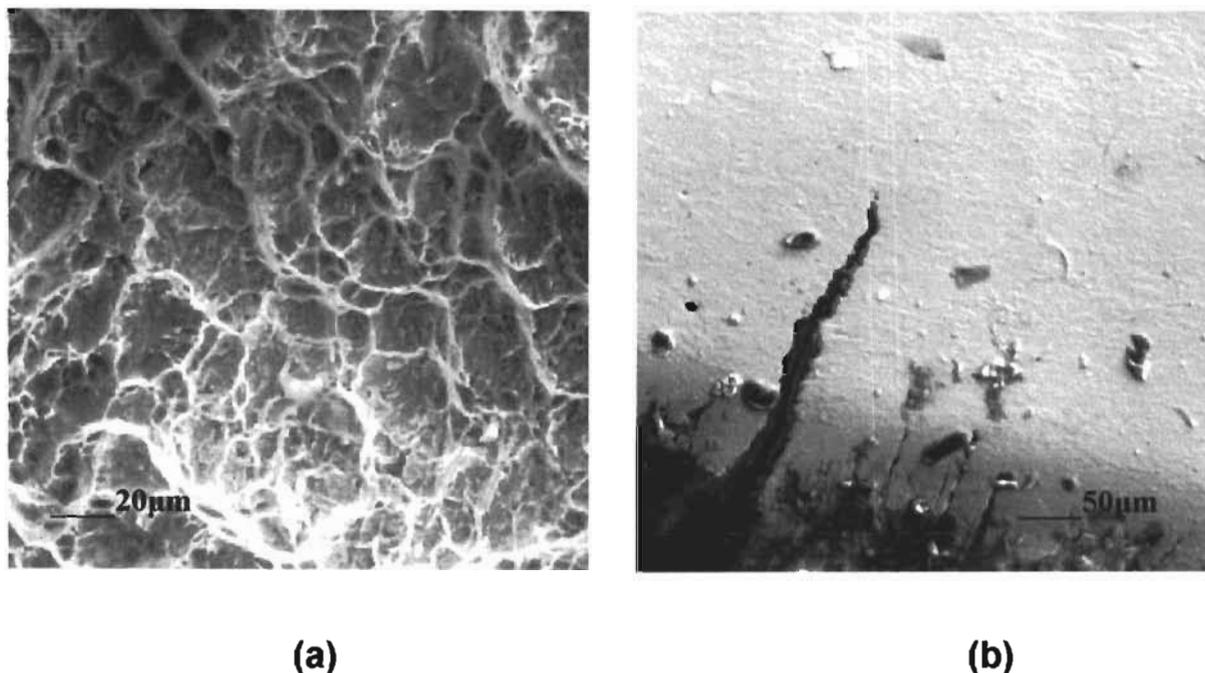


(c)



(d)

**Figura 3.28.** Fotografías por microscopía electrónica de barrido, que muestran la superficie de la fractura del acero (a) atomizado y (b) templado, y la sección transversal de la grieta (c) y (d) respectivamente, en las pruebas llevadas a cabo en la solución 0.005 M  $\text{NaHCO}_3$  a  $50^\circ\text{C}$ , aplicando un sobrepotencial catódico de 1600 mV.



**Figura 3.29. Fotografías por microscopía electrónica de barrido que muestran la superficie de la fractura y la sección transversal de la grieta (a) y (b) respectivamente del acero en la condición de llegada en las pruebas llevadas a cabo en la solución 0.005 M NaHCO<sub>3</sub> a 50°C , aplicando un sobre potencial catódico de 1600 mV .**

La figura 3.27. (a) muestra la superficie de la fractura del acero en la condición de llegada al aplicarle 300 mV más anódicos que su  $E_{\text{corr}}$ . En las pruebas llevadas a cabo en la solución 0.005 M NaHCO<sub>3</sub> a 50°C, bajo estas condiciones como se menciona anteriormente, la reducción de área disminuye con respecto a la presentada a potencial libre de corrosión. Al analizar la fractografía podemos observar que el agrietamiento es de tipo transgranular, y la fractura ocurrió de manera dúctil. En la figura (Fig. 3.27. b) se presenta la sección transversal de la grieta en la que se observan productos de corrosión en su interior, además también se puede observar que la punta de la grieta se bifurca.

La figura 3.28.a y 3.28.b muestran la superficie de la fractura del acero atomizado y templado respectivamente, al aplicarle 1600 mV mas catódicos que su  $E_{corr}$ , en la cual se observa que el tipo de fractura sucedió de manera transgranular presentando signos de clivaje.

Al analizar la sección transversal de las grietas en la superficie del acero atomizado, se aprecia que son transgranulares muy finas y sin productos de corrosión dentro de ellas (figura 3.28.c), sin embargo, también existen grietas en el interior de la microestructura, sin productos de corrosión en su interior, (figura 3.28.d). La fractografía y la sección transversal del acero en la condición de llegada (figura 3.29.) revelan igualmente que la fractura es de tipo transgranular presentando clivaje con grietas finas sin productos de corrosión en su interior. En las pruebas aplicando 600mV mas catódicos que el  $E_{corr}$  el tipo de fractura que se presentó es similar que cuando se le aplican 1600mV mas catódicos que el  $E_{corr}$ .

En base al análisis de la fractografía y la sección transversal de la grieta, de las pruebas de tensión efectuadas en la solución 0.005M  $\text{NaHCO}_3$  a 50°C, es evidente que el acero X-70 en todas las condiciones presenta un comportamiento frágil al aplicarle potenciales 600mV y 1600mV mas catódicos que su potencial libre de corrosión, exhibiendo signos de clivaje, asociadas a un mecanismo de fragilización por hidrógeno. Por otra parte, el acero en la condición de llegada y atomizado también presenta una fuerte tendencia a fragilizarse pero en este caso al aplicarle potenciales mas anódicos que su  $E_{corr}$ , generando grietas transgranulares con productos de corrosión en su interior, las cuales como se menciona anteriormente están asociadas a un mecanismo de ACE por disolución anódica.

# CAPITULO IV

## Discusión de resultados.

Muchas publicaciones acerca del mecanismo de ACE en acero de tubería en soluciones acuosas con un pH cercano al neutro, han indicado que un proceso de disolución anódica local y el ingreso de hidrógeno juegan un papel importante durante el proceso de agrietamiento por corrosión y esfuerzo<sup>13,14,20,43</sup>. La pregunta es si la disolución anódica, DA, o el agrietamiento inducido por hidrogeno, AIH, dominan el proceso de fractura en el acero de tubería en soluciones con un pH cercano al neutro. Se sabe también que la capa pasiva es un prerrequisito para que el ACE ocurra<sup>24</sup>.

La pasividad se describe generalmente como la presencia de una delgada película de óxido de 1-4 nm de espesor, la cual aísla la superficie del metal del medio ambiente acuoso corrosivo. La resistencia a la disolución de esta película de óxido anódica esta relacionada con su naturaleza física y química, la cual determina la resistencia a la corrosión del metal<sup>28</sup>. Otro de los factores que tiene gran influencia en el nivel de corrosión metálica, es la agresividad del medio ambiente acuoso, por ejemplo el pH, la temperatura, y el contenido de aniones de la solución<sup>28</sup>.

Existen varios autores<sup>13,14,20</sup> en la literatura que reportan que en pruebas de polarización potenciodinámica a temperaturas que van de los 5° hasta los 70°C en soluciones de carbonato / bicarbonato, utilizando aceros X-52, X-65, y X-80, en la condición de llegada y con tratamientos de templado, atomizado, y revenido han encontrado en general, que las soluciones con una alta concentración de  $\text{HCO}_3^-$  propician que el acero forme una película protectora. Por otra parte, para soluciones más diluidas y con la presencia de cloruros y sulfatos, se ha

encontrado, que la formación de una capa pasiva es más difícil y en algunos casos inexistente ocasionando en el acero un mecanismo de disolución continua.

En los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica el comportamiento de las curvas de polarización para el acero en todas las condiciones (tabla III.2.), presenta la tendencia a aumentar la densidad de corriente de pasividad cuanto mayor es la fuerza iónica de la solución y a disminuir el potencial de picadura, es decir, a mayor fuerza iónica mayor  $I_{pass}$ , y menor  $E_p$ .

Para el hierro (acero), en general, se ha determinado que una capa de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es la responsable de la pasividad<sup>67,68,69</sup>, mientras que una capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  provee las bases para la formación de un estado de oxidación. Sin embargo, esta capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no contribuye directamente a disminuir la corriente de disolución anódica. Esto quiere decir que para que exista un verdadero estado de pasivación primero se tiene que formar una película de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la cual tiene un estado de baja oxidación y es altamente susceptible a la disolución química. Es por eso que hasta que no se den las condiciones necesarias para que esta primera capa de óxido permanezca por un cierto periodo de tiempo, la capa de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , no podrá formarse y la disolución del acero continuara. En el diagrama de Pourbaix para el hierro en solución acuosa se estableció que las soluciones de bicarbonato de sodio con un pH de 8.4 y un  $E_{corr}$  de  $-0.159 \text{ mV}_{SHE}$  ( $-400 \text{ mV}_{ECS}$ ), la capa de óxido que se forma en la superficie del acero X-70 esta compuesta principalmente por  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , lo que supone que primero existió la formación de una capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Entonces, debido a que es altamente susceptible a la disolución química y en las curvas de polarización en la solución de  $\text{NaHCO}_3$  con mayor fuerza iónica (la mas concentrada) se presenta un incremento en la corriente de pasividad, esto sugiere que al tener mayor actividad química las soluciones con mayor concentración propiciaron en el acero que la capa primaria de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se tomara mas tiempo en formarse dando lugar a una mayor densidad de corriente de pasividad, y posiblemente, como el tiempo de formación es mayor, la composición de la capa pasiva tenga en mayor proporción una capa de óxido semiprotectora de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que disminuye el potencial de picadura conforme aumenta la concentración de la solución.

En este trabajo, en los ensayos de polarización potenciodinámica, en general, se encontró que el acero X-70 en las diferentes condiciones microestructurales en todas las soluciones de bicarbonato de sodio a 50°C, si adquiere pasivación, lo cual quiere decir que, bajo estas condiciones, es muy susceptible a presentar un mecanismo de corrosión por picadura.

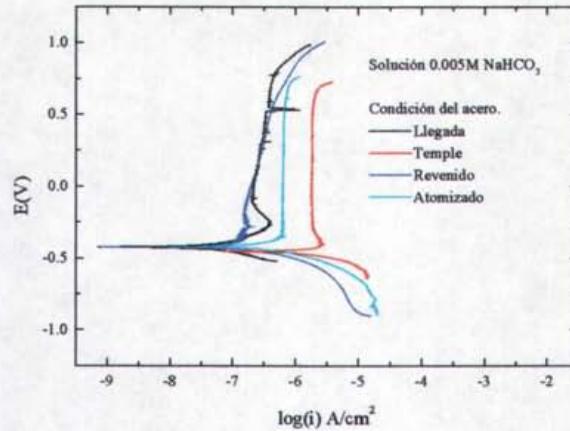
Por otra parte, la solución mas diluida de bicarbonato de sodio con adición de KCl y CaCl<sub>2</sub>, y la misma solución pero con adición de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O no generan una región de pasividad en las curvas de polarización para ninguna condición del acero X-70, presentando solamente un mecanismo de disolución continua en el acero. Dicho comportamiento se atribuye principalmente a la formación de un cloruro o sulfato de hierro sobre la superficie del metal, según sea el caso. Los iones cloruro y sulfato constituyen un factor importante que afecta el proceso de corrosión en un medio acuoso, ya que la formación de una sal como el sulfato o cloruro de hierro retardan la formación de una película de óxido, ocasionando un mecanismo de disolución continua en la superficie libre del metal<sup>8,28</sup>.

Los resultados de las pruebas de tensión a velocidad lenta a potencial libre de corrosión en las diferentes soluciones de bicarbonato de sodio a 50°C (figura 3.14.) muestran que la intensidad del ACE para el acero X-70 en soluciones diluidas de bicarbonato de sodio, aumenta conforme la concentración de la solución disminuye sin tener en cuenta el tratamiento térmico, ni consecuentemente la microestructura. Zoubov y Clerbois<sup>30</sup> trabajando independientemente uno de otro han demostrado que para soluciones de bicarbonato de sodio, el potencial de pasivación del hierro es exactamente aquel en el cual el carbonato de hierro FeCO<sub>3</sub>, esta en equilibrio termodinámico con un óxido de hierro, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estas condiciones de equilibrio han sido utilizadas en la construcción del diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema ternario Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. En base a este diagrama, como lo señalan Zoubov y Clerbois la pasivación del hierro parece ser debida a la formación de una película de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en contacto con el metal, en una solución saturada con FeCO<sub>3</sub>. Esto sugiere que el nivel de pasividad del acero, sin tener en cuenta el tratamiento térmico, depende de la concentración del NaHCO<sub>3</sub> en la solución. Es decir, que

entre mas diluida sea la solución menor será el contenido de iones carbonato que puedan interactuar con el hierro para formar una película que sea lo suficientemente protectora, lo que podría estar ocasionando el incremento en la susceptibilidad al ACE en soluciones extremadamente diluidas de bicarbonato de sodio.

Las fractografías de las probetas del acero en todas las condiciones a potencial libre de corrosión en la solución mas diluida de bicarbonato de sodio, son similares a las presentadas por el acero templado y revenido (Fig. 3.16 y 3.17.) y muestran que la fractura fue transgranular y terminó de manera dúctil, y además la sección transversal de las grietas exhiben una gran cantidad de productos de corrosión en su interior, lo que apoya la idea que uno de los principales mecanismos de falla por ACE para el acero con cada uno de los tratamientos térmicos, en la solución de bicarbonato de sodio con las diferentes concentraciones a potencial libre de corrosión es el rompimiento de la película pasiva y disolución anódica.

Se ha demostrado que aún bajo condiciones que favorecen la disolución anódica, las condiciones electroquímicas dentro de las picaduras son tales que la descarga de hidrógeno es posible. Parkins, trabajando con acero de tubería X-65 en soluciones NS-4 con dióxido de carbono diluido ( $\text{CO}_2$ ) ( $\approx 0.005 \text{ M}$ ) con un pH de 6.5, considera que los resultados sugieren disolución e ingreso de hidrogeno en el acero.<sup>26</sup> Resultados similares fueron encontrados por Gu<sup>17</sup> para el acero de tubería X-80 en la misma solución. Sin embargo, en soluciones NS-4, el acero X-80 no muestra ninguna región de pasividad<sup>17</sup> mientras que en el presente estudio si existe una región de pasividad en la solución que promueve el ACE sin tener en cuenta la microestructura, (Figura 4.1), demostrando aquí, la importancia que tiene la ruptura de la película pasiva en el mecanismo de agrietamiento por corrosión y esfuerzo.

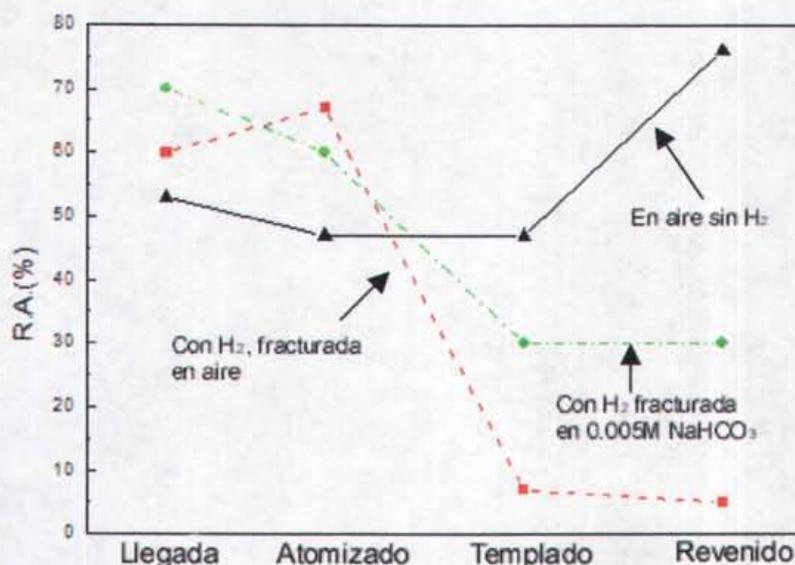


**Figura 4.1. Efecto del tratamiento térmico en las curvas de polarización para el acero X-70 en la solución 0.005 M NaHCO<sub>3</sub>.**

Otra diferencia es que en la solución NS-4, la susceptibilidad al ACE incrementa cuando el potencial aplicado es más catódico, contrario a los resultados obtenidos en este trabajo, en el que potenciales catódicos cercanos al  $E_{corr}$  disminuyen la susceptibilidad al ACE. Estos resultados confirman los de Parkins<sup>60</sup>, que el ACE de aceros al carbón en soluciones de carbonato ocurre por un proceso de disolución del metal en la punta de la grieta. La presencia de productos de corrosión dentro de las grietas apoya esta idea. Los niveles de disolución en la punta de la grieta son lo bastante altos para causar que las paredes de la grieta se pasiven, proporcionando un cátodo grande dentro de la grieta acoplado a un pequeño ánodo en la punta de la grieta donde la ruptura de la película pasiva se lleva a cabo. El papel del potencial aplicado excepto a 600 y 1600 mV<sub>ECS</sub> más catódicos que  $E_{corr}$  fue mantener la superficie del acero a un nivel de potencial donde la ruptura de la película pasiva conduce a un nivel máximo de disolución en la punta de la grieta, mientras al mismo tiempo fija el potencial en las paredes de la grieta en el estado de pasividad.

Cuando el acero en todas las condiciones fue fracturado en la solución más diluida pero precargado con hidrógeno, el acero en las cuatro condiciones recobra su

ductilidad. Este cambio fue mas marcado para el acero en la condición de llegada y para el acero atomizado, teniendo valores en reducción de área similares a los que se obtuvieron en aire (figura 4.2). El comportamiento del acero en todas las condiciones, al recuperar cierto grado de ductilidad, se explica en el capítulo anterior en base a un mecanismo de HELP, que por sus siglas en inglés quiere decir mejoramiento de la plasticidad local por hidrógeno. Sin embargo, el acero en la condición de llegada y atomizado son los menos afectados en la reducción de área en las pruebas de ACE con probetas pre-cargadas con hidrogeno (Figura 3.18.). Esto significa que el mecanismo de ACE que podría estar ocurriendo en el acero en la condición de llegada y atomizado es por disolución anódica, puesto que en las muestras precargadas con hidrógeno recobraron su ductilidad. Esto se evidenció cuando la tendencia al ACE a ocurrir por la ruptura de la película pasiva fue evaluada en las curvas de polarización a dos velocidades diferentes de barrido (alta y baja)<sup>25,26</sup>. La diferencia de un orden de magnitud obtenida en la densidad de corriente de pasividad entre las dos velocidades diferentes de barrido (tabla III.3.), significa que solo el acero con estos tratamientos térmicos induce un mecanismo de ACE por disolución anódica, y que un nivel intermedio de pasivación fue ideal para el mecanismo de disolución.



**Figura 4.2. Efecto del tratamiento térmico en la reducción de área en %, para las probetas pre-cargadas con hidrógeno.**

Por otro lado, la precarga con hidrógeno en las pruebas de tensión en aire y en la solución que promueve el ACE solamente induce una fractura frágil en el acero templado y en el acero con tratamiento de revenido, no en el acero en la condición de llegada ni en el acero atomizado. Esto indica que el acero templado y revenido es muy susceptible a fallar por ACE mediante un mecanismo de fragilización por hidrógeno. Además, los resultados en las curvas de polarización a dos velocidades de barrido diferentes, indican que el acero templado y revenido no es susceptible a fallar por ACE debido a un mecanismo de disolución anódica. Al analizar la superficie de la fractura y la sección transversal de la grieta del acero templado y revenido en las pruebas de tensión con probetas pre-cargadas con hidrógeno en la solución mas diluida de bicarbonato de sodio, la sección transversal de las grietas en la superficie del acero templado (Figura 3.20.b) muestra que son transgranulares, y sin indicios de ramificación, lo cual es una característica particular de las grietas generadas por fragilización por hidrógeno<sup>24</sup>. En el acero revenido también se pueden observar pequeñas grietas

transgranulares en el interior de la microestructura (Figura 3.19.a) muy probablemente formadas por la presión de hidrógeno. Las micrografías de las figuras 3.21 y 3.22 también confirman que existió un mecanismo de fragilización por hidrógeno caracterizado por el patrón de líneas consecutivas y paralelas en la superficie de la fractura, que muestran el avance de la grieta a través del acero fragilizado por el hidrógeno<sup>24,28</sup>.

En general, las pruebas de tensión con probetas precargadas con hidrógeno muestran que el acero templado y con tratamiento de revenido son los únicos que presentan susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, exhibiendo en la superficie de la fractura signos de clivaje, con grietas transgranulares superficiales e internas en su mayoría sin productos de corrosión en su interior (Fig. 3.19-3.22).

El hecho de que el acero templado fuera el más susceptible al ACE por un mecanismo de fragilización por hidrógeno, es debido a que la martensita es una microestructura con un alto nivel de esfuerzo generado por el exceso de carbón atrapado intersticialmente<sup>61</sup>. A partir de lo cual se asume que el carbón segregado en las fronteras de grano junto con los severos esfuerzos internos podría generar que la propagación del ACE fuera a través de las fronteras de grano. Por lo que se esperaba que bajo estas condiciones la propagación de las grietas fuera principalmente intergranular. A pesar de lo anterior, en este trabajo no fue posible detectar fracturas de tipo intergranular como se muestra en las micrografías de la sección transversal de las grietas generadas en las pruebas de tensión a velocidad lenta Figuras 3.16, 3.17, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.25, 3.26 y 3.27. Sin embargo, como se señala en la introducción, en el ACE "no clásico" encontrado en soluciones de carbonato/bicarbonato con una baja concentración, la propagación de las grietas es de manera transgranular, opuesto al agrietamiento intergranular encontrado para el ACE en soluciones con una alta concentración de carbonato/bicarbonato. En el acero con tratamiento de temple, en general, se espera que la segregación de carbón en las fronteras de grano combinado con los esfuerzos internos de la martensita incremente la susceptibilidad al ACE del acero en esta condición. El acero templado y después revenido, en general mejora la resistencia al ACE<sup>42</sup>. A pesar de esto, cuando el desarrollo de la grieta es

principalmente por fragilización por hidrógeno, aparentemente la distribución y tipo de las “trampas” de hidrogeno en forma de inclusiones y segundas fases juegan un papel determinante en la susceptibilidad del acero a la fragilización por hidrógeno. También otro de los factores determinantes para que el acero revenido fuera susceptible al ACE por un mecanismo de fragilización por hidrogeno es que la martensita revenida es una microestructura que puede fragilizarse fácilmente cuando se expone al hidrógeno<sup>61</sup>. Las características microestructurales que pueden actuar como trampas nocivas de hidrógeno son inclusiones y bandas de segregación que contienen fases que se forman a baja temperatura (bainita y martensita). Por lo tanto la resistencia inherente al ACE está fuertemente afectada por variables metalúrgicas responsables de la presencia de inclusiones, carburos y bandas de segregación<sup>42</sup>.

Por otra parte Smialowska, y Xia, encontraron que la susceptibilidad al ACE en el acero de tubería X-52, se incrementa a potenciales mas anódicos o mas catódicos que el potencial libre de corrosión ( $E_{corr}$ ). También observaron agrietamiento transgranular en muestras probadas en soluciones con pH 6.2 y en soluciones con pH 8, probadas a potenciales mas anódicos y mas catódicos muy cercanos al potencial de corrosión, para el acero en la condición de llegada,<sup>14</sup> encontrando que el potencial clásico de protección catódica ( $-760 \text{ mV}_{ECS}$ ) utilizado en campo para tuberías enterradas, en contacto con soluciones con este nivel de pH puede no ser lo suficientemente efectivo para prevenir las fallas ocasionadas por corrosión bajo tensión, sugiriendo que un potencial de  $-800 \text{ mV}_{ECS}$  seria mas adecuado.

En esta investigación las pruebas de tensión aplicando potencial dan como resultado que la aplicación de potenciales 600 y 1600  $\text{mV}_{ECS}$ , mas catódicos que el  $E_{corr}$  para el acero X-70, hacen que el acero, en todas las condiciones, presente un comportamiento frágil en las pruebas de tensión en la solución 0.005 M  $\text{NaHCO}_3$  a 50 °C, la reducción de área de las probetas fracturadas del acero en todas las condiciones disminuye considerablemente, incrementando la susceptibilidad al ACE en comparación con la presentada a potencial libre de corrosión para el acero en todas las condiciones. La superficie de la fractura y la sección transversal de la grieta generada en estas condiciones de potencial y

esfuerzo revelan que la falla es de tipo transgranular con grietas muy finas sin productos de corrosión en su interior, además presentan clara evidencia de clivaje, (Fig. 3.26. y 3.27.). Dicha fragilización no importando el tratamiento térmico en estos rangos tan altos de potencial catódico, es consecuencia directa del ingreso del hidrógeno atómico en la microestructura producto de la reducción del agua durante el proceso de corrosión. La superficie de la fractura y la morfología de las grietas también son similares a las producidas por el acero que presentó susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno (templado y revenido) en las pruebas de ACE con probetas precargadas con hidrógeno a  $E_{corr}$ , lo cual confirma que el principal mecanismo de falla por ACE en este rango de potencial es ocasionado por fragilización por hidrógeno.

Por otro lado, la aplicación de potenciales 100 y 200 mV<sub>ECS</sub> más catódicos que el  $E_{corr}$ , en las pruebas de tensión en la solución mas diluida disminuyen la susceptibilidad al ACE para el acero en todas las condiciones, es decir, que la reducción de área aumenta en comparación con la presentada a potencial libre de corrosión (Figura 3.23.). Al respecto es muy importante destacar que al aplicar este nivel de potencial al acero en todas las condiciones, esta generando un mecanismo de protección catódica, que no solamente es suficiente para aumentar la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo del acero X-70 en todas las condiciones, sino que además es un poco menor al criterio de potencial de protección ( $\leq \sim -0.79$  V<sub>ECS</sub>) recomendado por NACE<sup>66</sup> para este acero en este tipo de soluciones. Sin embargo, varios autores<sup>14,26,50</sup> han encontrado que un nivel de corrosión aceptable para una protección catódica adecuada depende del tipo de acero y medio ambiente circundante, lo cual puede corresponder a varios grados diferentes de polarización catódica, y en consecuencia, el potencial de protección puede variar considerablemente.

Ahora bien, de acuerdo al diagrama de Pourbaix E-pH en solución acuosa para el acero, la aplicación de -500 y -600 mV<sub>ECS</sub> (100 y 200mV mas catódicos que  $E_{corr}$ ), en este caso en la solución 0.005M NaHCO<sub>3</sub> con pH= 8.35, la reducción de hidrógeno es termodinámicamente imposible, por lo que en este rango de potencial, a pesar de la susceptibilidad del acero templado y revenido a la

fragilización por hidrógeno que presentó en las pruebas de tensión con probetas pre-cargadas, no existe evidencia de fragilización por hidrógeno.

En general los resultados en las pruebas de ACE aplicando potenciales mas catódicos que  $E_{corr}$  sugieren que el potencial requerido para proteger catódicamente al acero X-70 en todas las condiciones, esta en el rango de 100 a 200 mV mas catódicos que su  $E_{corr}$  (-500mV a -600mV<sub>ECS</sub>). Un nivel de protección catódica mayor a este rango resultaría en la fragilización del acero, principalmente por el ingreso de hidrógeno atómico en la microestructura.

Como se menciona anteriormente la integridad de la capa pasiva está muy relacionada con la susceptibilidad al ACE, de tal manera que al aplicar potenciales mas anódicos al acero en la condición de llegada y atomizado esta susceptibilidad aumenta debido a que el acero en esta condición es muy susceptible a fallar por ACE bajo un mecanismo de disolución anódica, de acuerdo a los resultados obtenidos en las curvas de polarización potenciodinámica a dos velocidades de barrido diferentes. La figura 3.25. muestra la superficie de la fractura y la sección transversal de las grietas en las que se observa una gran cantidad de productos de corrosión en su interior, lo que evidencia que el principal mecanismo de falla para el acero en la condición de llegada y atomizado, al aplicar potenciales mas anódicos cercanos al potencial libre de corrosión, es por rompimiento de la película pasiva y disolución anódica.

El aumento en la resistencia al ACE del acero con los tratamientos de temple y revenido, al aplicar potenciales mas anódicos que el potencial libre de corrosión, indica que la película pasiva que se forma en la superficie del acero es mas estable, y por los resultados de los ensayos en las curvas de polarización potenciodinámica a dos velocidades de barrido diferentes, se observa que efectivamente la película pasiva tiende a presentar un mayor grado de estabilidad para el acero en estas condiciones, al no exhibir una variación considerable en su formación de acuerdo al concepto de esta prueba.

Tomando en consideración el comportamiento en cada una de las pruebas realizadas en este trabajo, el mecanismo de falla por corrosión bajo tensión del

acero X-70 en soluciones diluidas de bicarbonato de sodio con los diferentes tratamientos térmicos está dominado por el rompimiento de la película pasiva y un mecanismo de disolución anódica. A pesar de esto, el acero con cada uno de los tratamientos térmicos incluida la condición de llegada presenta características diferentes que proporcionan información valiosa acerca de la susceptibilidad a fallar por un mecanismo en particular, lo que permite evaluar cual será el tratamiento, la protección catódica y el medio ambiente que mas favorece a la resistencia del acero de tubería X-70 a fallar por un mecanismo de agrietamiento por corrosión y esfuerzo.

## Conclusiones.

1.- Los resultados experimentales muestran que el acero X-70 con todos los tratamientos térmicos incluida la condición de llegada es susceptible al agrietamiento por corrosión y esfuerzo en las soluciones diluidas de  $\text{NaHCO}_3$ . En el caso de las soluciones de bicarbonato de sodio con adición de cloruros y sulfatos se encontró que no existía la presencia de una película pasiva. Lo anterior implica que bajo estas condiciones el principal mecanismo de falla es por disolución anódica continua del acero.

2.- En el caso de las muestras de acero X-70 con todos los tratamientos térmicos incluida la condición de llegada, en contacto con soluciones diluidas de  $\text{NaHCO}_3$  se encontró que la protección catódica por corriente impresa mas adecuada para prevenir el ACE es mediante la aplicación de potenciales en el rango de 100 a 200 mV mas catódicos que el potencial libre de corrosión asociado al acero X-70 ( $E_{\text{corr}} = -400\text{mV}_{\text{ECS}}$ ).

3.- El acero X-70 con todos los tratamientos térmicos incluida la condición de llegada en soluciones diluidas de  $\text{NaHCO}_3$  a  $50^\circ\text{C}$  adquiere pasivación, lo cual quiere decir que bajo estas condiciones es muy susceptible a presentar un mecanismo de corrosión por picadura, sin embargo en la soluciones con adición de cloruros y sulfatos no existe pasivación, presentándose solamente un mecanismo de corrosión por disolución anódica continua.

4.- El acero X-70 en la condición de llegada y atomizado son los únicos que presentan susceptibilidad a fallar por ACE debido a un mecanismo de disolución anódica. Por otra parte el acero con los tratamientos de temple y temple y revenido son los únicos que presentan susceptibilidad a fallar por ACE por un mecanismo de fragilización por hidrógeno.

5.- En el acero templado y templado y revenido la fractografía y la sección transversal de las grietas en las pruebas con probetas precargadas con hidrogeno indicaron que el hidrógeno atómico migró de la superficie principalmente a lugares con una gran cantidad de defectos en la red cristalina (característica propia que generan estos tratamientos térmicos), permitiendo que el hidrógeno molecular (gas) nucleara generando suficiente presión interna rompiendo y deformando localizadamente el metal, lo cual sugiere y de acuerdo con lo anterior que el principal mecanismo de fragilización por hidrógeno es por presión de hidrógeno.

6.- El acero en la condición de llegada y atomizado fueron muy susceptibles a fallar por ACE mediante un mecanismo de disolución anódica principalmente porque el acero de llegada en sus microconstituyentes cuenta con una matriz rica en ferrita, la cual es una fase "activa" muy susceptible a la corrosión por disolución anódica, con el acero atomizado la situación fue algo similar, al contar en su microestructura con la presencia de granos de bainita (Ferrita y cementita ) y ferrita acicular.

7.- Con base en los resultados experimentales obtenidos en este proyecto se ha determinado que la susceptibilidad al ACE del acero X-70 esta estrechamente relacionada con la presencia de una película protectora en la superficie del acero en contacto con soluciones diluidas de  $\text{NaHCO}_3$  y con adiciones de cloruros y sulfatos, así mismo, la microestructura del acero en cada una de las condiciones es determinante en el mecanismo de falla.

# Bibliografía

1. G. Wranglén, "An Introduction to Corrosion and Protection of Metals". Ed. Chapman and Hall. Great Britain, 1985.
2. G.M. Fontana, "Corrosion Engineering". Third edition. McGraw-Hill Book Co. Singapore, 1986.
3. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. "Teoría y Practica de la Lucha contra la Corrosión". Madrid, 1984.
4. M.S. Feliu, "Teoría y Practica de la lucha contra la Corrosión". Consejo Nacional de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Centro de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid, 1984.
5. H.D. Jones, "Principles and Prevention of corrosion". Mc millan Publishing Company. USA, 1992.
6. T.R. Newman, "Classification of Corrosion Failures". Nalco Chemical Company, 1979. Corrosion Source Book. American Society of Metals. National Association of Corrosion Engineers. USA, 1979.
7. J.B Sealbrook, N.T Grant, and Carney, D. Trans. Amer. Inst. Mining and Metall. Eng., 188, 1317-1325, 1950.
8. D. Piron "The Electrochemistry of Corrosion". National Association of Corrosion Engineers. USA, 1991.
9. A.S. Tetelman, and W.D Robertson,. Acta. Metall., 11. 145.
10. B.A. Dale, and Moyer, "Sensitivity and Releability of Comercial Drill-string Inspection Service". Offshore South East Asia Conference Singapore, Paper No. OSEA88133, 1988.
11. Brown, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys" Brussels, 1971.

12. B. Slot, and J. Weivel, "How Oxigen Corrosion Affects Drill Pipe". The Oil and Gas Journal, 1970.
13. R.N. Parkins., Corrosion. 46 (1990), 1.
14. Z. Szlarska-Smialowska, Z. Xia, R.B. Rebak, Corrosion., 50 (1994) 334-338.
15. R.N. Parkins., W.K. Blanchard Jr., and B.S. Delanty, Corrosion., 50 (1994) 394.
16. B.Gu, J. Luo, and X. Mao, Corrosion., 55 (1999) 26.
17. B.Gu, J. Luo, and X. Mao, Corrosion., 55 (1999) 312-318
18. X. Liu, X. Mao, Scipt. Metall. Mater., 33 (1995) 651.
19. R.N. Parkins, and J.A. Beavers, Corrosion., 59 (2003) 258-272.
20. J. Might and D.J. Duquette, Corrosion., 52 (1996) 428-408.
21. L.J. Qiao, J.Lou, and X Mao, Corrosion., 54 (1998) 115.
22. J.Q. Wang, and A.Trens, Corrosion Sci., 45 (2003) 2199-2217.
23. J.L. Albarran, L.Martinez, and Lopez, Corrosion Sci., 41 (1999) 1037-1049.
24. A. J. Denny., "Principles and Prevention of Corrosion" Prentice-Hall USA. 1996.
25. J.M. Suclife, R.R. Fessler, W.K. Boyd, and R.N. Parkins, Corrosion., 28 (1972) 313.
26. R.N. Parkins, "The Controlling Parameters in Stress Corrosion Cracking" 5<sup>th</sup> Symp. On Line Pipe Research. paper no. L30174 (Arlington, VA: AGA, 1974) 324.
27. ASM Hanbook, Vol. 8 "Mechanical Testing", ASM International., USA. 1992.
28. P. Marcus and J. Oudar, "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Marcel Dekker, Inc. USA. 1995.
29. J.C. Scully, "The Fundamentals of Corrosion" , Pergamon Press., USA. 1990.

30. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions". 2<sup>nd</sup> Edition, NACE, Houston Texas, 1974.
31. S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford, and RW. Staehle, "Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", TMS. Minerals, Metals, Materials., USA. 1992.
32. J. Avila, J. Genescá, "Mas allá de la Herrumbre" I y II, Fondo de Cultura Económica., (1999).
33. Stress Corrosion Cracking- The Show Strain Rate Testing Technique, ASTM STP 665, ed. Ugiansky and J.H. Payer, ASTM 1979.
34. Annual Book of ASTM Standars, Section 3, Metals Test Methods and Analytical Procedures., Vol. 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion. 1997.
35. R. Babioan, "Corrosion Tests and Standards", Aplication and Interpretation., ASTM. 1995.
36. P. A. Sweitzer, "Corrosion and Corrosion Protection Handbook", Marcel Dekker, Inc. 1988.
37. Metallography a Practical Tool for Correlating the Structure and Properties of Materials, ASTM, 1973.
38. F. Kajiyama and Y. Nakamura, Corrosion., 55 (1999) 200.
39. X.Y. Zhang, S.B. Lambert, R. Sutherby and A. Plumtree, Corrosion., 55 (1999) 297.
40. J.L. Albarrán, H.F. Lopez, G. Hernandez-Duque and L. Martínez., Corrosion., 50 (1994) 213.
41. J.L. Albarran and L. Martínez., Corrosion., 52 (1996) 252.
42. H.F. López, R. Raghunath, J.L. Albarran, and L. Martínez, Metall. and Mat. Transactions., 30 (1999).
43. J.G. González, M. Casales, V.M. Salinas J.L. Albarran and L. Martínez, Corrosión., 58 (2002) 584-590.

44. A. Toshimitsu, Y. Chinda, T. Remoto, K. Satoh, and T. Yamada, *Corrosion Sci.*, 44 (2002) 407-4024.
45. M. Puiggali, S. Rousserie, and M. Touzet, *Corrosion Sci.*, 58 (2002) 961-970.
46. A.H.M. Krom, R.W.J. Koers, A. Bakker, *Journal of Mechanic and Physics of Solids.*, 47 (1999) 971-992.
47. X.Y. Zhou, J. Congleton, Y.M. Han, *British Corrosion Journal.*, 35 (2000) 217-223.
48. B. Gu, J. Luo, X. Mao, *Corrosion.*, 55 (1999) 96.
49. S.H. Wang, W. Chen, F. King, T.R. Jack, and R.R. Fessler, *Corrosion.*, 58 (2002) 526-534.
50. M. Yunovich, Z. Xia, Z. Szklarska- Smialowska, *Corrosion.*, 54 (1998) 155.
51. S.H. Wang, W.C. Luu, K.F. Ho, J.K. Wu, *Materials Chemistry and Physics.*, 9408 (2002) 1-8.
52. R. Mendoza, J Huante, V. Camacho, O. Alvarez-Fregoso, J.A. Juarez-Islas, *Journal of Materials Engineering and Performance.*, 8 (1999) 549.
53. R.W. Bosch, F moons, J.H. Zheng, And W.F. Bogaerts, *Corrosion.*, 57 (2001)532.
54. T.M. Ahmed, S.B. Lambert, R. Sutherby, A. Plumtree, *Corrosion.*, 53 (1997) 581.
55. C. Cheol, and K. Sunghak, *Metallurgical and Materials Transactions.*, 31A (2000) 2669-2674.
56. R. Mendoza. J. Huante, M Alanis, C. Gonzalez, J.A. Juarez, *Ironmaking and Steelmaking.*, 26 (1999) 205.
57. W. Sheng, Z. Yonggang, and C. Weixing, *Journal of Materials Science.*, 36 (2001) 1931-1938.
58. R.N. Parkins, Zhou S, *Corrosion Sci.*, 39 (1997) 175-191.
59. M. Leban, V. Dolecek, A. Legat, *Corrosion.*, 56 (2000) 921.

60. R.N. Parkins, Corrosion 52 (1996) 363.
61. G. Krauss. "Principles of Heat Treatment of Steel". ASM. 1987.
62. F. Giles and D. Paul. "Materials Science & Engineering" ASM. 1991.
63. A. Troiano Festschrift. "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking" ASM 1980.
64. J.L. Gonzalez V. "Mecanica de Fractura Bases y Aplicaciones" Noriega Limusa 1998.
65. H.K. Birnbaum "Mechanisms of Hydrogen Related Fracture of Metals" Hydrogen Effects on Material Behavior. The Minerals, Metals & Materials Society, 1990.
66. ASM Handbook, Vol. 13 "Corrosion", ASM International., USA. 1998.
67. S. Szklarska-Smialowska, "Passivity of Metals" Electrochemical Society Corrosion Monograph Series, Princeton, NJ, 1978.
68. J.A. Bardwell, B. MacDougall, and M.J. Graham, J. Electrochem. Soc. 135 (1998) 413.
69. J.L. Ord and D.J. DeSmet, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 1258. R.N.
70. R.N. Parkins, P.W. Slattery, and B.S. Poulson, Corrosion., 37 (1981) 650.
71. M.S. Sherratt, F.P.A. Robinson, M. Tullmin, A.N. Rothwell, British Corrosion Journal., 29 (1994) 33-37.
72. J.A. Beavers, C.L. Durr, and N.G. Thompson, Corrosion Congress NACE 1998 paper No. 300.
73. R.P. Gangloff, and R.P. Wei, Metallurgical Transactions., 8A (1977).
74. B.A. Harle and J.A. Beavers, Corrosion., 49 (1993) 10.
75. A.K. Pilkey, S.B. Lambert, and A. Plumtree, Corrosion., 51 (1995) 2.
76. X. Mao, X. Liu, and R.W. Revie, Corrosion., (1994) 9.

77. E. Sinigaglia and M. Cabrini , Corrosión Congress NACE 1997 paper No. 202.
78. Z. Szklarska-Smialowska. " Films and their importance in the nucleation of stress corrosion cracking in stainless steel " Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Crackig" ASM 1980.
79. N.G. Thompson and J. H. Payer " DC Electrochemical Test Methods". NACE International 1998 , Houston Texas.
80. F. Pruckner Tesis Doctoral "Corrosion and Protection of Reinforcement in Concrete Measurements and interpretation" Universidad de Viena. 2001.