



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

INTERACCIÓN DE LA DEFORMACIÓN
PLÁSTICA CON HIDRÓGENO Y FASES
SECUNDARIAS EN ACEROS
MICROALEADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A:
CORREO MEDINA CARLOS ARMANDO.

MÉXICO, D. F.
2008



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.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA

PRESIDENTE	M. C. TERESITA ROBERT NUÑEZ
VOCAL	Dr. CARLOS GONZALEZ RIVERA
SECRETARIO	Dr. OSVALDO FLORES CEDILLO
1^{er} SUPLENTE	ING. GERARDO ARAMBURO PEREZ
2^o SUPLENTE	M. M. SERGIO GARCIA GALAN

Sitio donde se desarrolló el tema:

Centro de Ciencias Físicas, UNAM.
Cuernavaca, Morelos.

Ahora
Instituto de Ciencias Físicas, UNAM.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Dr. Osvaldo Flores Cedillo

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUPERVISOR TECNICO

Dr. Bernardo F. Campillo Illanes

NOMBRE COMPLETO DEL SUSTENTANTE

Carlos Armando Correo Medina

INDICE

CAPITULO I

1. INTRODUCCION E IMPORTANCIA DE LOS ACEROS MICROALEADOS.....	11
1.1 EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN LOS ACEROS MICROALEADOS	17
1.2 ESPECIFICACIONES DE TUBERÍAS	20
1.2.1 PROCESO DE FABRICACION DE TUBERIAS	21
1.2.2 TUBO SIN COSTURA	22
1.2.3 TUBO CON COSTURA	23
1.3 CORROSIÓN	25
1.3.1 PERDIDAS ECONÓMICAS POR CORROSIÓN	25
1.3.2 MECANISMOS BASICOS DE CORROSIÓN EN TUBERIAS QUE TRANSPORTAN HIDROCARBUROS	27
1.3.3 DAÑO O FALLAS EN DUCTOS	31
1.4 HIDRÓGENO	32
1.4.1 TÉCNICAS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO	34
1.4.2 AMPOLLAMIENTO INDUCIDO POR HIDRGENO	35
1.4.3 FALLAS ASOCIADAS A LA PRESENCIA DE HIDRÓGENO	36

CAPITULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
2.1 DEFORMACIÓN PLÁSTICA	41
2.2 METALOGRAFÍA	42
2.2.1 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE	42
2.3 MICROSCOPIA ÓPTICO	43
2.3.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO	43
2.3.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).....	43
2.4 MICROFOTOGRAFÍAS EN EL MEB	44
2.5 NORMA ASTM G 148	45
2.5.1 TERMINOLOGÍA	45
2.5.2 SIMBOLOGÍA	47
2.6 CELDA ELECTROQUÍMICA	49

2.6.1 APARATO	49
2.6.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	50
2.6.3 PROCEDIMIENTO	51

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA	53
3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS	54
3.3 MICROESTRUCTURAS	56
3.4 ANÁLISIS DE LAS GRÁFICAS DE LAS PRUEBAS DE PERMEABILIDAD EN LOS ACEROS API X52.	57
3.4.1 GRÁFICAS DE LAS PRUEBAS DE PERMEABILIDAD DE LOS ACERO API X52A	60
3.4.2 GRÁFICAS DE LAS PRUEBAS DE PERMEABILIDAD DE LOS ACERO API X52B	64
3.4.3 GRÁFICAS DE LAS PRUEBAS DE PERMEABILIDAD DE LOS ACERO API X52C	68
3.5 COMPARACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION EFECTIVOS DE HIDRÓGENO	74
3.6 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON OTRAS INVESTIGACIONES HECHAS SOBRE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EFECTIVOS DE HIDRÓGENO.....	77
3.7 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52A SIN DEFORMACIÓN	81
3.8 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACEROS API X52A CON DEFORMACIÓN DEL 2.5%.....	83
3.9 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52A CON DEFORMACIÓN DEL 5%.....	85
3.10 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACEROS API X52A CON DEFORMACIÓN DEL 10%.....	87
3.11 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52B SIN DEFORMACIÓN.....	90
3.12 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52B CON DEFORMACIÓN DEL 2.5%.....	93

3.13 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UNACERO API X52B CON DEFORMACIÓN DEL5%.	95
3.14 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACEROS API X52B CON DEFORMACIÓN DEL 10%.....	98
3.15 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52C SIN DEFORMACIÓN.....	100
3.16 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACEROS API X52C CON DEFORMACIÓN DEL 2.5%.....	102
3.17 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACEROS API X52C CON DEFORMACIÓN DEL 5%.....	103
3.18 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACEROS API X52C CON DEFORMACIÓN DEL 10%.....	106
3.19 RELACIÓN MICROESTRUCTURA COEFICENTE DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO	108
3.20 DISCUSIÓN GENERAL	109
CAPITULO IV. CONCLUSIONES	
CONCLUSIONES	112
BIBLIOGRAFÍA.....	114

En nuestra conversación, don Juan usaba a menudo la frase “hombre de conocimiento”...

¿Entonces qué debe hacer un hombre para volverse hombre de conocimiento?

-Debe desafiar y vencer a sus cuatro enemigos naturales.

el primero de sus enemigos naturales es el miedo

Un enemigo terrible: traicionero y enredado como los cardos, si el hombre aterrado en su presencia, echa a correr, su enemigo habrá puesto fin a su búsqueda.”

No le pasara nada solo que no aprenderá y de cualquier modo, será un hombre vencido.

-¿Y qué puede hacer para superar el miedo?

-La respuesta es muy sencilla. No debe correr. Debe desafiar a su miedo, y pese a él debe dar el siguiente paso en su aprendizaje, y el siguiente, y el siguiente. debe estar lleno de miedo, pero no debe detenerse. ¡Esa es la regla! Y llega un momento en que su primer enemigo se retira.

Una vez que el hombre ha conquistado el miedo Para entonces, un hombre conoce sus deseos; sabe como satisfacer esos deseos Puede prever los nuevos pasos del aprendizaje, y una claridad nítida lo rodea todo. El hombre siente que nada esta oculto “Y ha encontrado a su segundo enemigo. ¡la claridad! Esa claridad de mente, tan difícil de obtener, dispersa el miedo, pero también ciega.

“fuerza al hombre a no dudar nunca de sí. le da la seguridad de que puede hacer cuanto se le antoje, porque todo lo que ve lo ve con claridad. Y tiene valor porque tiene claridad, y no se detiene en nada porque tiene claridad. Pero todo es un error; es como si viera algo claro pero incompleta. Si el hombre se rinde a esa ilusión de poder ha sucumbido a su segundo enemigo y será torpe para aprender.

¿Qué tiene que hacer para evitar la derrota?

Debe desafiar su claridad y usarla solo para ver y esperar con paciencia y medir con tiento antes de dar otros pasos; debe pensar, sobre todo que su claridad es un error. Y vendrá un momento en que comprenda que su claridad era sólo un punto delante de sus ojos. Y así habrá vencido a su segundo enemigo , y llegara una posición donde nada puede ya dañarlo. Esto no será un error ni tampoco una ilusión para entonces habrá encontrado el verdadero poder pero también ha tropezado con su tercer enemigo ¡el poder! Puede hacer con él lo que se le antoje, su aliado esta a sus ordenes y en esta etapa apenas advierte que su tercer enemigo se cierne sobre él. Y de pronto, sin saber, habrá sin duda perdido la batalla. Su enemigo lo habrá transformado en un hombre cruel, caprichoso.”

¿Cómo puede vencer a su tercer enemigo, don Juan?

Tiene que desafiarlo, con toda intención. Tiene que llegar a darse cuenta de que el poder que aparentemente ha conquistado no es suyo en verdad. Debe tenerse a raya a todas horas, manejando con tiento y con fe todo lo que ha aprendido. Si puede ver que, sin control sobre sí mismo, la claridad y el poder son peores que los errores, llegará aun punto en el que todo se domina. Entonces sabrá cómo y cuándo usar su poder. Y así habrá vencido a su tercer enemigo.

“El hombre estará para entonces, al fin de su travesía por el camino del conocimiento y casi sin advertencia tropezará con su ‘ultimo enemigo: ¡la Vejez! Es el más cruel de todos, el único al que no se puede vencer por completo este es el tiempo en el que el hombre tiene deseos de acostarse y olvidarse, si se arrulla en la fatiga, habrá perdido el ultimo asalto , y su enemigo lo reducirá a una débil criatura vieja.”pero si el hombre se sacude el cansancio y vive su destino hasta el final, puede entonces llamarse hombre de conocimiento, aunque sea tan solo por esos momentitos en que logra ahuyentar al último enemigo, el enemigo invencible. Esos momentos de claridad, poder y conocimientos son suficientes”...

“Las enseñanzas de don Juan de Carlos Castaneda”

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis esta dedicada a la Memoria de mí Director de tesis y amigo el DR. JOSE LUIS ALBARRAN GOMEZ quien fue para mí un Honor, el que me haya dirigido mi tesis.

DR. JOSE LUIS EN DONDE QUIERA QUE ESTE MUCHAS GRACIAS, siempre lo recordaré como una de las personas mas alegres que conociera.

Al DR. OSVALDO FLORES CEDILLO por su dedicación, disposición y valioso tiempo para la realización de la tesis.

Al DR. CAMPILLO ILLANES BERNARDO F. Por su colaboración en el desarrollo de esta tesis y por ser un amigo.

Al Proyecto DGAPA INI15303 *por su apoyo para la realización de esta tesis.*

A mi mamá, ROSA MARÍA MEDINA ROMO quien me dio la confianza y apoyo de seguir adelante.

A mi padre, CARLOS LUIS CORREO CABRERA, no se que decir papá, solo que te quise mucho, fuiste el mejor papá que tuve y aún me sigues haciendo falta, te sigo extrañando.
Adiós papá.

A los dos les viviré infinitamente agradecido por la educación que me dieron hasta el fin de mis días MUCHAS GRACIAS.

Atte. Su hijo Bernardo

A mis Hermanos, ALEJANDRO, JULIO Y ERIKA con quien tuve momentos de felicidad.

A mis tíos MAXIMILIANO CORREO CABRERA, DALMACIO CORREO CABRERA, SOCORRO CORREO CABRERA, ANA CORREO CABRERA, JORGE MEDINA ROMO, PEDRO MEDINA ROMO, PAZ MEDINA ROMO, a quienes quiero y estimo mucho.

A mis compañeros de banca durante la CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA METALÚRGICA ADAN, SOCRATES, OSCAR SANTANDER, LUIS MERCED, ABELARDO, MIGUELITO, JOSE GUADALUPE, GYNORI REYES, LUIS MIGUEL, MAURO SOLIS, JAIME (EL NEGRO), ADRIAN SAINZ, OLGA CABRERA, MANUEL ORTEGA, LOLA, RAFAEL ARREGUIN, ASDRIVAL, PABLO NOGUEZ, GERARDO REYES, BENJAMIN FRAGOSO, SILVER, VILLEGAS, OMAR CAMACHO, TONAHUAC, TENORIO, SERVIN, ARMANDO GARNICA. A todos ellos por compartir momentos agradables durante mi vida de estudiante en el edificio d de metalurgia y por esos partidos de fútbol.

A mis amigos del Club de la carrera, por ser una parte importante en mi etapa de estudiante.

ADAN, MARCO TALAVERA, RODRIGO Y OSCAR, por esas carreras de atletismo en viveros, ciudad universitaria y el ocotal “SIEMPRE HASTA EL LÍMITE” y las películas de los fines de semana en el D por la tarde, a ellos gracias.

A la familia Olvera por su gentileza y hospitalidad durante mi estadía en Cuernavaca en especial a la Sra. Olvera, quien me brindó su casa, muchas gracias.

A mis amigos de Cuernavaca Morelos

CARLOS OLVERA, OSVALDO, FREDDY, TOÑO, RICARDO Y ANA LAURA, a todos ellos por invitarme a no perderme ningún brinco de la UAEM.

Al DR. JUAN MANUEL ZAGAL por su apoyo académico y técnico durante la realización de la tesis, muchas gracias.

Al SR. ANSELMO por su apoyo técnico en la realización de las probetas que utilice en la parte experimental muchas gracias.

A mis amigos de la colonia,

JESUS y ELIGIO, con quien salgo a trotar todos los domingos en la mañana.

A la familia ORTIZ por su amistad incondicional en especial a MARIO, ALEJANDRO Y CHELIS.

Y para Cerrar con Broche de oro a mi BLONDIE IXCHEL VIRGEN JIMÉNEZ con quien he compartido momentos de felicidad y quien me ha enseñado el poder de la razón.

Resumen

Las tuberías de acero al carbono han sido reemplazadas por tuberías de aceros microaleados. Las razones de este reemplazo se basan en los problemas de la industria petrolera al manejar gases y líquidos con un alto poder corrosivo, así como altas temperaturas y presiones que ocasionan grandes pérdidas económicas por paros para ejecutar mantenimiento, sin contar con los enormes gastos que acarrea una falla en servicio. En el presente trabajo se estudiaron una serie de tuberías de diferentes grados que se pueden adquirir comercialmente como los API X-52, usados normalmente para la transportación de hidrocarburos. Cada probeta fue sometida a diferentes grados de deformación de 2.5%, 5% y 10%. Se realizaron pruebas de permeabilidad de hidrogeno utilizando la técnica electrolítica desarrollada por Devanathan y Stachurski. La deformación plástica produce movimiento de planos cristalográficos que generan dislocaciones por las que el hidrógeno atómico se acomoda fácilmente y se difunde con mayor facilidad a través de la pared de la tubería, el hidrógeno se acumula en las líneas de deslizamiento generadas por apilamiento de dislocaciones en frontera de grano produciendo una presión hidrostática debido al hidrógeno acumulado en estos defectos. La susceptibilidad relativa al agrietamiento inducido por hidrogeno (HI) es directamente influenciada por la microestructura del acero y parece ser fuertemente afectada por variables metalúrgicas responsables de la presencia de inclusiones de sulfuro, carburos, fases metaestables, y bandas de segregación.

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es determinar el efecto de la microestructura sobre la difusión y atrapamiento de hidrógeno, así como analizar la interacción de hidrógeno con la deformación plástica introducida en las muestras de acero.

CAPÍTULO I.-

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN E IMPORTANCIA DE LOS ACEROS MICROALEADOS.

México, como país importante en la producción de petróleo, es un consumidor regular de aceros microaleados tanto de fabricación nacional como de importación para líneas de tubería de transporte de gas y aceite. El desarrollo que ha tenido la producción del acero mexicano, se ha incrementado en forma importante a partir de los años 70.

Las actividades de investigación, desarrollo tecnológico y las prácticas de producción en el campo de las aleaciones ferrosas han cambiado radicalmente desde que la tecnología de los aceros microaleados se modificó intensamente, sobre todo en la década de los 90's. Así mismo, se acrecentó como nunca la amplia gama de aplicaciones en diversos sectores industriales.

Desde hace ya un poco más de tres décadas este intenso desarrollo de la metalurgia ferrosa, ha provocado que el conocimiento de la tecnología de procesamiento de estos aceros, la colada continua, la laminación y los tratamientos térmicos, se han ido perfeccionando sustancialmente. Todo esto debido principalmente a la necesidad actual de que simultáneamente exista un aumento en la producción y una mayor calidad en el producto. Un ejemplo a citar sería que con la introducción del proceso de BOF, se consiguió una disminución en los niveles de carbono en grandes cantidades de acero, lo cual originó la introducción de aceros de bajo carbono con una alta resistencia.

Otro ejemplo importante en el desarrollo de estos aceros fue la introducción de la metalurgia de la olla (p. ej. refinación, inyección, etc.); este proceso se introdujo por la necesidad de aceros más limpios (p. ej. libres de impurezas, control de inclusiones, mayor eficiencia de los microaleados, etc.). Es en esta etapa donde los procesos de desulfurización y de desoxidación son llevados a cabo, lo que ha provocado que los tiempos de residencia en hornos de arco o en los convertidores (BOF), se han acortado considerablemente.

Por último otro ejemplo importante fue cuando se introdujo la laminación controlada, que provocó que las pobres propiedades de impacto de los aceros al Nb aumentaran al utilizar una laminación controlada a temperaturas de acabado más bajas, y así producir morfologías de granos finos de austenita recristalizada o alargados sin recristalizar, los cuales entonces podrían transformarse en granos de ferrita finos y poligonales durante el enfriamiento.

Poco después de la introducción de la laminación controlada, se desarrolló el proceso de enfriamiento controlado, enfocándose principalmente en el procesamiento de placas. La razón de este proceso era que el tamaño de grano de la ferrita disminuirá al disminuir la temperatura de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ (austerita-ferrita) y en consecuencia tanto la tensión de fluencia, como la tenacidad aumentarán (p. ej. enfriamiento acelerado). Ahora bien, como las ideas y la tecnología se han ido transfiriendo en ambos sentidos a través de los distintos productos (p. ej. láminas, placas, tuberías, y barras), esto ha dado como resultado que el panorama sea algo difuso, y a la vez exista un traslape en la metalurgia relacionada. Por el tamaño de la industria acerera, los cambios que se han manifestado en la fabricación de los mismos, han transcurrido lentamente. Sin embargo sí se compara la tecnología de hoy con la de hace 30 años, es evidente que han existido cambios muy radicales; esto se ilustra en la tabla 1, en la que se indican los tipos de procesos y los alcances que estas tecnologías han tenido en el tiempo.

Tabla 1.1. Evolución de la tecnología en la manufactura de aceros microaleados.

ETAPA DEL PROCESO	1960 (DESDE ENTONCES)	1990 (ACTUALMENTE)	EQUIPO ACTUAL CARACTERISTICA PRINCIPAL
Fabricación de hierro	Alto horno	Alto horno y tratamiento de metales calientes	Eliminación de P, S y Si.
Fabricación de acero	Horno Abierto EAF y Kaldo	BOF	Control y disminución de carbono.
Metalurgia de olla	No	RH-OB, VAD, VOD etc.	Eliminación y/o ajuste de S, P, O, N y C.
Colada	Lingote	Colada continua	Control de la segregación y la microestructura. Dispersión de precipitados
Laminación	Recalentamiento	Laminación controlada y directa	Maximiza la solubilidad de los elementos microaleantes
Tratamiento después de la laminación	Enfriamiento al aire o tratamiento térmico	Enfriamiento acelerado o temple directo	Beneficios a partir del tratamiento después de la laminación y solubilidad de los elementos aleantes

*VAD (Vacuum arc degassing) *VOD(vacuum oxygen degassing) * RH-OB es una versión modificada de recirculación de oxígeno tipo vacío-vessel.

Todos estos cambios en los procesos se han reflejado principalmente en las propiedades mecánicas de estos aceros y gradualmente dieron lugar a la fabricación masiva de aceros microaleados. Se estableció que con muy pequeñas adiciones de elementos metálicos como Nb, V y Ti, y conjuntamente con los cambios en su procesamiento se obtuvo como resultado la producción de aceros más resistentes y tenaces que los aceros al carbono, los cuales se han ido reemplazando.

La fabricación de aceros al carbono ha sido reemplazada por la fabricación de aceros microaleados. Las razones de este reemplazo se basan principalmente en cuestiones económicas por ahorro de material, y por motivos técnicos que tienen que ver con la resistencia mecánica que es primordial para la construcción.

Los aceros microaleados son los materiales más importantes para la construcción de grandes estructuras como puentes, barcos, plataformas petrolíferas y grúas, y juegan un papel fundamental en la industria automotriz. Los aceros microaleados mexicanos son producidos principalmente para la elaboración de varillas y perfiles estructurales de refuerzo, además de la fabricación de tubería para el transporte de petróleo y gas natural.

Así en la industria petrolera se han ido sustituyendo los aceros para tubería por aceros microaleados, y estos han sido capaces de sustituir cerca del 10% de los aceros existentes de baja resistencia. Algunos de estos cambios fueron específicamente relacionados con la fabricación de tuberías y el mercado de tuberías de gran diámetro ha proporcionado el mayor impulso para el rápido desarrollo tecnológico. Una creciente demanda para transportación de gran capacidad, así como, la aplicación de nuevos grados de acero en medio agresivos en el Ártico, en líneas de plataformas y bajo severas condiciones de servicio en medios amargos, han representado los principales retos tecnológicos. Necesidades recientes reflejan una creciente demanda de aún mayores resistencias a la corrosión en medios amargos y una tendencia hacia aplicar aceros de más alta resistencia con límites de fluencia de 550 MPa hasta 650 MPa [1].

El efecto del hidrógeno sobre el acero es un tema de creciente interés tecnológico por cuanto este puede afectar significativamente las propiedades mecánicas de los aceros y por consiguiente la integridad de los elementos construidos con ellos.

Los aceros que trabajan en medios que promuevan el ingreso de hidrógeno, sufren a menudo dos tipos de fenómenos. Estos son el Agrietamiento Inducido por Hidrógeno (HI) y la fragilización

por Hidrógeno. El hidrógeno generado en la superficie del material, trae como consecuencia una reacción de corrosión, que penetra y precipita en el interior, principalmente en las interfaces entre matriz e inclusiones, iniciando una fisura que se propaga en aceros de baja resistencia mecánica. La fragilización por hidrógeno provoca, en la mayoría de los casos, una alteración de las propiedades mecánicas pudiendo conducir, en algunos casos, a rupturas catastróficas.

Los conocimientos adquiridos a través de los años y las técnicas metalúrgicas han perfeccionado continuamente el procesamiento del acero. Algunos de estos cambios estuvieron directamente relacionados con la fabricación de tuberías, que son las más expuestas a ambientes agresivos como el transporte de gas y combustible en la industria petrolera, por esta razón fueron desarrollados para tener una menor susceptibilidad al fenómeno de agrietamiento por hidrogeno. Ahora se tiene conocimiento que los defectos producidos durante el procesamiento de acero son los más probables a iniciar algún tipo de falla y favorecen los mecanismos de agrietamiento por hidrogeno que son los ideales para empezar una grieta.

Entre los aspectos Metalúrgicos tenemos los siguientes:

i) Las inclusiones; Son partículas de material extraño en la matriz metálica, estas partículas son usualmente compuestos, como óxidos, sulfuros, silicatos, etc. pudiendo ser cualquier sustancia extraña, esencialmente son insolubles en la matriz.

ii) Tamaño de grano; Una disminución en el tamaño de grano es equivalente a incrementar la superficie de las fronteras de grano por lo tanto aumenta la probabilidad de crear trampas de hidrogeno en la frontera.

iii) Segregaciones: Es causada por impurezas de elementos, que se acumulan preferencialmente en las fronteras de grano que, aunado con el hidrógeno, producirán agrietamientos intergranulares.

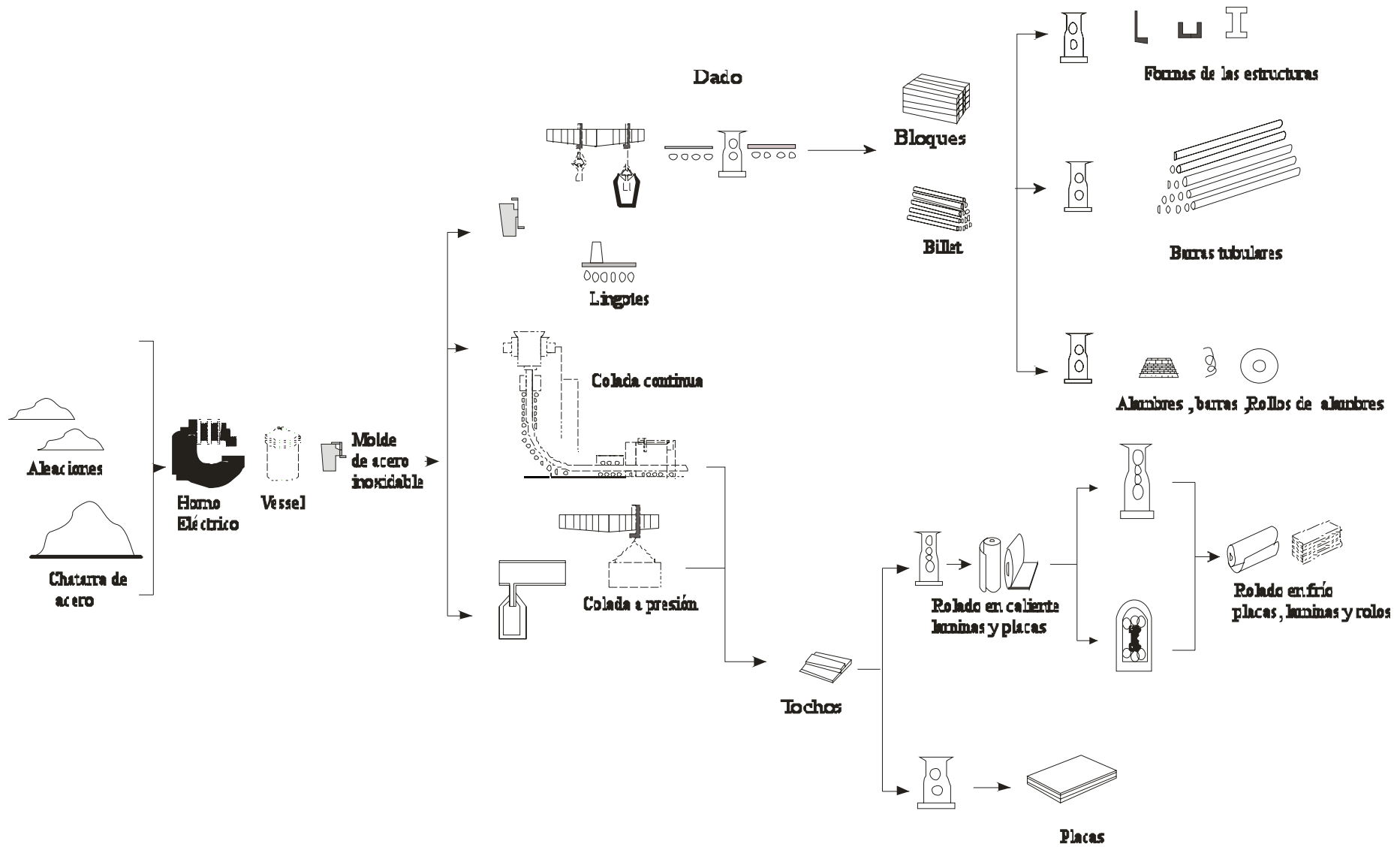
iv) Microestructura: La microestructura juega un papel muy importante para la fragilidad por hidrogeno; en aceros al carbón que poseen una microestructura ferrítica – perlítica, son mas susceptibles a sufrir de una manera mas rápida el agrietamiento por hidrogeno, mientras en aceros

con algún tratamiento térmico y adición de elementos aleantes, se obtienen microestructuras más resistentes a el hidrogeno.

v) Composición química; La composición química influirá en el comportamiento del acero, la adición de Al, Mo, Cr, V, Nb, Cu, Co, W, S, Ta y P, promoverá una mejor resistencia al agrietamiento por hidrogeno.

vi) Dislocaciones y cavidades: Las dislocaciones son producidas durante una deformación plástica, son sitios microestructurales propensos a acumular hidrogeno e iniciar una fractura; las microcavidades son áreas en las que el hidrogeno genera una gran presión y tienden a fracturar la zona [2].

En la figura 1.1 se muestra el proceso de fabricación de productos de acero en la industria acerera, como se mencionó en párrafos anteriores los aceros microaleados son los materiales más importantes para la construcción de grandes estructuras como puentes, barcos, plataformas petrolíferas y grúas, y juegan un papel fundamental en la industria automotriz. Los aceros microaleados mexicanos son producidos principalmente para la elaboración de varillas y perfiles estructurales de refuerzo, además de la fabricación de tubería para el transporte de petróleo y gas natural.



Procesos de fabricación para productos de acero

1.1 EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN LOS ACEROS MICROALEADOS

Por décadas la exploración de gas y la producción de productos derivados del petróleo, han creado la necesidad de una selección de nuevos materiales para el uso y manejo de sustancias altamente corrosivas. Como parte de estas innovaciones en la industria metalúrgica, la introducción del acero microaleado que tiene la finalidad de incrementar la resistencia a las nuevas condiciones de servicio.

Parte de estas modificaciones se han centrado en la composición y en la microestructura, por lo que cada elemento aleante le da una propiedad que los hace menos susceptibles al agrietamiento por hidrogeno (HI).

Carbono

Históricamente el carbono ha sido considerado como el elemento más efectivo en aumentar la resistencia de los aceros. Sin embargo, resulta negativo en otras propiedades como son: tenacidad, ductilidad, y soldabilidad por mencionar algunas. La reducción en el contenido de carbono produce un incremento en la energía interna y un incremento de la soldabilidad. La influencia de la composición sobre la soldabilidad es usualmente descrita de manera cuantitativa en términos del carbono equivalente.

Bajos contenidos de carbono producen beneficios como incremento en la resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno (HI), aumento en la ductilidad en caliente en la región baja de la austenita, en aceros que contienen elementos microaleantes; al evitar la formación de carburos de Nb durante el enderezado de planchones producidos por colada continua de aceros suaves, superando de ese modo posibles problemas con las grietas superficiales. Alternativamente, la incidencia de grietas transversales puede ser minimizada utilizando técnicas de enfriamiento suave. Consideraciones económicas así como, características técnicas pueden limitar el uso de contenidos extremadamente bajos de carbono (<0.01%) en aceros de alta resistencia. Por ejemplo, muy bajos contenidos de carbono resultan en fracturas intergranulares en la zona afectada térmicamente de aceros microaleados con Nb expuestos a medios corrosivos conteniendo H₂S. El mecanismo exacto no ha sido determinado pero está implicado el hidrógeno (libre intersticial) en el debilitamiento de las fronteras de grano. Como

resultado de estas consideraciones un contenido de C de alrededor de 0.03% parece ser el óptimo.

Nitrógeno

El nitrógeno libre (Nf), es extremadamente perjudicial a la tenacidad del acero de acuerdo a la siguiente relación (FATT = Temperatura de Transición de Apariencia Frágil)

$$\text{FATT} = k + 700 (\%Nf)$$

De acuerdo a esta relación un contenido de 0.005% de nitrógeno libre afecta a la temperatura de transición por cerca de 50°C. Desde los procesos de laminación en caliente, laminación controlada o cualquier otro proceso termomecánico, debe especificar un bajo contenido de nitrógeno libre en el planchón de origen.

Además de mantener el contenido de nitrógeno bajo es usual combinar éste con elementos que forman nitruros estables a altas temperaturas para reducir la cantidad de nitrógeno libre a niveles estables.

Titanio

El titanio es un elemento con una alta afinidad por el nitrógeno con el cual forma nitruros estables a altas temperaturas, sirve como refinador de grano, controla el crecimiento de la austenita y controla el tamaño de grano en zonas afectadas térmicamente por la producción de aceros soldables de grado estructural. La relación estequiométrica para el titanio es:

$$\%Ti = 3.42 \%N$$

Con adiciones mayores a la estequiométrica la tenacidad es fuertemente afectada. Por lo tanto, aún niveles intermedios de titanio pueden ser perjudiciales.

Niobio

El niobio se caracteriza por producir particularmente un gran efecto a bajas concentraciones, esto debido a la fina dispersión del precipitado formado en la austenización y precipitado en la fase ferrítica. El precipitado es de alto carbono; el carburo de niobio puede ser de tipo nitrógeno o carbón, el cual tiene un por ciento de nitrógeno y carbón que es gobernado básicamente por la composición química y la temperatura.

Tecnológicamente, los aceros de baja aleación microaleados con niobio tienen un cambio en su tenacidad y resistencia. Un carburo de niobio presente a altas temperaturas da una mayor resistencia al acero, retarda la austenización del acero y precipita finamente endureciéndolo. Sin embargo, el efecto más importante es la habilidad del niobio adicionado para promover una refinación de grano durante el tratamiento termomecánico.

Vanadio

El vanadio presenta una mayor solubilidad en los aceros durante los tratamientos térmicos. Este elemento se reporta como benéfico porque se combina con el carbono para dar la dispersión fina de carburos y promover un tamaño de grano fino.

Molibdeno

El molibdeno reduce significativamente la resistencia al agrietamiento. Algunos investigadores sostienen que el molibdeno es un aleante útil porque forma carburos durante el revenido y desaloja al carbón de la solución sólida.

Azufre

La tecnología estándar de aceración, produce aceros con bajos contenidos de azufre de alrededor de 0.005 hasta 0.010%; y aún menores. El bajo contenido, se usa para garantizar la deformación en tensión requerida y soportar altas energías de impacto las cuales son necesarias para resistir la propagación de una fractura dúctil en tuberías de gas. Las fuentes recientes de gas natural y petróleo, frecuentemente imponen requerimientos adicionales sobre las tuberías de acero; por ejemplo mejorar la resistencia al agrietamiento inducido por hidrógeno.

Manganeso

La resistencia al agrietamiento fue significativamente reducida por el manganeso. Una razón posible para esta observación es que el manganeso tiende a segregar y disminuir la temperatura para la transformación a austenita, resultando martensita no revenida, la cual incrementa la susceptibilidad al agrietamiento, pudiendo formarse después del revenido a alta temperatura.

Fósforo

El fósforo incrementa la dureza, en el presente es un importante elemento para la resistencia a la corrosión en un acero microaleado, se encuentra en un rango de 0.07 a 0.15% y con ayuda de pequeñas cantidades de cobre da un gran beneficio a la resistencia a la corrosión. El fósforo no es recomendable, ya que se afecta la zona de ductilidad del acero, volviéndolo más frágil. Si el % de fósforo excede el 0.1% es muy posible que el acero presente una fractura frágil.

Cobre

El cobre en un acero microaleado se presenta en un rango de 0.20 a 1.5%. La concentración del cobre depende de la resistencia a la corrosión que se desee y se considera regular y efectiva a una concentración debajo de 0.38% de cobre. Con un contenido mayor de 0.75% de cobre se afecta la zona de ductilidad y fragilidad provocando que, en una soldadura, el acero tenga una fractura frágil.

Aluminio

Se considera como un elemento benéfico y se recomienda con contenidos del 0.3 al 0.6%. [2]

1.2 ESPECIFICACIONES DE TUBERÍAS

Existen diversas asociaciones e instituciones que norman las características de las tuberías, como son la API (American Petroleum Institute), la ASTM (American Society for Testing and Materials), la ANSI (American National Standards Institute), entre las más referidas. Existen 1100 estandares de tuberías publicadas por 37 organizaciones de estandarización en 28 países diferentes [3].

En el caso de los perfiles tubulares para el campo petrolero y líneas de transmisión, están cubiertas por las especificaciones API. La tubería para transmisión de gas o productos de petróleo pueden ser soldados o sin soldar, son producidos en una amplia variedad de tamaño y dimensiones con bordes biselados, roscados, expandidos, etc. Este tipo de tuberías son normados por los estándares API 5L, 5LS, 5LU y 5LX. Buscando mantener un contenido de carbono bajo para mejorar la soldabilidad. Con respecto a los perfiles tubulares en el campo

petrolero son divididos en tuberías para perforación, retención y conducción, de acuerdo a las especificaciones normadas API 5A, 5AC y 5AX. [2]

En la tabla 1.2 se muestran las especificaciones y descripción de las tuberías API

Tabla 1.2. Especificación de las tuberías API

ESPECIFICACION API	DESCRIPCION
2B	Tubo de placa soldada para la construcción de plataformas de perforación
5A	Tubo de acero soldado o sin soldar para perforación, protección o conducción de pozos de gas o petróleo.
5AC	Tubos de acero soldado o sin soldar con un rango de resistencia a la cedencia restringido en pozos de gas y petróleo.
5AX	Tubos de acero sin soldar de alta resistencia para la perforación, protección o conducción en pozos de gas y petróleo.
5L	Tuberías de acero soldado o sin soldar para la transmisión de gas o petróleo
5LS	Tuberías de acero soldado en espiral para la transmisión de petróleo o gas
5LU	Tuberías de acero soldado o sin soldar de ultra-alta resistencia (> 100 Ksi) para la transmisión de petróleo o gas.
5LX	Tuberías de acero soldado o sin soldar de alta resistencia (60 – 100 Ksi) para la transmisión de gas o petróleo.

1.2.1 PROCESOS DE FABRICACIÓN DE TUBERÍAS

Por dentro y por fuera el ducto de acero se enfrenta a condiciones que propician su corrosión, tal vez su principal problema. Pese a que el acero del que se fabrican esta pensado para soportar condiciones corrosivas, los ductos acarrean compuestos en su interior (como el sulfuro de hidrógeno), que degradan lentamente al metal. Particularmente, las tuberías marinas enfrentan problemas mayores, ya que el mar es el hábitat de sepas bacterianas que solas o en consorcio forman colonias altamente corrosivas con iguales consecuencias, a lo que debe añadirse que algunos suelos en que se entierran los ductos contienen elementos muy salinos que de igual medida son corrosivos. El objetivo de diseñar aceros y procedimientos de laminación que generan materiales con mayor resistencia mecánica así como, una mayor resistencia a la corrosión sería inútil si el proceso final de conformado de un tubo no se realiza dentro de las normas establecidas y no se considera el tipo de fluido que será transportado. A continuación se describe de manera general los procesos más importantes para la producción de un tubo.

Existen dos procesos principales de fabricación de tuberías, por deformación sucesiva de una placa metálica y posteriormente unida por medio de algún proceso de soldadura. Y por perforación de barras cilíndricas con mandriles (extrusión), obteniendo así tuberías con y sin costura.

1.2.2 TUBOS SIN COSTURA

Extruídos:

El proceso se inicia partiendo de un lingote caliente contenido en un recipiente, se aplica presión sobre la matriz que contiene el mandril, perforando el lingote y colocándose entre la abertura del dado, el vástago de la prensa avanza produciendo que el material fluya en el hueco existente entre la abertura del dado y el mandril, estos determinan los diámetros exterior e interior respectivamente, como se muestra en el diagrama de la figura 1.2. Dependiendo de cual es el elemento que aplica la carga se tiene la extrusión directa cuando el lingote aplica la carga, indirecta cuando el mandril aplica la carga.

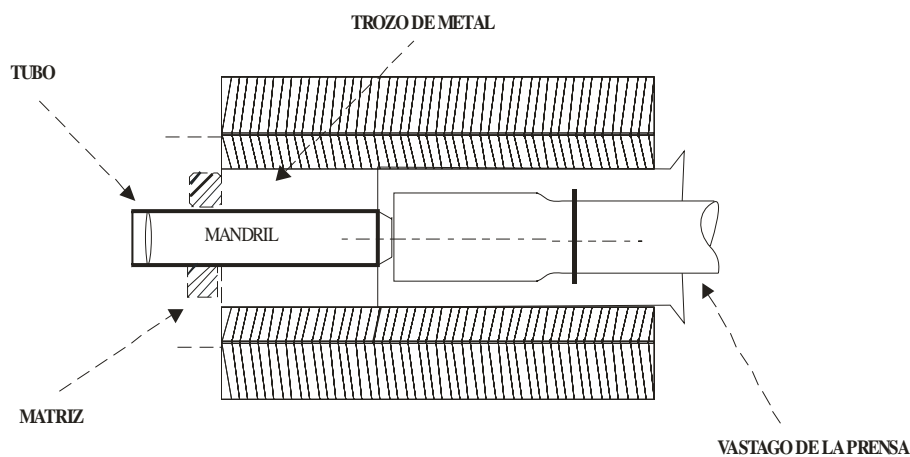


Figura 1.1. Diagrama del proceso de extrusión de un tubo.

Penetrado:

En este procedimiento la barra sólida primero es punzonada en el centro, para después llevarla hasta la temperatura de forja correspondiente. Acto seguido se hace pasar la barra cilíndrica entre los rodillos de forma cónica que girando en la misma dirección le imparten un movimiento de rotación y avance axial. El prensado y pandeo alternado le producen un conducto en el centro cuyo tamaño y forma es controlado por el mandril de perforado.

Mediante este proceso se generan tubos de pared gruesa, los cuales posteriormente serán llevados por laminación hasta los espesores y diámetros requeridos.

1.2.3 TUBO CON COSTURA

Este es uno de los procesos que para la industria petrolera y específicamente para la conducción de gas natural y crudo. Son las tuberías que más se usan, de hecho PEMEX no acepta tubos sin costura para diámetros mayores de 20". La costura puede ser de tipo longitudinal y de tipo helicoidal. Sin embargo, debido a su extenso uso las clasificaremos de acuerdo al procedimiento de soldadura por medio del cual se realiza la unión.

Soldadura tope:

Partiendo de placas o láminas dependiendo del calibre del tubo que se desea, cortadas a un ancho predeterminado por el diámetro externo, con las aristas biseladas. El material se calienta hasta la temperatura de laminación, se hace pasar por una serie de rodillos donde las aristas se acomodan y el material adquiere la forma circular, debido a la presión entre las aristas y la temperatura, las aristas quedan fuertemente soldadas, como se observa en la figura 1.3- a) posteriormente el tubo es conducido entre una serie de rodillos calibradores y de acabado, los cuales regulan el diámetro externo, con este procedimiento es posible producir tubos con diámetro mayores a 75 mm.

Soldadura por resistencia eléctrica:

El proceso parte de una placa o lámina de acero, logrando la forma circular por el paso de esta a través de un grupo continuo de rodillos formadores, Figura 1.3-b) una vez que se ha alcanzado la forma cilíndrica, el tubo es conducido a la unidad de soldadura, la cual consta de 2 rodillos a los cuales es suministrada la corriente eléctrica necesaria para generar el calor, llevando el material localmente hasta la temperatura de fusión. Finalmente el tubo se hace pasar por rodillos calibradores y de acabado que retiran el producto sobrante de la soldadura. Mediante este procedimiento es posible producir tubos de hasta 400 mm de diámetro con espesores aún mayores de 12 mm.

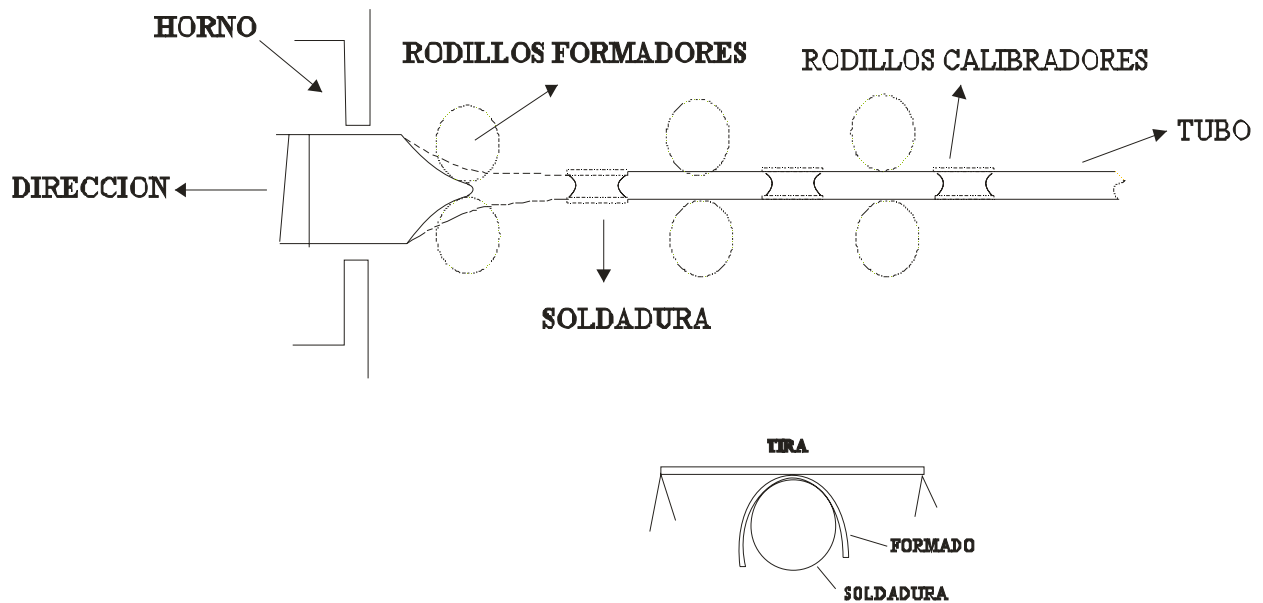


Figura 1.2. a) Soldadura tope y b) soldadura por resistencia eléctrica.

Soldadura por doble arco sumergido

Este es un método especial de soldadura de arco protegido, en este proceso, la plancha primero es prensada sucesivamente hasta alcanzar la forma cilíndrica, ya con esta forma se traslada a la unidad soldadora donde se realiza el proceso de unión. La soldadura se realiza con dos electrodos y un fundente granular, se establece un arco entre los dos electrodos suministrando un aporte que es depositado en la ranura. [2]

1.3 CORROSIÓN

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por una reacción química o electroquímica. La reacción básica de corrosión es



De acuerdo con ello también es posible definir la corrosión desde un punto de vista más químico como el tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con cesión de electrones a un no metal como el oxígeno o el azufre, por ejemplo. Es decir, el metal, a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos, etc., que es como los metales se encuentran habitualmente en la naturaleza por tratarse de formas termodinámicamente más estables.

Desde el primer momento de su extracción, para lo cual es necesario cambiar las condiciones termodinámicas utilizando reductores, altas temperaturas, etc., el metal muestra una tendencia inherente a reaccionar con el medio ambiente (atmósfera, agua, suelo, etc.) retornando a la forma combinada. El proceso de corrosión es natural y espontáneo, y cuanto mayor es la energía gastada en la obtención del metal a partir del mineral, tanto más fácilmente el metal revierte al estado combinado, es decir, tanto más favorecida termodinámicamente está la reacción de corrosión [3].

1.3.1 PERDIDAS ECONOMICAS POR CORROSION

Las primeras estimaciones de los costos de la corrosión, así como las más recientes, coinciden en señalar que éstos corresponden a aproximadamente el 3% del PIB de un país. La corrosión es un fenómeno que puede afectar prácticamente a cualquier material y cuando ésta no es prevenida o controlada puede reducir significativamente la vida útil o la eficiencia de componentes, equipos, estructuras e instalaciones.

Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden clasificarse en directas e indirectas. Las pérdidas directas se relacionan con los costos necesarios para la reposición de estructuras, equipos, maquinaria o componentes que pueden quedar inservibles por efecto de la corrosión. Respecto a pérdidas indirectas, se pueden nombrar las siguientes: pérdidas por interrupciones, pérdidas de productos, pérdidas por contaminación de productos, pérdidas de rendimiento, pérdidas por sobredimensionamiento, pérdidas por accidentes, etc.

Se estima que la relación entre los gastos directos e indirectos se sitúa entre 1/6 y 1/10. Además se estima que entre el 10 y el 12% de la producción mundial de acero se pierde completamente cada año a causa de la corrosión.

Los paros de las plantas pueden ocurrir y ocurren como un resultado de la corrosión, provocando gastos directos e indirectos de aspecto económico y humano. Dentro de los aspectos económicos tenemos:

- a) Reposición del equipo corroído.
- b) Coeficiente de seguridad y sobre diseño para soportar la corrosión.
- c) Mantenimiento preventivo como la aplicación de recubrimientos.
- d) Paros de producción debida a fallas por corrosión.
- e) Contaminación de productos.
- f) Pérdida de eficiencia ya que los coeficientes de seguridad, sobre diseño de equipo y productos de corrosión por ejemplo, decrecen la velocidad de transmisión de calor en cambiadores de calor.
- g) Pérdida de productos valiosos.
- h) Daño de equipo adyacente a aquel en el cual se tuvo la falla de corrosión.

Dentro de los aspectos humanos y sociales tenemos:

- a) La seguridad, ya que fallas violentas pueden producir incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos.
- b) Condiciones insalubres por ejemplo, contaminaciones debido a productos del equipo corroído o bien un producto de la corrosión misma.
- c) Agotamiento de los recursos naturales, tanto en metales como en combustibles usados para su manufacturera.
- d) Apariencia, ya que los materiales corroídos generalmente son desagradables a la vista.

Metalurgia extractiva y corrosión son, por lo tanto procesos de acción opuesta. [3]

1.3.2 MECANISMOS BASICOS DE CORROSIÓN EN TUBERIAS QUE TRANSPORTAN HIDROCARBUROS.

El campo de la corrosión tiene que ver con una gran variedad de investigaciones y desarrollos estimulados por problemas relacionados con avances tecnológicos en la construcción de materiales para equipos resistentes a la corrosión. Los hidrocarburos que son transportados en tuberías, durante un largo tiempo de servicio presentan fallas. Tales fallas pueden ser consecuencia de la construcción técnica o de la presencia de elementos agresivos en el fluido.

Como se mencionó anteriormente, esta clase de aceros son los que se usan para la transportación de hidrocarburos y estos ductos acarrean compuestos en su interior (como el sulfuro de hidrógeno), que degradan lentamente el metal. Los tipos de corrosión son;

Corrosión uniforme; Puede ser descrita como una reacción de corrosión que ocurre por igual en toda la superficie del material, causando una pérdida general del metal.

Corrosión Galvánica; Se presenta, cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso, existe una diferencia en potencial eléctrico entre los metales diferentes y sirve como fuerza motriz para el paso de la corriente eléctrica a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente corroe uno de los metales del par formado.

Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los metales, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica debiéndose notar que este tipo de corrosión sólo causa deterioro en uno de los metales, mientras que el otro metal del par casi no sufre daño.

El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo, mientras que el que no sufre daño se le denomina metal más noble.

Corrosión por picadura; La corrosión por picadura es un tipo de corrosión altamente localizada que frecuentemente se observa en superficies con poca o ninguna corrosión general. Las picaduras ocurren como un proceso de disolución local anódica donde la pérdida de metal es aumentada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo grande. Las picaduras suelen ser de diámetro pequeño (décimas de milímetro).

Agrietamiento por corrosión; Las condiciones ambientales en una grieta, pueden con el tiempo volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta, por lo que un medio ambiente muy agresivo puede desarrollar y causar corrosión en las grietas.

Las grietas o hendiduras generalmente se encuentran en los empaques, traslapes, tornillos, remaches, etc., y también pueden formarse por depósitos de suciedad, productos de la corrosión y raspaduras en las películas de recubrimiento.

El agrietamiento por corrosión, generalmente se atribuye a los siguientes factores:

- a).- Cambios de acidez en la grieta o hendidura.
- b).- Escasez de oxígeno en la grieta.
- c).- Desarrollo de iones diferentes en la hendidura.
- d).- Agotamiento del Inhibidor en la grieta.

Corrosión erosión; Es causada o acelerada por el movimiento relativo de la superficie de metal y el medio. Se caracteriza por ralladuras en la superficie paralelas al movimiento.

La erosión suele prevalecer en aleaciones blandas (por ejemplo, aleaciones de cobre, aluminio y plomo).

Las aleaciones que forman una capa pasivante muestran una velocidad límite por encima de la cual la erosión aumenta rápidamente. Otros factores como turbulencia, cavitación, o efectos galvánicos pueden aumentar la severidad del ataque.

Fractura por corrosión bajo tensión; La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo, dará como resultado en algunos casos, la fractura de una aleación metálica.

Los esfuerzos que causan las fracturas provienen de trabajos en frío, soldadura, tratamiento térmicos, o bien, pueden ser aplicados en forma externa durante la operación del equipo.

Algunas de las características de la fractura por corrosión bajo tensión, son las siguientes:

- a) Para que esta corrosión exista, se requiere un esfuerzo de tensión.
- b) Las fracturas se presentan quebradizas en forma macroscópica, mientras que las fallas mecánicas de la misma aleación, en ausencia de un agente corrosivo específico, generalmente presentan ductilidad.
- c) La corrosión por esfuerzos depende de las condiciones metalúrgicas de la aleación.

d) Algunos medios ambientes específicos, generalmente causan fractura en una aleación dada. El mismo medio ambiente no causa fracturas en otras aleaciones.

e) La corrosión por esfuerzo puede ocurrir en medios ambientes considerados no agresivos para una aleación dada, por ejemplo la velocidad de corrosión uniforme es baja hasta que se presenta una fractura.

f) Largos periodos de tiempo, a menudo años, pueden pasar antes de que las fracturas sean visibles, pero entonces al presentarse, se propagan rápidamente con el resultado de una falla inesperada.

Corrosión por fatiga; es una forma especial del tipo de corrosión de fractura por tensión y se presenta en ausencia de medios corrosivos, debido a esfuerzos cíclicos repetidos. Estas fallas son muy comunes en estructuras sometidas a vibración continua.

Corrosión Intergranular; Es un ataque localizado y adyacente a la frontera de grano, este ataque es el resultado de precipitación de carburos.

Corrosión microbiológica; En general la mayoría de los suelos contiene una enorme población de microorganismos, tanto en número como en diversidad de bacterias, hongos, algas y otros, que son de los grupos mayormente encontrados en los suelos.

El primer grupo de estas bacterias, es el *Thiobacilli*, es una bacteria aerobia, esta requiere de la presencia de aire para crecer. Obtienen su energía de la oxidación del azufre, como del tiosulfato, sulfuros y sulfitos.

El segundo grupo de estas bacterias son de azufre, son estrictamente anaerobias tienen la particularidad de reducir compuestos de azufre oxigenados.

Este grupo de bacterias reductoras de sulfato, se divide en dos: un grupo que produce esporas, cuerpos minúsculos resistentes que se forman en la celda bacteriana y las bacterias que no forman esporas.

Las que forman esporas han sido clasificadas en un nuevo género, *Sulfotomcaulum*. Algunos de estos organismos son termofílicos, o sea que requieren altas temperaturas (45° C a 55° C) para crecer.

Las bacterias no formadoras de esporas del tipo reductoras de sulfato, son miembros del género *Disulfovibrio*, requieren de un pH favorable, son más comunes para la gente relacionada en el campo de la corrosión. La habilidad de estas bacterias a utilizar hidrógeno

molecular como un electrón donador, forma la parte esencial de la teoría de la despolarización catódica de la corrosión anaerobia.

En adición a las condiciones anaerobias de hidrógeno donado y otros nutrientes, las *Disulfobivrio* requieren de un pH que debe estar entre 6.5 a 8.0 con rango límite de 5.5 a 9.0.

Aparte de este grupo de bacterias de azufre, un gran número de otras bacterias están asociadas con la corrosión microbiológica y muchos de estos organismos están también asociados con reductores de sulfato [3].

En la figura 1.4 se muestra los tipos de corrosión que se presentan en las tuberías

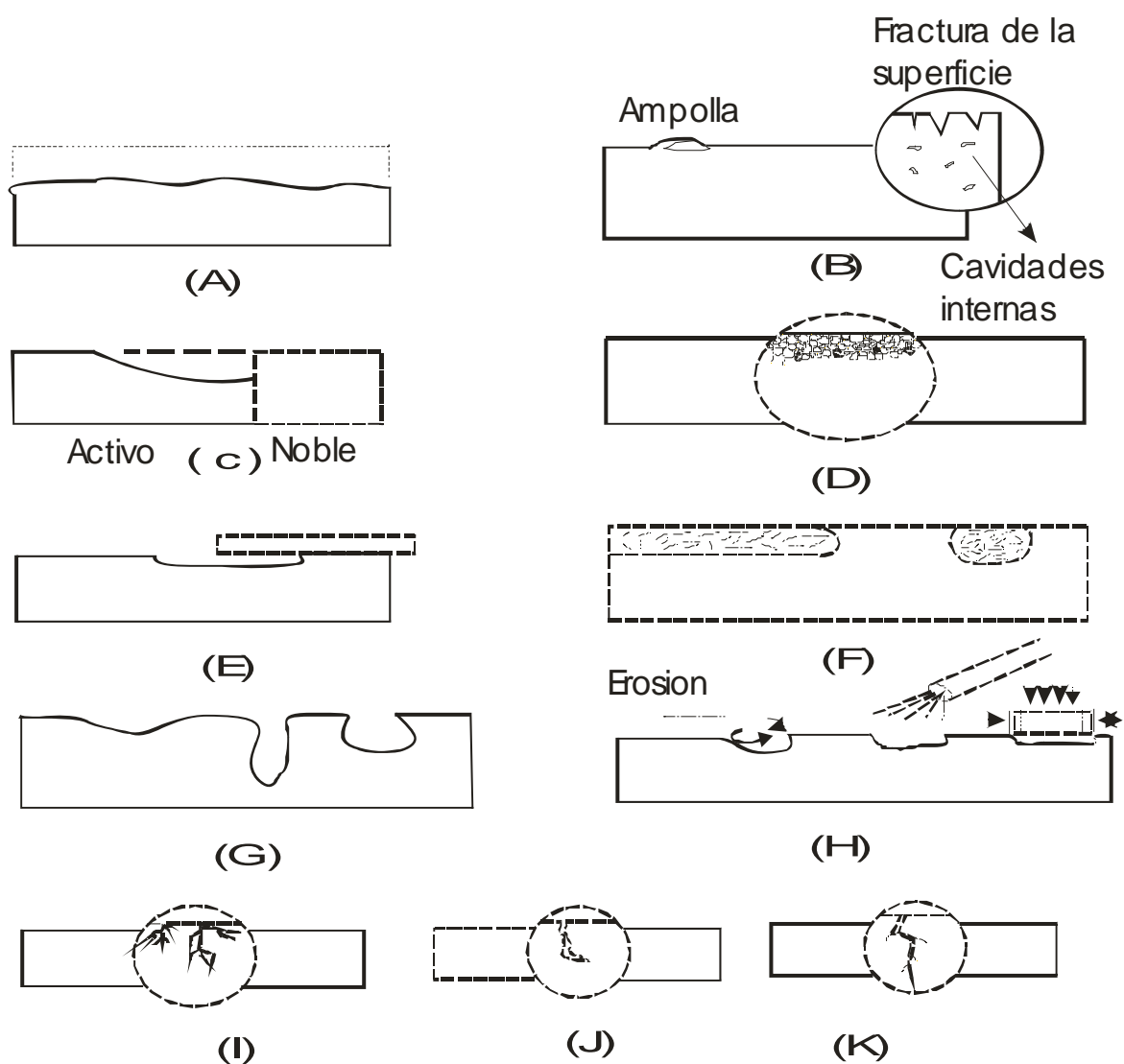


Figura 1.3. Esquema de las diferentes tipos de corrosión presentes en las tuberías (A) corrosión uniforme (B) Daño por hidrógeno, (c) corrosión Galvánica, (D) corrosión Intergranular, (E) corrosión Crevice, (F) corrosión Dealloying, (G) corrosión por picadura, (H) corrosión por cavitación y Erosión , (I) corrosión por tensión, (J) corrosión por fatiga y (K) Agrietamiento por hidrógeno.

1.3.3 DAÑO O FALLAS EN DUCTOS

Desde hace algunos años se enfrentan serios problemas en los sistemas de ductos y en las líneas de descarga, todos ellos relacionados con el fenómeno de Agrietamiento Asistido por el Medio mejor conocido como EAC por sus siglas en inglés (Environmental Assisted Cracking). Cuando se encuentra en los ductos la presencia de agua, ácido sulfhídrico, bióxido de carbono y una alta presión de operación, se presenta el cuadro ideal para que se desarrolle el mecanismo de EAC.

Las aguas naturales son medios complejos, en evolución permanente, que se pueden considerar en una primera aproximación como disoluciones de diferentes especies químicas en agua. Las especies más abundantes son los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , etc., y iones HCO_3^- , CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} , etc., así como gases, O_2 , CO_2 , etc. y a veces H_2S . La agresividad de un agua depende de su capacidad para conducir la corriente eléctrica. El agua poco conductora ocasionará que la actividad de las pilas de corrosión que se puedan formar en la misma sea pequeña, ya que el circuito eléctrico que se cierra a través de ella presenta una resistencia eléctrica elevada. En el agua de mar, cuya conductividad es muy alta por la gran cantidad de iones presentes, la actividad de los procesos de corrosión es tan alta que en lapsos muy cortos se pueden originar fenómenos muy graves.

La diversidad de fenómenos que afectan la vida útil de una instalación hacen que el reto de producir aceros con mayor durabilidad sea cada vez más difícil. En la mayor parte de los casos la corrosión es iniciadora de problemas mucho más serios, como el agrietamiento ya sea paulatino o catastrófico de ductos tanto marinos como terrestres. Durante muchos años desafortunadamente, este tipo de fallas han sido la causa de grandes pérdidas. El estudio de estos fenómenos implica la conjunción de especialistas en tres áreas del conocimiento como: corrosión, metalurgia y mecánica de la fractura [1].

En la figura 1.5 se muestra una grieta transgranular generada en la matriz de acero, dependiendo de las condiciones de trabajo esta puede crecer y generar la falla de la tubería.

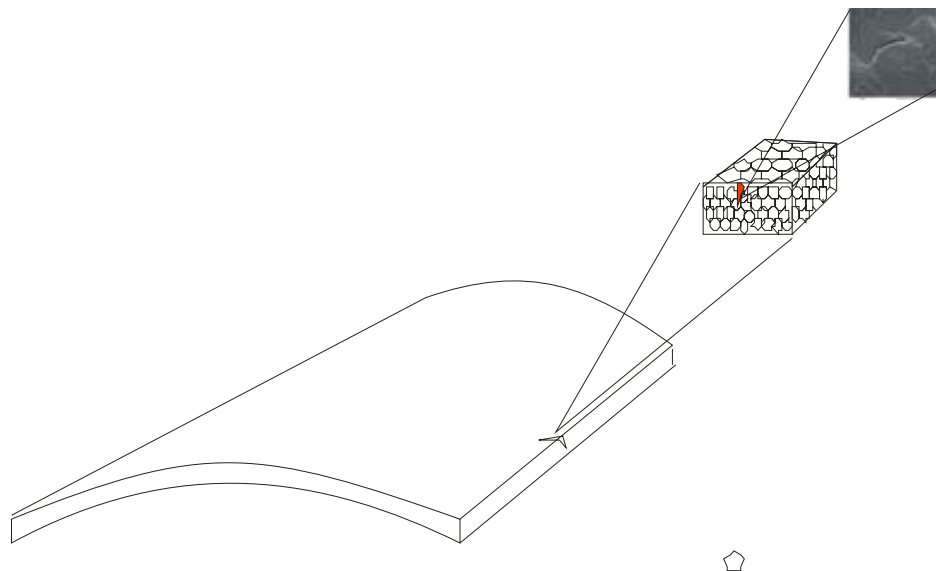


Figura 1.4. Grieta transgranular

1.4 HIDRÓGENO

El hidrógeno es un elemento ligero con una estructura atómica de un protón y un solo electrón y en estado natural es un gas molecular di-atómico, H_2 . En forma de gas molecular, la difusión es muy lenta para la mayoría de los metales. Si el metal es fundido, el hidrógeno molecular puede disolverse rápidamente [4].

La corrosión y los daños producidos por el hidrógeno son dos problemas presentes en la industria, los cuales causan tremendos daños al equipo, altera operaciones y pone en riesgo la seguridad e higiene.

Los costos directos e indirectos, debido a estos dos problemas van en ascenso. En la industria petrolera, problemas relacionados con la corrosión debido a los daños que ocasiona el hidrógeno son encontrados durante la producción de aceite y procesos de refinería. En operaciones petrolíferas, los aceros son expuestos a varios tipos de corrosión. Los tipos y los grados de corrosión dependen de las condiciones ambientales tales como la presencia de CO_2 y H_2S , así como diferentes químicos en los procesos de producción.

La corrosión es un proceso electroquímico que consta de dos o mas reacciones, las cuales generan hidrógeno como un subproducto en ambientes libres de oxígeno.

Algunos de estos átomos de hidrógeno son absorbidos por la superficie del metal y difunden a través del metal. La difusión de hidrógeno atómico se puede acumular en sitios específicos, como son dislocaciones o fronteras de grano. La presión aumenta en tales locaciones debido al gas producido causando la formación de ampollas. La difusión de átomos de hidrógeno puede migrar dentro del metal en áreas estrechas causando pérdidas de ductilidad en el metal. Estas interacciones del hidrógeno en el metal conducen a varios tipos de fallas como es el agrietamiento provocado por el hidrógeno [5], esto se muestra en la figura 1.5.

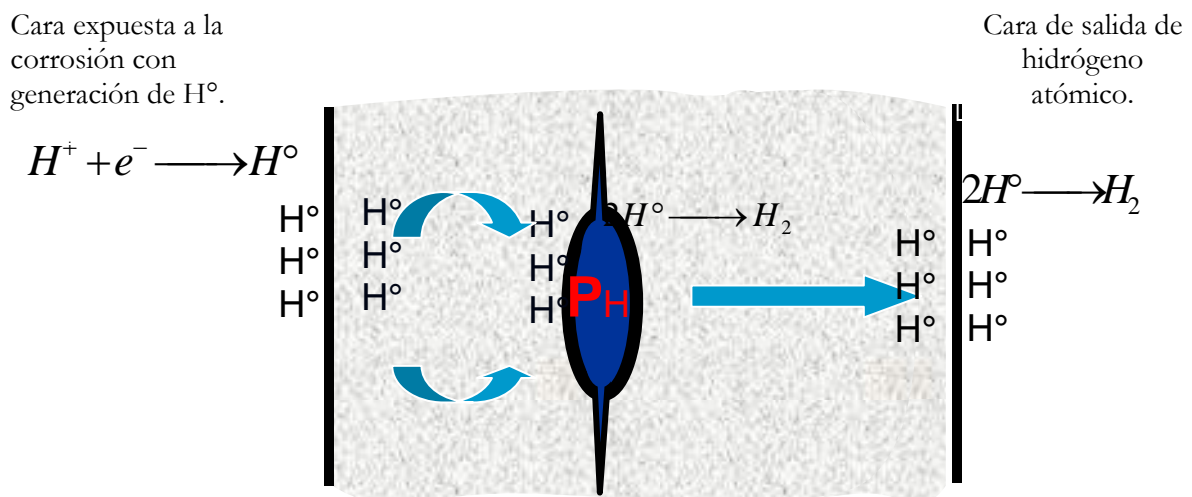


Figura 1.5. se muestra los fenómenos asociados con la generación de hidrógeno atómico como subproducto de reacciones de corrosión en la superficie de los metales. La adsorción, absorción y migración del hidrógeno atómico en el interior del metal.

Los átomos de hidrogeno producidos como resultado de la corrosión en el interior de la pared se difunden a través de la misma y son atrapados en sitios heterogéneos del acero. Para que el acero sea ampolle depende de la concentración crítica acumulada del hidrógeno en las imperfecciones de la microestructura tales como dislocaciones, cavidades, inclusiones e imperfecciones en la microestructura del acero.

1.4.1 TÉCNICAS DE PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO

Tres técnicas están disponibles para la detección y prevención de corrosión de daños causados por hidrógeno. Las mediciones de permeación de hidrógeno permiten la cuantificación de la concentración de difusión de átomos de hidrógeno en un metal.

Las técnicas disponibles para la medición de permeación de hidrógeno son las siguientes:

- Prueba de presión
- Prueba de vacío
- Prueba electroquímica

Prueba de presión.- Las pruebas de presión están disponibles en dos tipos; intrusivo y no intrusivo. El tipo de prueba más común es el intrusivo, el cual es también llamado de dedo, que consiste en un tubo de acero sellado en un extremo y en el otro extremo una válvula. El tubo tiene un indicador de presión en uno de los extremos usado para medir los incrementos de presión dentro del interior de la cavidad debido a la acumulación de hidrógeno.

La superficie exterior del tubo de acero es cubierta para proporcionar una superficie estable para los medios de prueba.

Prueba de vacío.- Las pruebas de vacío son similares a las pruebas de presión, las cuales usan hidrógeno molecular producido en el sistema como un parámetro de monitoreo.

Las pruebas de vacío están disponibles en dos tipos: intrusivo y no intrusivo.

Sin embargo, en operación, una vez instalada, el vacío es establecido en la cavidad usando un brazo para sostener la bomba de vacío. El hidrógeno atómico difundirá a través de la pared del vaso generando hidrógeno molecular dentro de la cavidad similar a la operación de la prueba de presión, posteriormente el vacío tiene que ser re-establecido una vez que el límite de presión sea alcanzado.

Las pruebas de vacío de hidrógeno, las cuales proporcionan datos precisos son discutidas en la literatura, sin embargo estas pruebas son más utilizadas en laboratorios y no en aplicaciones de campo debido al requerimiento de un potencióstato y el uso de un hardware.

Prueba electroquímica

Las pruebas electroquímicas son de tipo intrusivo. El material es colocado entre dos cámaras con un volumen sellado. Este volumen sellado contiene un electrolito, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. La prueba es de la forma desarrollada por Devanathan y Stachurski [6].

1.4.2 AMPOLLAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO

Se ve frecuentemente en aleaciones de baja resistencia así como en metales que han sido expuestos a las condiciones de cargado por hidrógeno. Por ejemplo el almacenamiento y conservación de ácidos o la corrosión en ambientes que contienen sulfuro de hidrógeno.

Durante la evolución del proceso, el hidrógeno es absorbido por el metal e inicia la difusión hacia el interior de éste, donde el hidrógeno puede precipitar en forma molecular en vacíos internos, laminaciones, o interfaces de inclusión/matriz, y esto puede aumentar la presión, lo suficiente para producir grietas internas. Si esta grieta solamente existe debajo de la superficie, la presión del gas hidrógeno interno en las grietas puede ser tan fuerte como para hinchar la capa exterior del metal; de tal manera que en la superficie del metal aparece una ampolla (blister).

El ampollamiento inducido por hidrógeno también ocurre sobre las placas de acero usadas como cátodos en la electrolisis industrial. Los gasoductos que transportan gas amargo pueden desarrollar agrietamiento inducido por hidrógeno en la pared de tubo. Las grietas inducidas por hidrógeno en aceros de los gasoductos se asocian siempre a ciertas características metalúrgicas, tales como inclusiones, partículas grandes de precipitados, y a las bandas de martensita. La presencia de bandas de martensita en el acero de los gasoductos aumenta la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno [7].

1.4.3 FALLAS ASOCIADAS A LA PRESENCIA DEL HIDRÓGENO

Entre los principales factores responsables de fallas inducidas por el medio, destaca la presencia de H_2S , el cual promueve el desarrollo de fisuras y grietas en un determinado tiempo a través de la fragilización por hidrógeno (HI). Dos de los principales mecanismos de la degradación del acero han sido identificados en la presencia de medios de sulfuro de hidrógeno, (a) el agrietamiento es inducido por hidrógeno (HI) en la ausencia de un esfuerzo aplicado, (b) agrietamiento bajo esfuerzo por sulfuros (SSC) cuando la parte afectada esta bajo un estado de esfuerzo localizado. La mayoría de las fallas SSC están relacionadas directamente a la generación y penetración de hidrógeno en regiones internamente esforzadas tales como intensificadores de esfuerzos y grietas incipientes.

La generación de hidrógeno naciente es un subproducto de la reacción de corrosión por la cual una película de sulfuro se forma en la superficie del acero al estar expuesto en medios húmedos de sulfuro de hidrógeno la susceptibilidad relativa al HI es directamente influenciada por la microestructura del acero y el medio ambiente. En particular, la resistencia inherente al SSC parece ser fuertemente afectada por variables metalúrgicas responsables de la presencia de inclusiones de sulfuro, carburos, fases metaestables y bandas de segregación. Por consiguiente, la producción de aceros HSLA de alto rendimiento para ductos ha sido enfocada para minimizar los efectos nocivos por impurezas. Como resultado relaciones óptimas de S/Ca han sido encontradas como prevención de aglomeración de óxidos e inclusiones alargadas de MnS, las cuales favorecen el HI. Más aun, la combinación óptima de Nb con una laminación controlada, o enfriamiento acelerado mejora en gran medida el endurecimiento del acero que promueve un refinamiento de grano. En los aceros expuestos en medios ambientes acuosos con H_2S que producen hidrógeno atómico sobre la superficie debido a la reacción de corrosión de H_2S .

Cuando los átomos de hidrógeno penetran en el interior del acero y precipitan en la interfase matriz-inclusión es señal de una fractura que podría ocurrir con un esfuerzo bajo. Las aleaciones de acero son comúnmente usadas en contenedores a presión o que transportan aceites en tuberías.

La fractura por hidrógeno se relaciona particularmente con la composición de acero prácticamente la desoxidación y la historia del proceso de cómo estos parámetros afectan a inclusiones no metálicas (tipo, tamaño, morfología) y la habilidad de cómo se acomoda el hidrógeno.

CAPITULO II.-
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En el presente trabajo se estudio una serie de tuberías de aceros microaleados APIX-52 que son utilizadas para la transmisión de gas o productos del petróleo, para la realización de este trabajo se extrajeron muestras de diferentes tubos de aceros APIX-52 cuya composición se muestra en el capítulo de resultados y discusión. Fueron sometidas al ensayo de tensión y al estudio de permeabilidad de hidrógeno bajo la Norma G-148 [8], así como también a un análisis metalográfico.

Preparación de muestras.

Se maquinaron probetas de los siguientes aceros: X-52A, X-52B y X52C. Estas fueron deformadas plásticamente 2.5%, 5 % y 10%. Estas probetas deformadas son posteriormente observadas en busca de las bandas de deslizamiento en el MEB (Microscopio Electrónico de Barrido).

Ensayo de tensión

El ensayo de tensión proporciona información sobre el esfuerzo y ductilidad del material bajo esfuerzo de tensión uniaxial. La Norma ASTM-E8 se usa para pruebas estándares de tensión de materiales metálicos, ésta especifica los métodos para determinar el punto de fluencia, elongación y reducción de área [9]. En la figura 2.1 se muestra el esquema de las probetas utilizadas, este corresponde al tipo “sub-size” (-----) indicado en la norma mencionada.

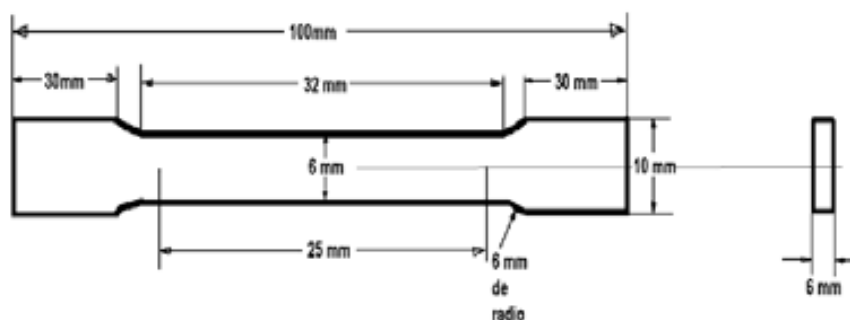


Figura 2.1. Probeta “sub-size” para pruebas de tensión.

Probetas para la prueba de permeabilidad de hidrogeno.

De acuerdo a la Norma ASTM G-148 las probetas deben tener espesores menores a 1 mm. La forma de la probeta (Figura 2.1) fue diseñada para ser deformada (2, 5 y 10% de deformación) de manera controlada en la maquina de ensayos universales Instron 4206. Las dimensiones se indican en la figura 2.2.

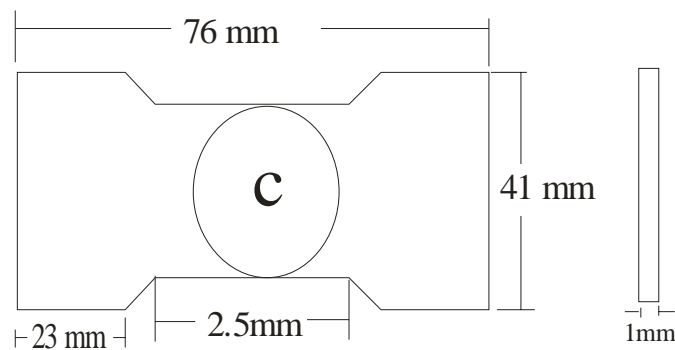


Figura 2.2. Medidas específicas de cada una de las partes que componen la probeta.

El espesor en la región C debe ser menor a 1mm y caras paralelas.

La prueba de permeabilidad se realizó a temperatura ambiente.

Las probetas utilizadas para esta prueba son del tipo indicado en la figura anterior. La medición de las probetas antes de ser deformadas se tomaron con un calibrador desde la base del cuello de la zona de deformación, como se muestra en la Figura. 2.3.

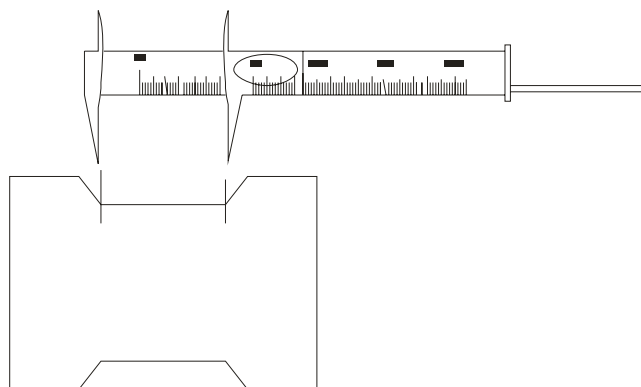


Figura 2.3. Medición con el calibrador de la zona de deformación.

Las mediciones del espesor se hicieron con un micrómetro en la parte central de la probeta (región C) haciendo 9 mediciones y sacando un promedio de todas las mediciones tomadas.

Una vez registradas las medidas de la longitud y el espesor se procede a colocarla en la máquina para deformarla a 2.5, 5 y 10 % de deformación.

La máquina de tensión fue calibrada para su buen funcionamiento y operación.

Se tomó una serie de fotografías a las muestras a partir de una marca distintiva para hacer comparaciones con la microestructura antes y después de la deformación y anotar las observaciones respectivas. Con los resultados obtenidos de las pruebas de tensión se hizo una tabla de resultados de cada probeta de acero.

Las muestras una vez deformadas con el porcentaje indicado, se sometieron a la prueba de permeabilidad para poder determinar el efecto de la deformación plástica en la difusión del hidrógeno, de acuerdo a la norma ASTM G-148.

2.1 DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Los resultados obtenidos de los ensayos de tensión para las evaluaciones de las deformaciones plásticas de los aceros API X-52 se obtuvieron calculando el porcentaje de elongación a partir de la siguiente relación:

Donde:

%E = Porcentaje de elongación

$\Delta l =$

$l_0 =$ longitud inicial

$l_f =$ longitud final

Para obtener las longitudes finales la metodología fue la siguiente:

La ecuación del porcentaje de deformación es:

$$\%E = \Delta l / l_0$$

Por ejemplo, para deformar un acero APIX-52 a un 10% a partir de su longitud inicial de 34mm.

Datos	Ecuaciones	Sustitución
Despeje		
E = 10%.	$\%E = \Delta l / l_0$	$(10 / 100) = \Delta l / 34$
$l_0 = 34 \text{ mm.}$	$\Delta l = l_f - l_0$	$l_f = l_0 + \Delta l$
		$(0.1)(34) = \Delta l$
		$l_f = 34 + 3.4 = 37.4$

El desplazamiento tiene que ser de **3.4 mm** para llegar a la deformación plástica del 10%.

2.2 METALOGRAFÍA

La preparación metalográfica consiste en distintas operaciones como corte, montaje, desbaste, pulido grueso, fino y ataque químico de las muestras, esto se hace con el propósito de obtener una superficie que permita la observación. Se prepararon 12 probetas de los diferentes aceros microaleados, cada grupo de acero consta de 4 probetas de acero APIX-52 [10].

2.2.1 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

Las probetas por lo general vienen del proceso de maquinado, por lo que fue necesario desbastarla con lija de esmeril, como parte preventiva de quitar de la superficie las rayas marcadas y producidas durante el corte del maquinado, esto se muestra en la figura 2.4



Figura 2.4. Acabado superficial de las probetas que vienen del proceso de maquinado, se muestra el acabado inicial hasta pulido a espejo.

Para la preparación de las probetas, estas se fueron desbastando desde papel abrasivo grado 80 hasta grado 600 con el objetivo de ir desvaneciendo las rayas marcadas por una lija anterior y producir una superficie con una textura mas fina. Para la observación de las microestructuras se pulieron con alumina de 1 y 0.3 μm . Se limpiaron con ultrasonido en alcohol puro para quitar todo tipo de residuos de la alumina.

Al estar limpia y seca la superficie se hizo un pre- ataque con Nital 1 (solución de 1% de HNO_3 en alcohol etílico puro) con la intención de revelar la microestructura. De nuevo se pulieron a espejo para quitar el ataque. Al remover el ataque anterior, se hizo una limpieza general de las probetas desde lavarla con suficiente agua, y una limpieza por ultrasonido de alrededor de 10 minutos, para posteriormente lavarla con alcohol 99.8% puro y secarla con suficiente aire caliente para no tener problemas de secado.

Las probetas al estar completamente limpias de residuos de alumina y secas, se procedió nuevamente a atacarlas con Nital al 1%. El ataque químico se efectuó de la siguiente forma,

se busco siempre la parte central de las probetas, se agregó en las superficies de las probetas unas gotas de Nital al 1% de tal manera que se cubrirá toda la superficie y se cuentan de 4 a 6 segundos hasta que el ataque fue uniforme en la superficie de la probeta (este se notaba por el opacamiento de la superficie). El siguiente paso fue lavarla con suficiente agua para quitarle los restos de Nital al 1% , lavarla con alcohol y secarla con aire caliente.

2.3 MICROSCOPIA

A continuación se hace una descripción del Microscopio Óptico (MO) y el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

2.3.1 MICROSCOPIO OPTICO (M0).

La observación del material preparado se llevo a cabo con un microscopio óptico OLYMPUS-PMG3 con exposímetro automático equipado con lentes polarizados y pantalla graduada integrada con equipo fotográfico para película de 35 mm.

2.3.2 MICROCÓPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).

El MEB emplea un haz de electrones que es dirigido a la muestra que esta siendo analizada. Algunas partes que integran el MEB son el cañón de electrones, lentes condensadores, lente objetivo y el sistema de vacío [11].

El MEB es usado para estudiar la superficie de mayor interés como; la matriz del material, la precipitación, tamaño de grano, frontera de grano, etc. Se realizaron microanálisis en diferentes zonas del material con un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6400 con una fuente de poder de hasta 35 KV), se trabajo con una diferencia de potencial de 20KV. Este equipo cuenta con un sistema de análisis por espectroscopia de energía de rayos X dispersos (EDX, por sus siglas en inglés) Inca de la marca Oxford, la cual permite realizar microanálisis sobre las zonas de mayor interés, el equipo utilizado se muestra en la figura 2.5.



Figura 2.5. Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-6400.

2.4 MICROFOTOGRAFÍAS EN EL MEB.

Se realizó un barrido en la superficie de las probetas para observar la microestructura , se hizo una marca distintiva en la parte central de la probeta como lo muestra la Figura. 2.6. Durante la sesión de fotografías en el MEB, se busco la marca distintiva* y se selecciono un área de interés que estuviera cerca de la misma marca, y se tomaron de 10 a 15 fotografías. Estas primeras fotografías sirvieron para hacer comparaciones de la microestructura en condición de llegada, deformadas y en muestras permeadas.

*Nota: la marca distintiva consiste de una raya en el centro de la probeta y sirve para tener un punto de referencia de donde estamos realizando el estudio.

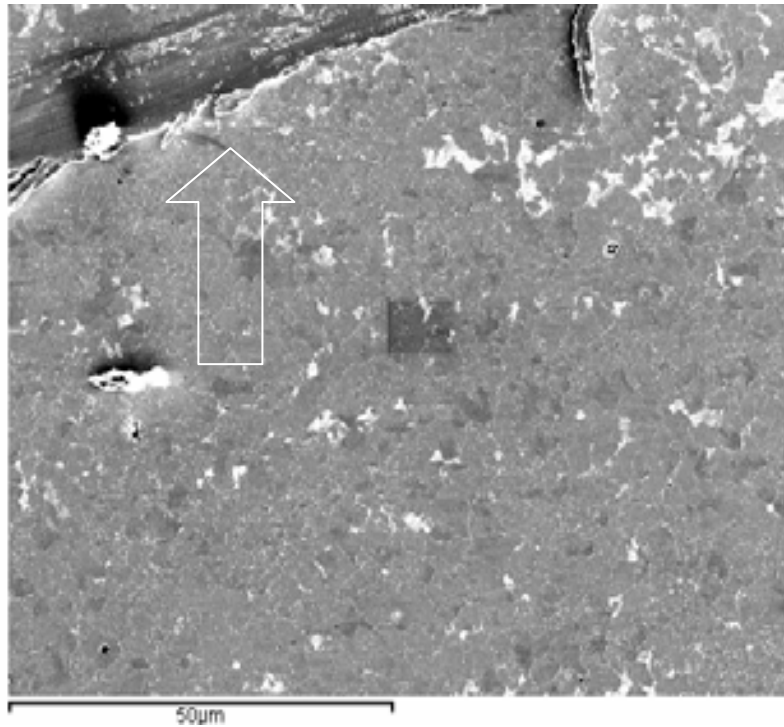


Figura 2.6. Marca distintiva de una probeta API X52C.

2.5 NORMA ASTM G148

Con base en la norma ASTM G148 – 97 (2003) se realizaron las pruebas de permeabilidad de hidrogeno con el objetivo de medir la difusividad del hidrógeno en la microestructura, basado en el flujo de hidrogeno en estado estable, esta es una técnica electroquímica desarrollada por Devanathan y Stachurski. [8]

2.5.1 TERMINOLOGIA

Carga; método de introducción de hidrógeno atómico dentro del metal por carga galvanoestática (corriente de carga constante), por carga potencioestática (potencia de electrodo constante), corrosión libre o exposición gaseosa.

Celda de carga: Compartimiento en el cual los átomos de hidrógeno son generados sobre la superficie de la muestra. Esto incluye ambas cargas, gaseosa y acuosa.

Caída de corriente: Disminución de la corriente de oxidación de átomos de hidrógeno debido al decremento en la corriente de carga.

Segunda ley de Fick: Ecuación diferencial de segundo orden que describe la concentración en la muestra como una función de la posición y tiempo. La ecuación es de la forma:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} [C(x,t)]$$

para el caso de la difusión confinada en una dimensión donde la difusividad depende de la concentración.

Flujo de hidrógeno: La cantidad de hidrógeno que pasa a través de la muestra de metal por unidad de área como una función del tiempo.

Salida de hidrógeno: La concentración absorbida de hidrógeno dentro del metal por ejemplo (g/cm^3 o mol/cm^3).

Atrapamiento irreversible: Sitio microestructural en el cual un átomo de hidrógeno tiene un tiempo de residencia infinito comparado con la escala de tiempo para la prueba de permeación a una temperatura relevante, como el resultado de una energía la cual es relativamente alta para la energía de emigración por difusión.

Atrapamiento reversible: Sitio microestructural en el cual un átomo de hidrógeno tiene un tiempo de residencia, el cual es mayor para el sitio de atrapamiento, pero es más corto en relación con el tiempo para alcanzar una permeación de estado estable, como un resultado de una baja energía.

Movilidad de átomos de hidrógeno: Átomos de hidrógeno asociados con sitios dentro de las celdas unitarias.

Celda de oxidación: Compartimiento en el cual los átomos de hidrógeno que salen de la muestra del metal son oxidados.

Corriente de permeación: Corriente medida en la celda de oxidación asociada con la oxidación de los átomos de hidrógeno.

Transiente de permeación: El incremento de la corriente de permeación desde el comienzo de carga en estado estable, o modificación de condiciones de carga (índice trasciente). El decremento de la corriente de permeación con el resultado en el tiempo de un decremento en

la corriente de carga (transiente de decaimiento). Dentro del medio de prueba en la celda de carga la cual cambia absorción de hidrógeno por la combinación de átomos de hidrógeno absorbidos dentro de la superficie del metal.

2.5.2 Simbología

A = Área de exposición de la muestra en la celda de oxidación.

C(x,t) = Concentración del hidrógeno atrapado como una función de posición y tiempo (mol/cm³).

C_o = Concentración de hidrógeno atómico en la superficie del lado de cargado de la muestra (mol/cm³).

D_{eff} = Difusión efectiva de hidrógeno atómico toma en cuenta la presencia de trampas reversibles e irreversibles (cm²/s).

D₁ = Coeficiente de difusión de hidrogeno atómico en la red (cm²/s).

F = Constante de Faraday (9.6485E 4 coulombs/mol).

I_(t) = Corriente de permeación de hidrógeno atómico dependiente del tiempo.

I_{ss} = Corriente de permeación de hidrógeno atómico estable.

J(t) = Flujo de permeación de hidrógeno atómico dependiente del tiempo como medio de oxidación del lado de la muestra (mol/s. cm²).

J(t)/ J_{ss} = Flujo normalizado de hidrógeno atómico.

L = Espesor de la muestra.

t = Tiempo transcurrido desde el comienzo de la carga de hidrógeno.

t_b = tiempo transcurrido de la medición extrapolando la línea del transiente de corriente ascendente para $J(t)/J_{ss} = 0.63$

t_{lag} = tiempo para un valor dado de $J(t)/J_{ss} = 0.63$.

x = distancia desde la superficie de la muestra en dirección al espesor (cm²).

τ = tiempo normalizado.

Ecuaciones utilizadas en la Norma ASTM G-148

$$J_{ss} = \frac{J_{ss} A}{F} = \frac{D_l C_0}{L}$$

$$J_{ss} = \frac{D_{eff} C_0}{L}$$

$$D_{eff} = \frac{L}{6t_{lag}} = \frac{D_l}{6t_{lag}}$$

$$D_{eff} = \frac{L}{15.3t_b} = \frac{D_l}{15.3t_{lag}}$$

$$J_{(t)} = \frac{I_{(t)}}{F}$$

$$\frac{J_{(t)}}{J_{ss}} = 1 + 2 \sum_1^{\infty} -1^n \exp(-n^2 \pi \tau)$$

Donde $\tau = D_{eff} t / L^2$

2.6 CELDA ELECTROQUÍMICA.

La celda electroquímica se emplea para determinar las propiedades fundamentales de los materiales en términos de la difusión de hidrógeno y los efectos producidos. La información obtenida a partir de las pruebas de permeabilidad se pudieran emplear para combinarlas con otras pruebas que relacionen el agrietamiento por hidrógeno o fractura por hidrógeno para niveles críticos de flujo de hidrógeno.

2.6.1 APARATO.

Para la realización de la prueba de permeabilidad de hidrógeno se requirió de una doble celda electroquímica que consiste de 2 celdas separadas por la membrana metálica (probeta); llamadas de oxidación y de cargado de hidrógeno. El esquema y el aparato empleados, se muestran en la figura 2.8.

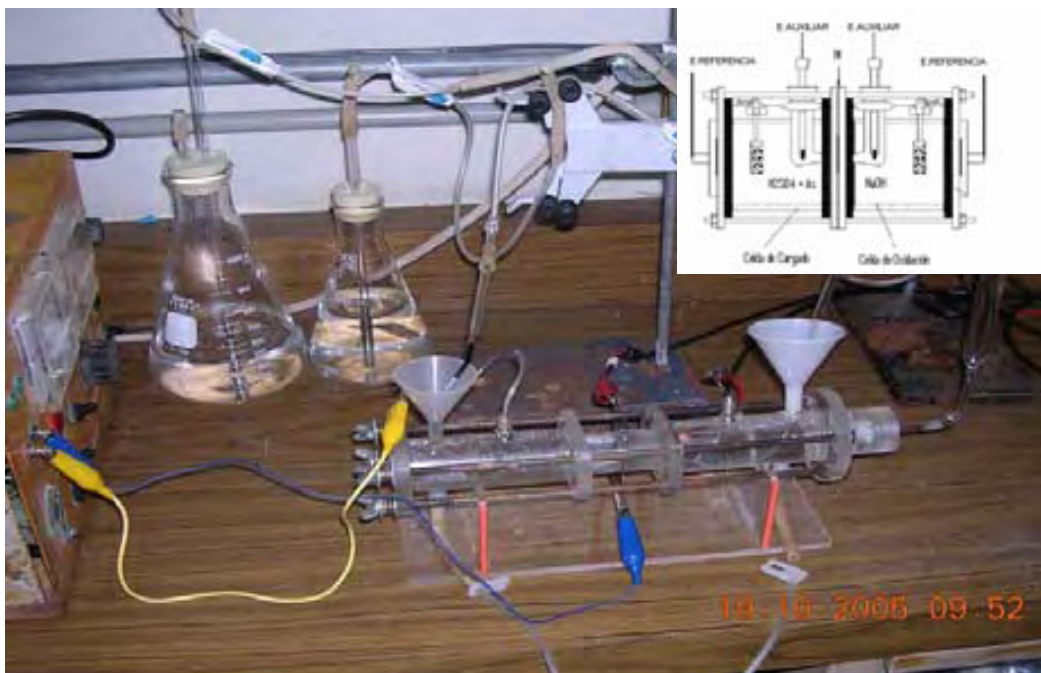


Figura 2.7 Celda utilizada en el laboratorio para la evaluación de la permeabilidad de hidrógeno en las probetas de acero APIX-52

El material utilizado para la elaboración de la celda debe ser material no metálico e inerte que no debe interferir con las pruebas experimentales. Las soluciones utilizadas son hidróxido de sodio 0.1M y ácido sulfúrico 0.1M, estas fueron deaireadas con un intenso burbujeo de gas argón para remover el oxígeno libre.

Los dos compartimientos de la celda deben de estar sellados apropiadamente. El O-ring (anillo sellador) debe ser de un material que minimice los posibles productos de degradación debido al sellado y contaminación de la solución. Las soluciones para la celda de oxidación y cargado deberán ser añadidas en la cámara y purgadas adecuadamente con gas inerte (Ar). El registro de la corriente de oxidación se hizo usando un potenciostato marca ACM con electrodo de referencia saturado de Calomel y un puente salino.

2.6.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Para la realización de la prueba de permeabilidad de hidrogeno, la probeta tendrá una preparación característica como es una superficie perfectamente uniforme, un espesor medido y una superficie desengrasada. En la figura 2.9 se muestra la probeta lista para ser sometida a la prueba de permeabilidad. La marca en el centro de la probeta ya fue realizada.

Después del proceso de desbaste, pulido y ataque químico se presentó una probeta en perfectas condiciones sin daño mecánico en su superficie.



Figura 2.8. Probeta pulida a espejo, desengrasada y lista para montarla en la celda electroquímica.

El espesor de la probeta en la región de interés fue lo más uniforme posible con una máxima variación menor a 5 %. Los espesores que se manejaron en todas las probetas fueron <1mm.

La limpieza de la probeta se realizo con un solvente químico no clorado (Alcohol, agua destilada, acetona) que removió las impurezas del pulido así como la degradación. Al estar perfectamente limpia y libre de daño mecánico del proceso de desbaste en la superficie se procedió a montar en la celda electroquímica.

2.6.3 PROCEDIMIENTO.

1. Para montar la probeta en la celda electroquímica, esta debe de asegurarse de estar perfectamente limpia en la superficie, medido el espesor y sin ningún daño superficial.
2. Las soluciones de H_2SO_4 y $NaOH$ son preparadas con reactivos grado analítico en concentraciones de 0.1M, el volumen de la solución debe ser suficiente para minimizar los cambios en la composición de la solución durante el curso del experimento.
4. Las soluciones son deaireadas con un intenso burbujeo de gas inerte (argón) antes de la adición en la celda esto se hace para remover rápidamente el oxígeno, al menos por 30 minutos
4. Se limpia la celda electroquímica y el electrodo de referencia se lava con agua destilada para evitar la contaminación y tener datos más fiables.
5. Se monta la probeta en la celda electroquímica, los 2 compartimientos deben de estar juntos y sellados apropiadamente, se ensambla y se conecta a los aparatos electrónicos.
6. La solución de $NaOH$ se adiciona primero en la celda de oxidación hasta que se establece una corriente constante debida a la pasivación de la superficie.
7. Para medir la permeación del hidrogeno, la corriente de oxidación total se monitorea contra el tiempo hasta registrar el flujo de estado estable.
8. Al lograr estado estable se carga el Ácido Sulfúrico en la celda de cargado.
9. Se monitorea nuevamente el incremento y cambio de la corriente de permeación.
10. Se registran los datos completos en la computadora.

**CAPITULO III.-
DISCUSIÓN Y RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación de los coeficientes de difusión de hidrógeno obtenidos bajo la Norma ASTM G-148 y las comparaciones de las microfotografías de los aceros API X52 en condición de llegada, deformada y permeadas.

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA.

La composición química debe mantenerse en límites establecidos por las normas internacionales y nacionales, de acuerdo al empleo de la tubería. Los elementos que se controlan son: C, S, Mn y P principalmente, en algunas normas también se restringe el contenido máximo de Cu. El contenido de microaleantes (Nb, V y Ti) también se limita a concentraciones específicas.

En la tabla 3.1 se muestran los resultados del análisis químico por espectroscopia de emisión de chispa.

Tabla 3.1. Composición química de los aceros.

Acero/grado	C	S	Mn	Cu	P	Si	Cr	Mo	V	Ni	Al	Co	Nb	Ti	Pb	Fe	Nb+V+Ti
X52-A	0.0789	0.0018	1.004	0.0183	0.020	0.241	0.0185	0.007	0.0524	0.0203	0.0461	0.0036	0.0422	0.0034	0.0052	Bal.	0.098
X52-B	0.075	0.003	0.823	0.126	0.013	0.334	0.033		0.031	0.043	0.021			0.014		Bal.	0.045
X52-C	0.06	0.002	1.05	0.25	0.013	0.3	0.02	0.008	0.05	0.02			0.05	0.02		Bal.	0.12

De acuerdo con la norma NRF-001-PEMEX 2000 (Tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos amargos. Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios. Subcomité Técnico de Normalización de PEMEX-Exploración y producción), los límites establecidos por esta norma para aceros de grados X52 a X60 se indican en la tabla 2.

Tabla 3.2. Contenidos máximos establecidos en la norma NRF-001-Pemex.

Elemento	% máximo
C	0.100
S	0.005
Mn	1.050
Cu	0.350
P	0.020
Microaleantes (Nb+V+Ti)	0.110

El reporte de composición química realizada por espectroscopia de emisión de chispa en los 3 aceros API X52 determino que se encuentran dentro de los límites máximos de elementos aleantes establecidos por la norma NRF-001-PEMEX y el resto de los elementos queda a

discreción del fabricante y normalmente se trata de un acuerdo entre proveedor y comprador, siempre y cuando cumpla con las propiedades que indica esta norma de referencia. Para aceros de mayor grado no existen especificaciones, que es el caso de los aceros X65 y mayores.

Para tubería de espesor de pared mayor de 19.05 mm (0.750"), el contenido de manganeso (Mn) puede incrementarse hasta 1.35% máximo. Sin embargo, por cada incremento en este elemento, se debe disminuir el contenido de azufre (S).

El carbono equivalente de los aceros debe ser de 0.32% máximo, de acuerdo con la formula

$$C_{eq}(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Cu + Ni}{15}$$

3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS.

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, las propiedades mecánicas dependen en gran medida de los microconstituyentes

En la tabla 3.2, se reportan los resultados de las pruebas mecánicas realizadas de acuerdo con la norma ASTM E8. También debe recordarse que la prueba de tensión debe ser realizada a espesor completo de la tubería y en nuestro caso la prueba fue realizada en muestras menores al estándar. La probeta utilizada fue maquinada con dimensiones reducidas, estipuladas en la norma ASTM E8.

Tabla 3.3. Propiedades mecánicas de los aceros.

Acero Grado	E, GPa	σ_y, MPa	σ_{max} MPa	Dureza RB
X52-A	108	323	421	82
X52-B	100	343	453	87
X52-C	115	382	470	91

Deformación previa de las probetas antes de la prueba de permeabilidad.

En las tablas 3.4 a 3.6 se muestran las dimensiones medidas antes y después de la deformación previa a la prueba de deformación de las diferentes probetas de acero. Las deformaciones propuestas son de 2.5, 5 y 10 % antes de la prueba de permeabilidad. Como existe un grado de recuperación elástica no fue posible obtener el valor exacto y en estas tablas se reportan los valores reales logrados, los cuales tienen un rango de error de menos del 5%.

Tabla 3.4. Acero API X52 A.

Probetas	%Def.Teórica	L_o inicial	l_f Teórica	l_R Real	%Def.Real	Espesor
1	0	31.2 mm	-----	-----	-----	0.8 mm
2	2.5	33.4 mm	34.23 mm	34.2 mm	2.39	0.98 mm
3	5	34.3 mm	36.01 mm	36 mm	4.95	0.65 mm
4	10	33.5 mm	36.8 mm	36.6 mm	9.3	0.85 mm

Tabla 3. 5. Acero API X52 B.

Probetas	%Def.Teórica	L_o inicial	l_f Teórica	l_R Real	%Def.Real	Espesor
1	0	32.2 mm	-----	-----	-----	0.8 mm
2	2.5	31.2 mm	31.98 mm	31.9 mm	2.25	0.929 mm
3	5	32.4 mm	34.02 mm	33.9 mm	4.6	0.996mm
4	10	33 mm	36.3 mm	36.2 mm	9.7	0.76mm

Tabla 3.6. Acero API X52 C.

Probeta	%Def.Teórica	L_o inicial	l_f Teórica	l_R Real	%Def.Real	Espesor
1	0	31.2 mm	-----	-----	-----	0.96 mm
2	2.5	31.4 mm	32.18 mm	32.15 mm	2.39	1.03 mm
3	5	30 mm	31.5 mm	31.41 mm	4.7	0.858 mm
4	10	31.4 mm	34.54 mm	34.5 mm	9.87	0.8 mm

3.3 MICROESTRUCTURA

Se procedió a efectuar la caracterización microestructural del acero X52 utilizando microscopía electrónica de barrido y análisis por EDX para las inclusiones presentes.

En las Figuras 3.1 a 3.3 se muestran los resultados de la caracterización de la microestructura de los tres aceros.

El acero X52A (Fig. 3.1) muestra la presencia de ferrita acicular con perlita segregada preferentemente en las fronteras de grano. Se observan precipitados finos en las fronteras de grano. Así mismo, se observan muy pocas inclusiones. Esta microestructura se produce por un enfriamiento rápido y un tratamiento posterior de revenido.

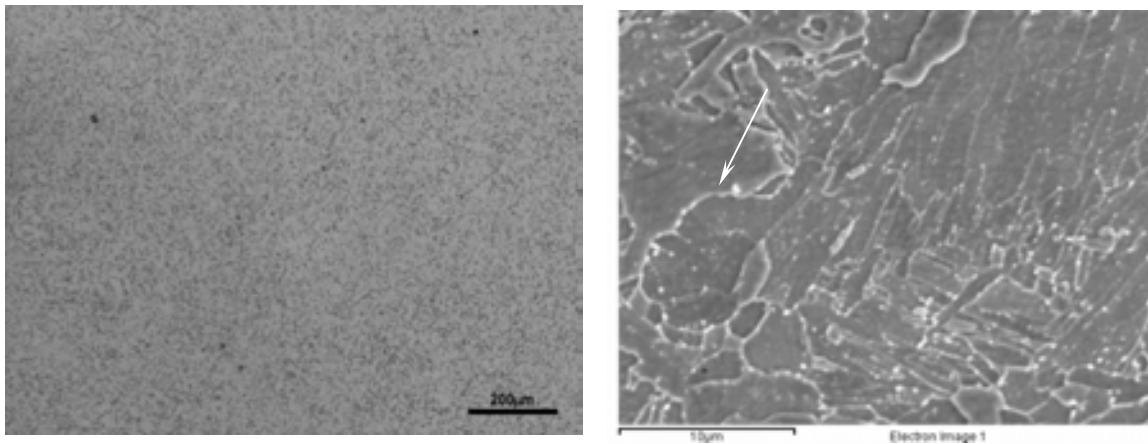


Figura 3.1. Microestructura del acero X52A. Microestructura tratada térmicamente.

El acero X52B (Fig. 3.2), muestra una microestructura de bandas de ferrita y perlita. El tamaño de grano ferrítico es heterogéneo, con zonas de grano fino mezclados con granos gruesos.

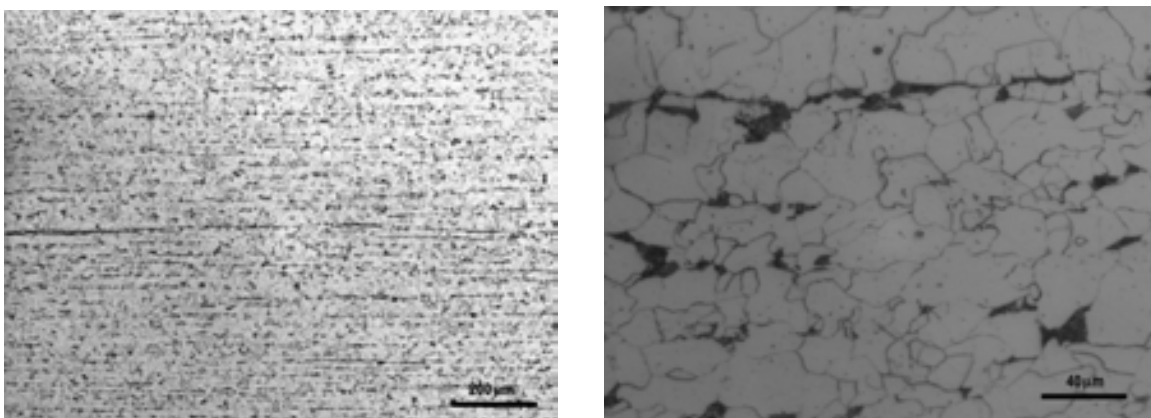


Figura 3.2 Microestructura del acero X52B. Microestructura en bandas de ferrita y perlita, con una banda de segregación central.

El acero X52C (Fig. 3.3.), esta compuesto principalmente por ferrita con algunas islas de perlita se observan muy pocas inclusiones. El tamaño de grano promedio es de aproximadamente 10 μm . Se alcanza a apreciar una ligera orientación preferencial con la dirección de laminación, así como la recristalización parcial en algunas regiones, que se caracterizan por la presencia de ferrita equiaxial.

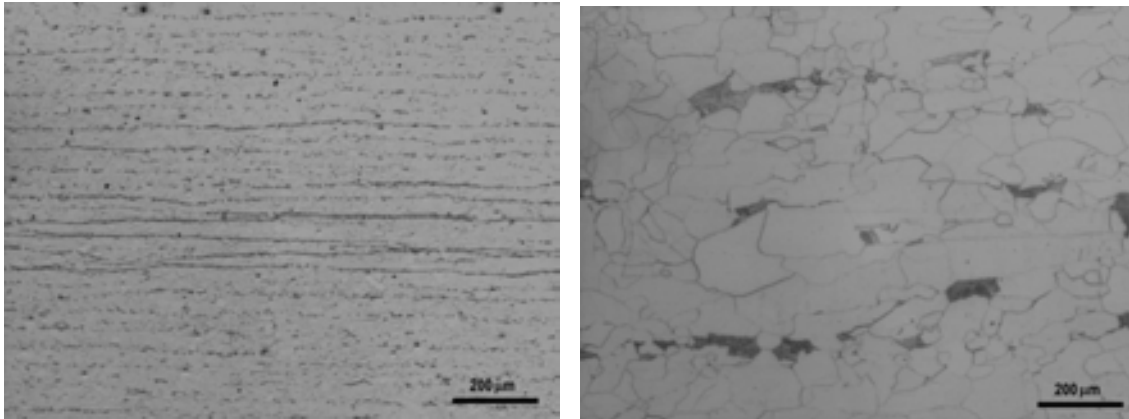
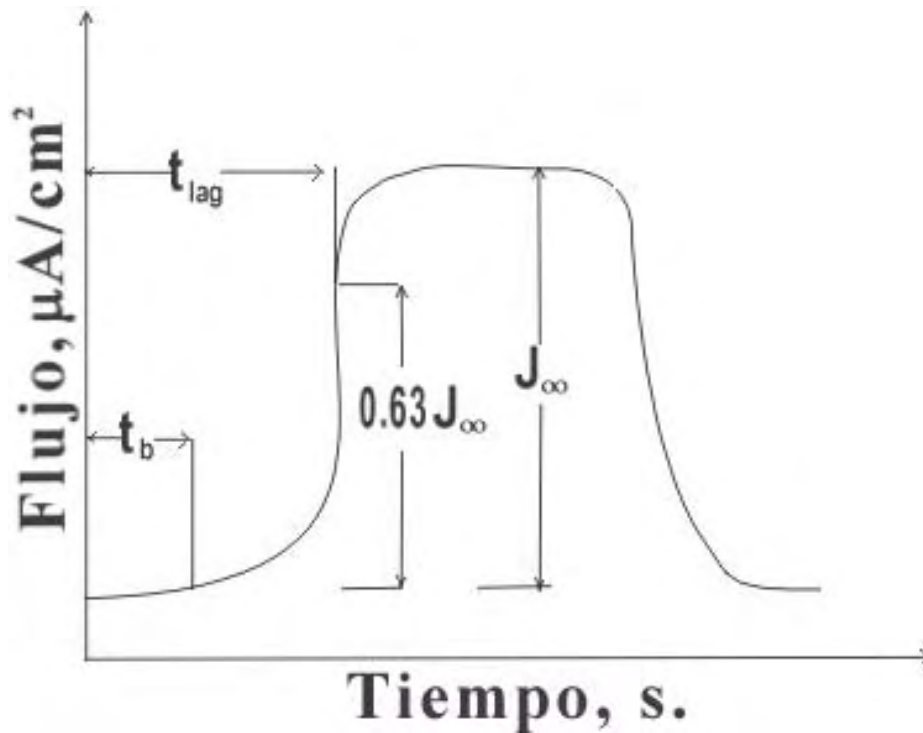


Figura 3.3. Microestructura del acero X52C. Microestructura de bandas de ferrita y perlita.

3.4 ANALISIS DE LAS GRAFICAS DE LAS PRUEBAS DE PERMEABILIDAD EN LOS ACEROS API X -52.

Siguiendo el procedimiento de la norma ASTM G148-97(2003), se realizó el análisis de las curvas experimentales de las pruebas de permeabilidad de los aceros API X-52 y se evaluarón los coeficientes efectivos de difusión de hidrogeno. En la figura 3.4 se muestra el esquema de una curva típica de una prueba de permeabilidad. Se grafica el flujo de permeación vs. el tiempo de prueba. En la parte inicial la prueba debe estabilizarse para asegurar que la corriente que se mida corresponde a la corriente generada por la oxidación del hidrogeno. Una vez alcanzado el equilibrio, da inicio propiamente la prueba de permeabilidad. t_b corresponde al tiempo de inicio de oxidación del hidrógeno en la cámara de oxidación y es el tiempo que tarda el hidrógeno en atravesar la membrana de acero una vez iniciado el cargado de hidrógeno en la celda correspondiente. t_{lag} corresponde al tiempo que tarda en alcanzarse el 63% de la corriente de estado estable (J_{∞})



Gráfica 3.1. Representación esquemática de la curva de la prueba de permeabilidad de hidrogeno.

Se debe observar la evolución con el tiempo de la densidad de corriente de oxidación, se observan claramente los dos transientes de cargado. Posteriormente se realiza el tratamiento de los datos para obtener los valores de los coeficientes de difusión efectivos de hidrógeno.

El análisis de las curvas experimentales de permeabilidad de los aceros API X52, fue realizado en los tres aceros con diferentes deformaciones plásticas para determinar los coeficientes de difusión de hidrógeno efectivos. El diseño de los experimentos permite evaluar el efecto de la deformación plástica en el coeficiente de difusión de hidrógeno efectivo.

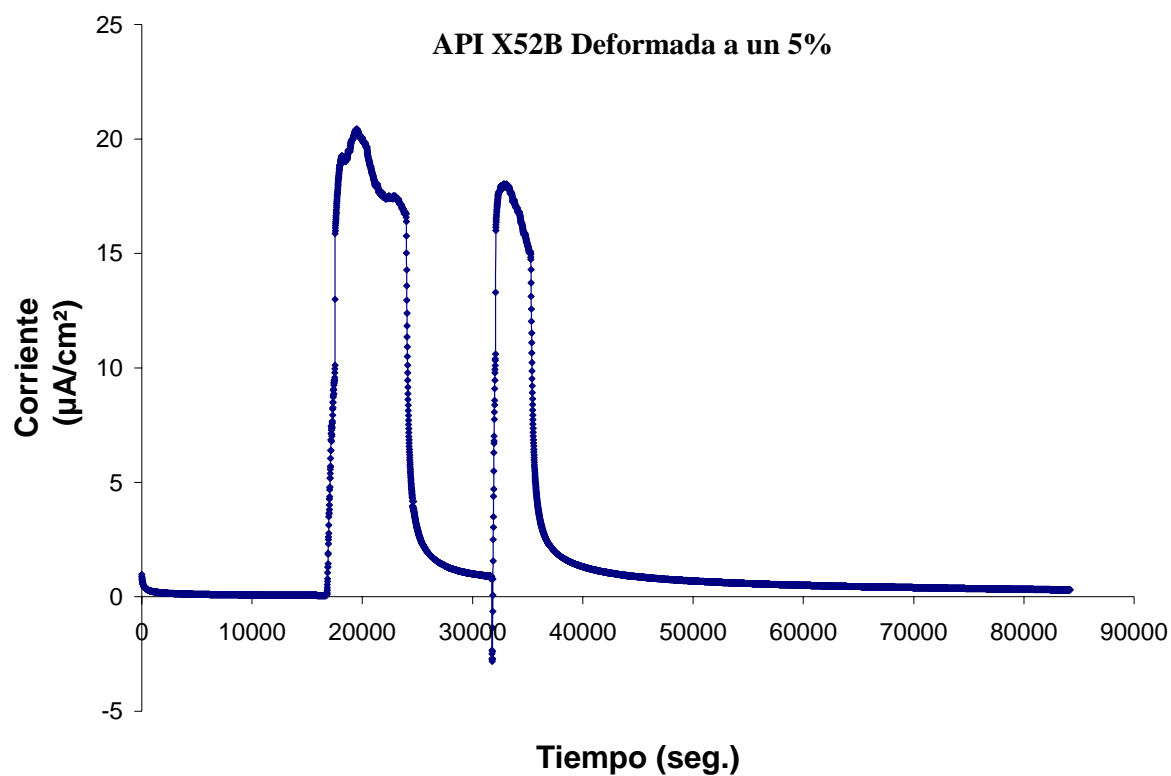
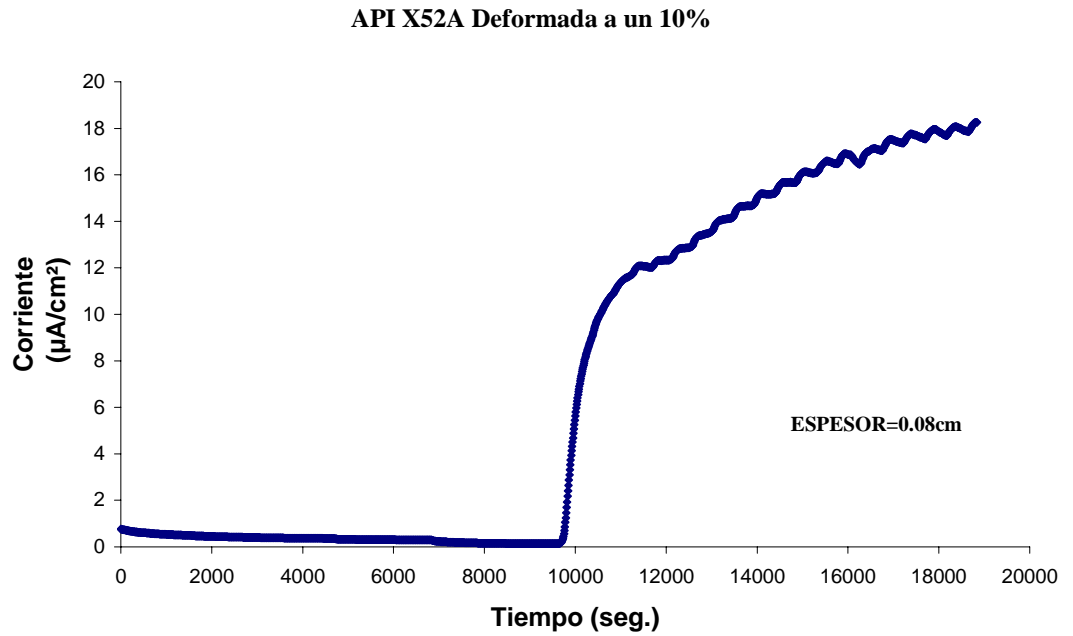


Gráfico 3.2. Se presenta la grafica experimental de un acero API X52B deformada a un 5%. Se observan los dos transientes tomados durante la misma prueba.

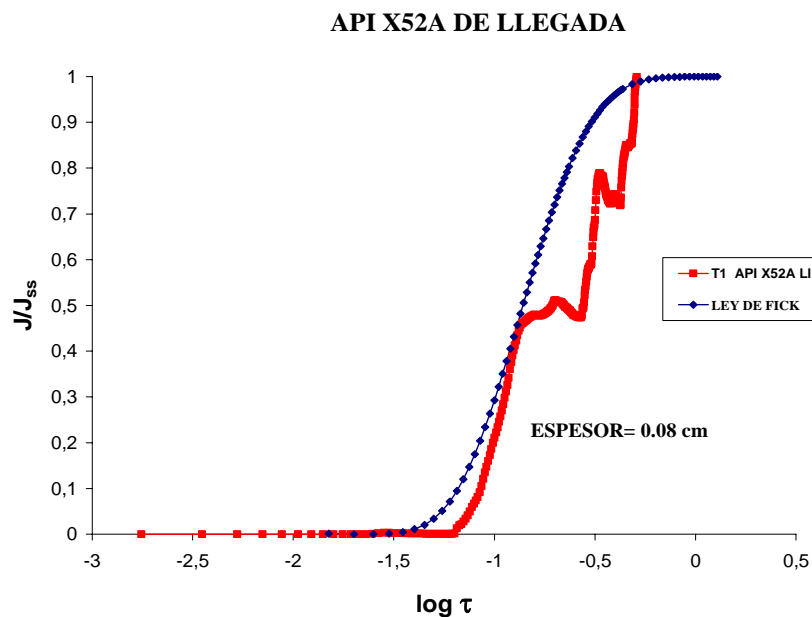
Cada transiente es evaluado de manera independiente. Debe realizarse la corrección a tiempo 0 (inicio del cargado catódico, y debe realizarse la normalización del flujo de acuerdo a J/J_{ss} y $a\tau$.

3.4.1 GRÁFICAS DE LAS PRUEBAS DE PERMEABILIDAD DE LOS ACEROS API X52A.

A continuación presentamos los gráficos de las curvas experimentales de permeabilidad de los aceros API X52A en condición de llegada, con sus diferentes grados de deformación plástica que nos permitirán evaluar el efecto de la deformación plástica en el coeficiente de difusión de hidrógeno.

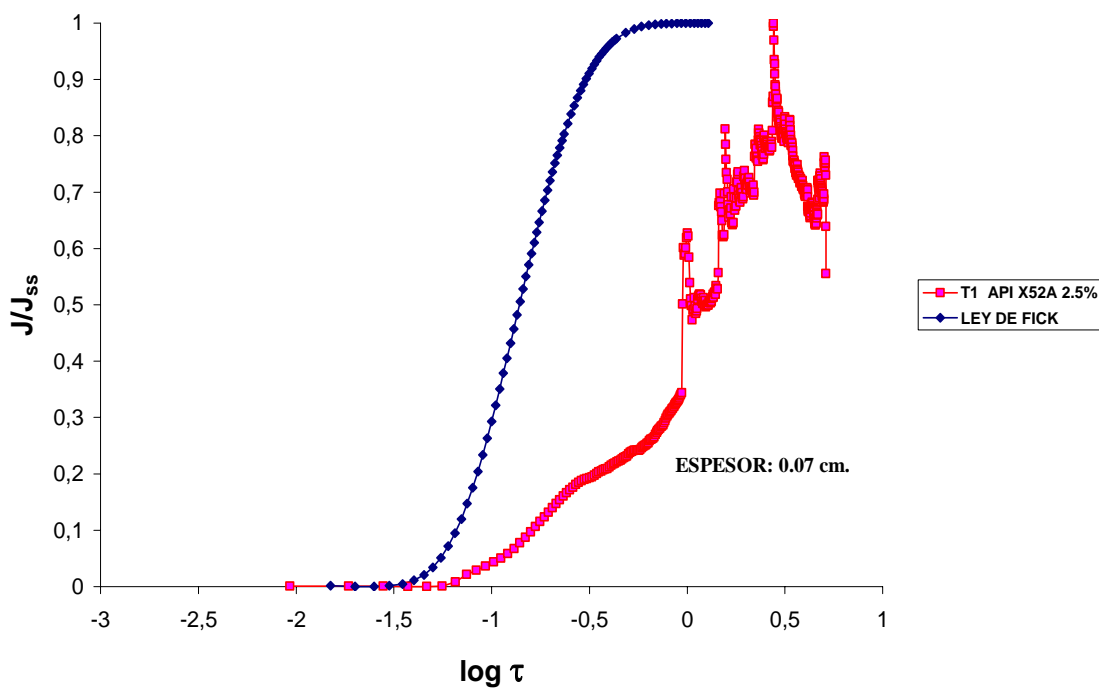


Gráfica 3.3. Grafica experimental monitoreada en la computadora de un acero X52A deformado a 10%.



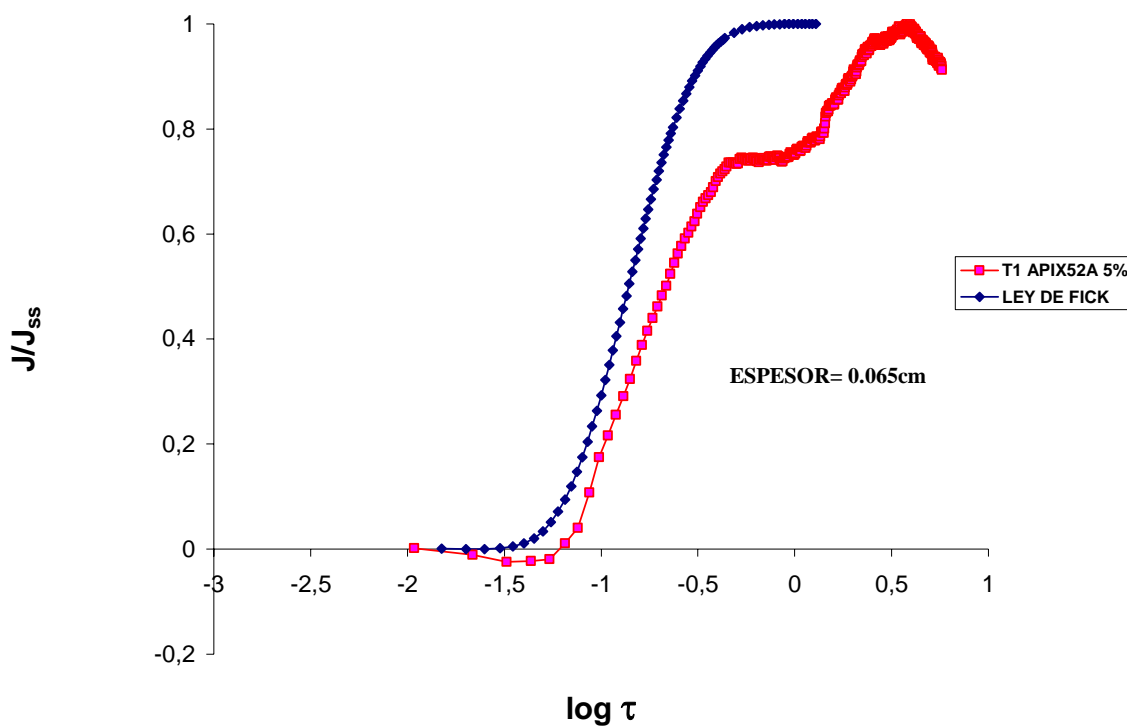
Gráfica 3.4. Se muestra la curva del primer transiente normalizado correspondiente al acero X52A de llegada (0% de deformación).

API X52 A Deformada a un 2.5%.



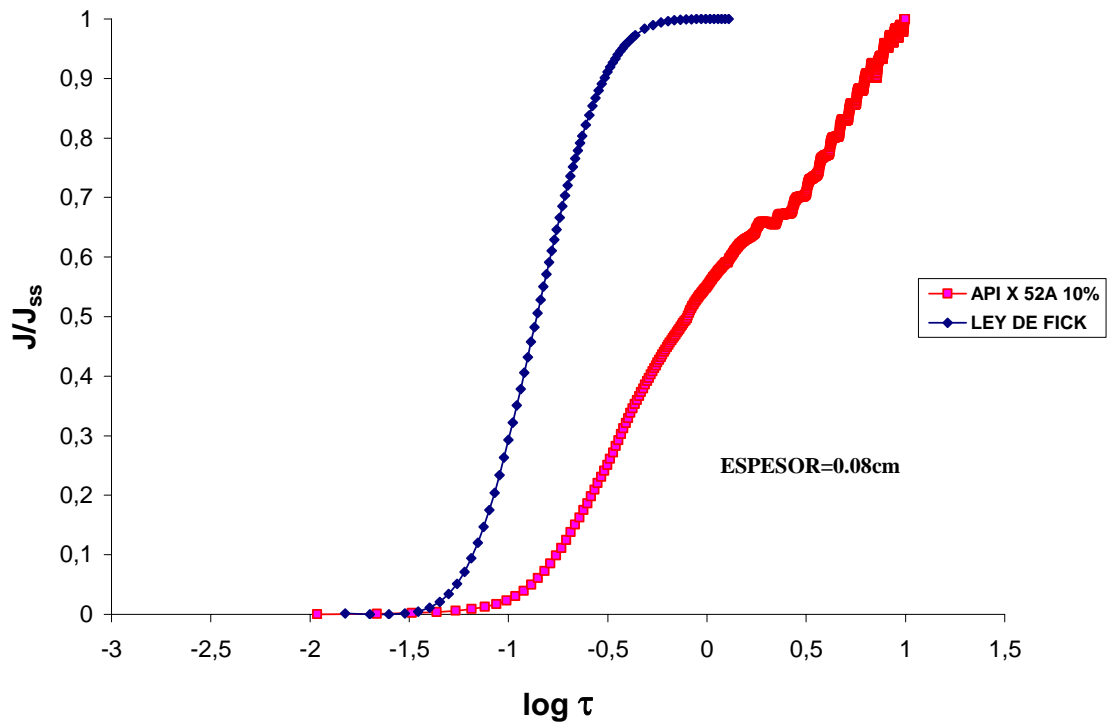
Gráfica 3.5. Primer transiente de permeabilidad de hidrógeno del acero X52A deformado 2.5%.

API X 52A Deformada un 5%



Gráfica 3.6. Gráfica experimental de un acero API X52A con deformación de un 5%.

API X52A Deformada a un 10%



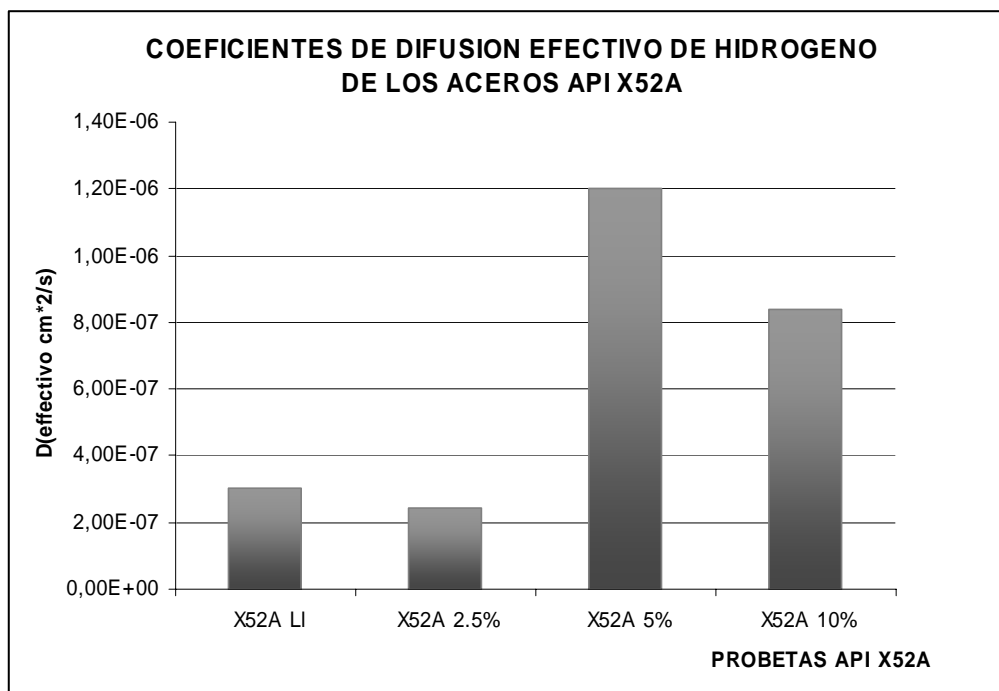
Gráfica 3.7 Grafica experimental de un acero API X52A con deformación de un 10%.

La tabla 3.6 muestra los resultados de los coeficientes de difusión efectivo de hidrogeno de los aceros API X52A obtenidos bajo el procedimiento de la norma G-148.

Tabla 3.7 Valor de los coeficientes de difusión efectivo de hidrogeno.

ACERO	ESPESOR cm.	CONDICION	TRASCIENTO	COEF. D_{efec} $cm^2/seg.$
API X52A	0.08	Llegada	1	3.047E-7
API X52A	0.07	deformado a 2.5%	1	2.45.E-7
API X52A	0.065	deformado a 5%	1	1.2E-6
API X52A	0.085	deformado a 10%	1	8.4E-7

En la gráfica 3.8 se muestra la comparación de los coeficientes de difusión efectivo de hidrógeno de los aceros API X52A en condición de llegada y sus diferentes grados de deformación.



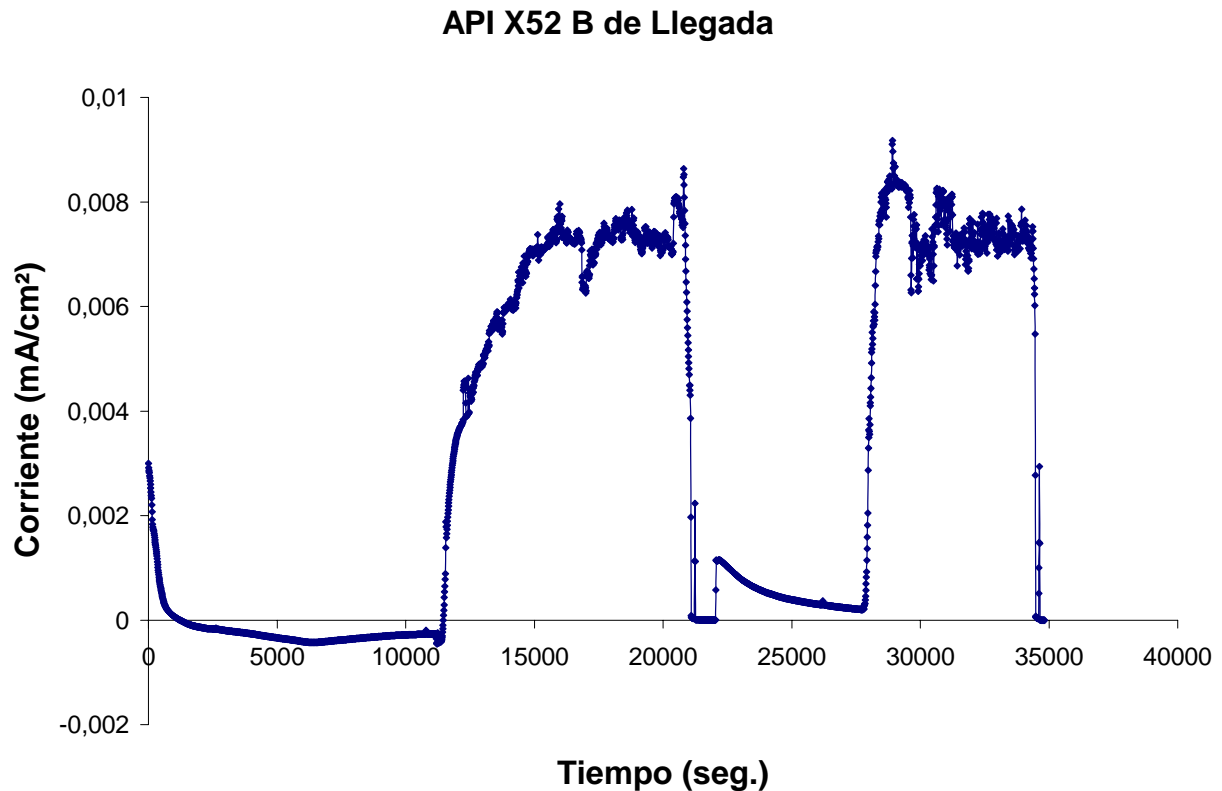
Gráfica 3.8. Comparación de los coeficientes de difusión efectivo de los aceros API X52A.

En esta parte de la investigación se analizó el acero API X52A en el que se evaluaron los coeficientes de difusión efectivos de hidrógeno.

Se observó que el acero X52 A al 2.5% de deformación presenta el menor coeficiente de difusión efectivo, debido a que la deformación fue mínima, probablemente se formaron muy pocas dislocaciones intersticiales las cuales dificultaron la difusión de hidrógeno en la probeta mientras que al aumentar la deformación al 5% hay un incremento en el coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno, esto es debido a que se genera más espacios intersticiales facilitando la transferencia de hidrógeno y por lo tanto aumenta el coeficiente, sin embargo en la probeta de acero API X52 A deformada al 10% hay un decremento en el coeficiente de difusión efectivo, esto es debido a que en la superficie la deformación no fue homogénea, por lo que no se llevó a cabo de forma satisfactoriamente la deformación.

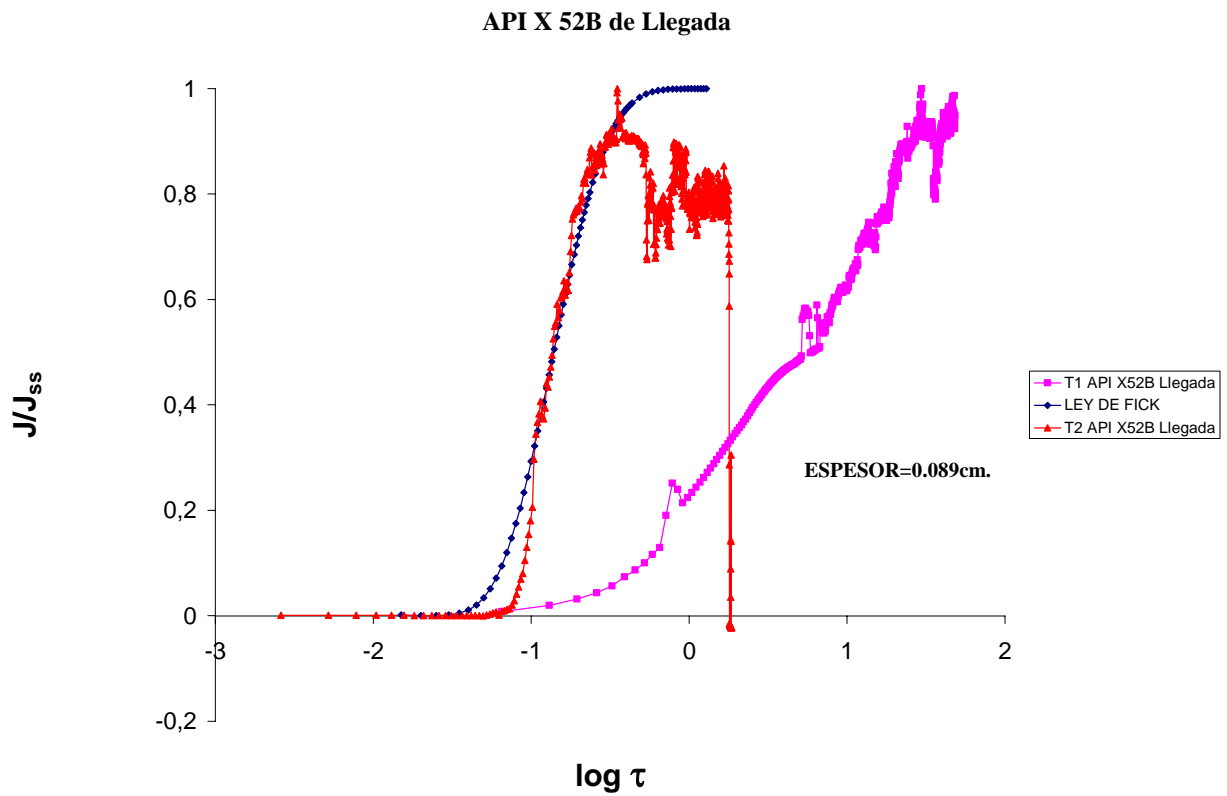
3.4.2 GRÁFICAS DE LAS PRUEBAS DE PERMEABILIDAD DE LOS ACEROS API X52B.

Presentamos los gráficos de las curvas experimentales de permeabilidad de los aceros API X52B en condición de llegada, con sus diferentes grados de deformación plástica que nos permitirán evaluar el efecto de la deformación plástica en el coeficiente de difusión de hidrógeno.

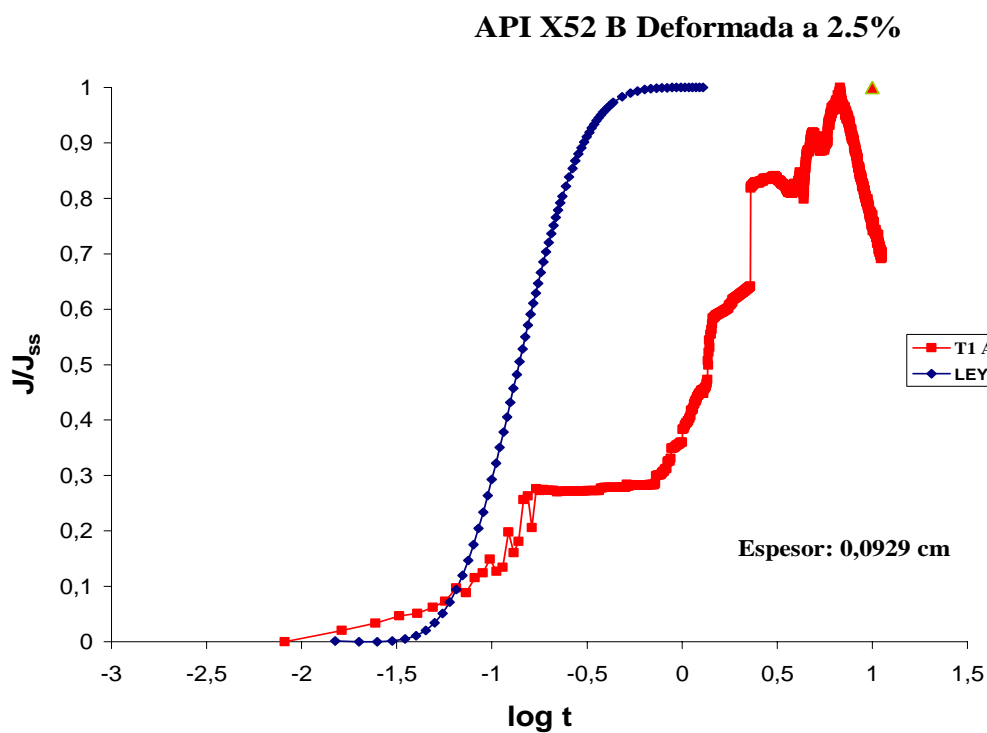


Gráfica 3.9. Mostramos las 2 curvas experimentales de un acero API X52B en condición de llegada antes de realizar la corrección a tiempo 0.

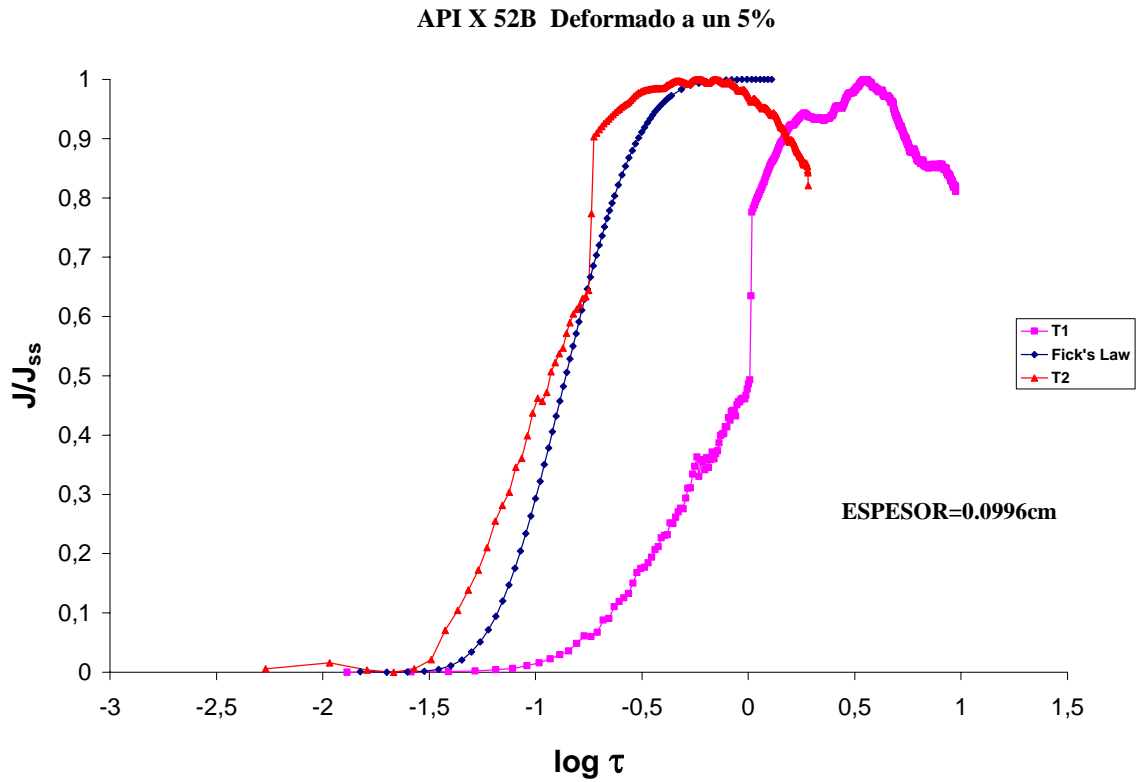
A partir de la gráfica 3.9 se obtienen el flujo normalizado vs. tiempo, flujo molar vs. tiempo y flujo normalizado vs. $\text{Log}t$.



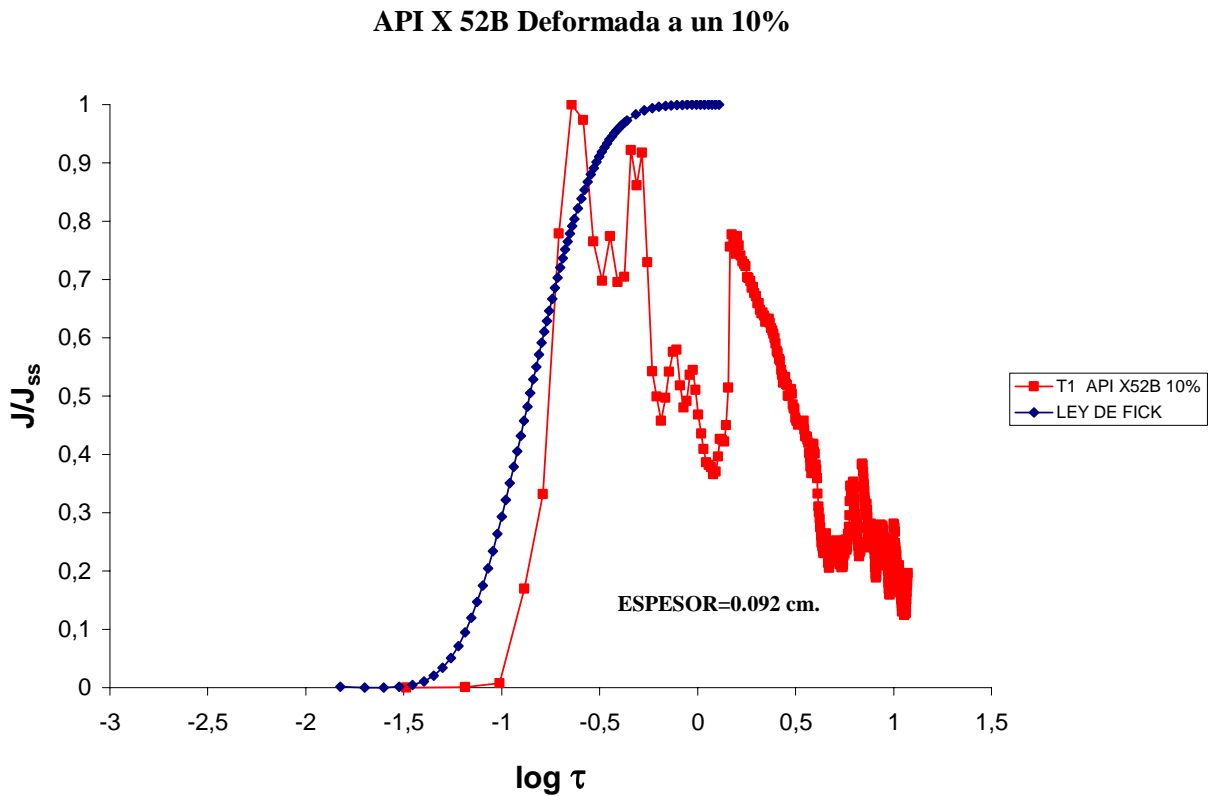
Gráfica 3.10. Se observa un desfase hacia la derecha del primer transiente mientras que el segundo es muy parecido al comportamiento predicho por la segunda ley de Fick.



Gráfica 3.11 Mostramos la curva experimental correspondiente a un acero API X52B con una deformación de 2.5%.



Gráfica 3.12. Se observa el desfase del primer transiente el segundo transiente es indicativo que se requiere más tiempo para que el hidrógeno pueda salir.



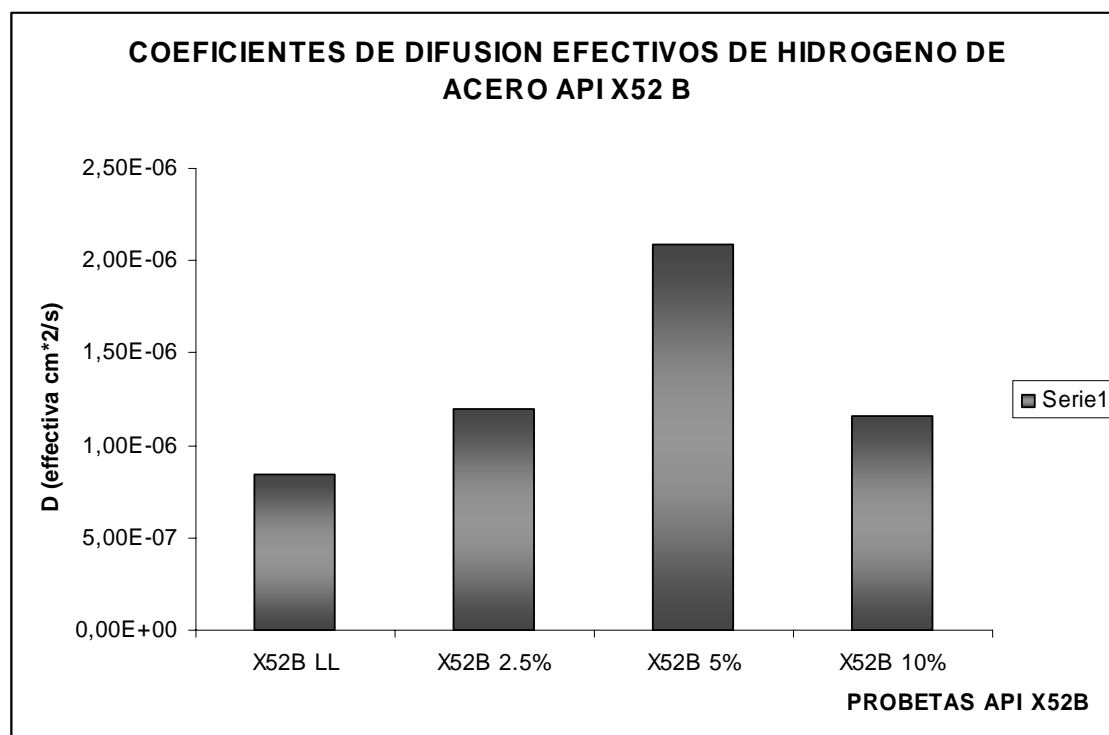
Gráfica 3.13. Se muestra una variación en la lectura.

En la tabla 3.8 muestra los resultados de los coeficientes de difusión efectivo de hidrógeno de los aceros API X52B obtenidos bajo el procedimiento de la norma G-148.

Tabla 3.8. Valor de los coeficientes de difusión efectivo de hidrogeno.

ACERO/GRADO	ESPESOR cm.	CONDICION	Transiente 1 T1	Transiente 2 T2	COEF.D _{efec.} Cm ² /Seg.
	0.089	LLEGADA	1	2	1.- 8.40E-7 2.- 2.031E-6
API X52B	0.0929	DEF. 2.5%	1	-----	5.72E -7
API X52B	0.0996	DEF. 5%	1	2	1.- 2.09E-6 2.- 5.33E-6
API X52B	0.092	DEF. 10%	1	-----	1.16E-6

En la gráfica 3.14 se muestra la comparación de los coeficientes de difusión efectivo de hidrógeno de los aceros API X52B en condición de llegada y sus diferentes grados de deformación.

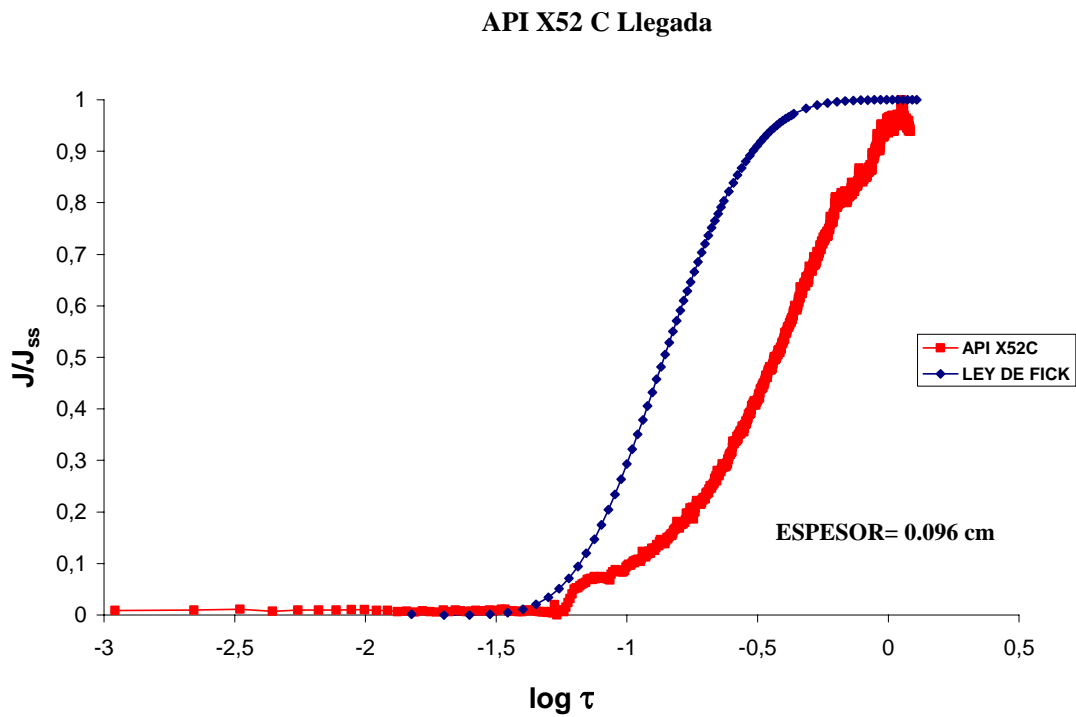


Grafica 3.14. Comparación de los coeficientes de difusión efectivo de los aceros API X52B.

El comportamiento de los coeficientes de difusión de hidrógeno de los aceros API X52B son muy parecidos a los aceros API X52A en donde se encuentra el valor máximo en la deformación al 5%.

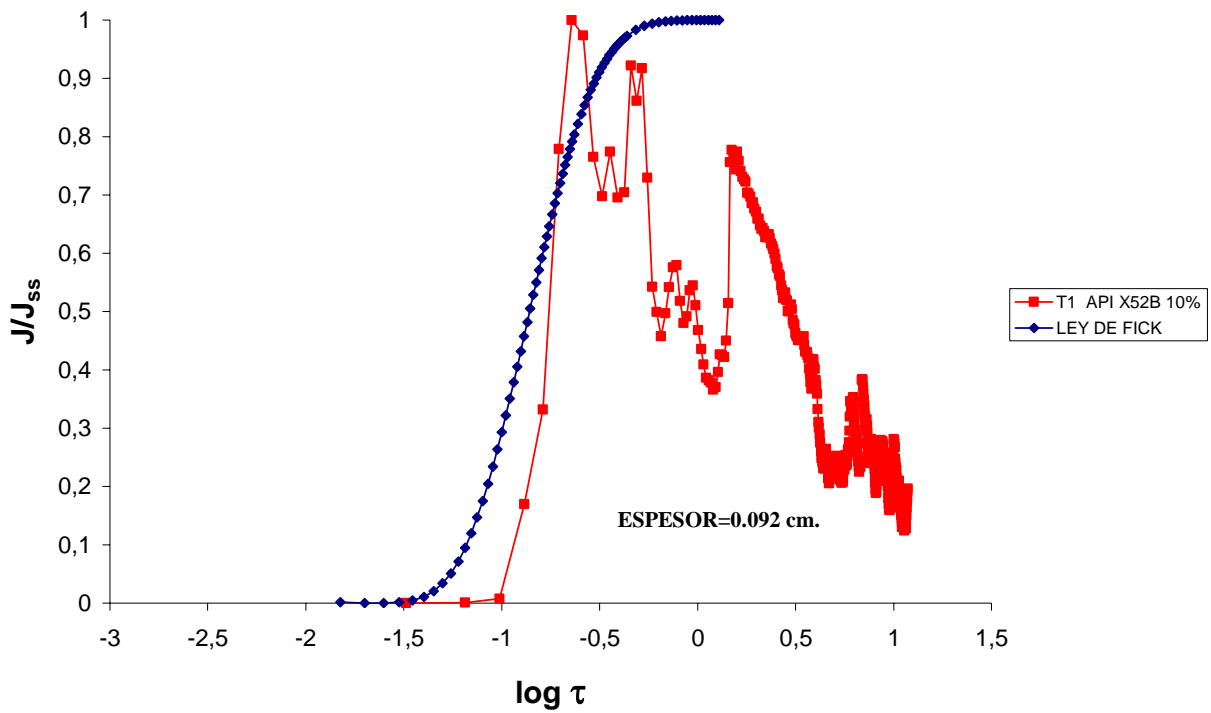
3.4.3 GRÁFICAS DE LAS PRUEBAS DE PERMEABILIDAD DE LOS ACEROS API X52C.

Presentamos los gráficos de las curvas experimentales de permeabilidad de los aceros API X52C en condición de llegada, con sus diferentes grados de deformación plástica que nos permitirán evaluar el efecto de la deformación plástica en el coeficiente de difusión de hidrógeno.



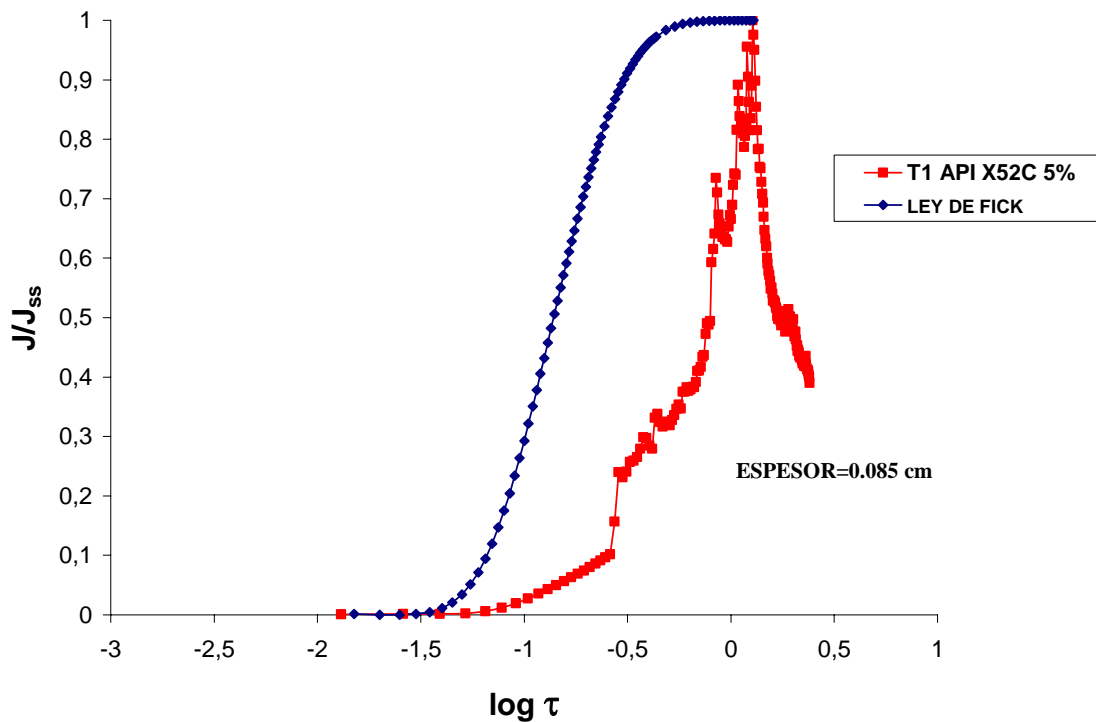
Gráfica 3.15. Se muestra el desfase del primer transiente hacia la derecha de un acero API X52C en condición de llegada.

API X 52B Deformada a un 10%



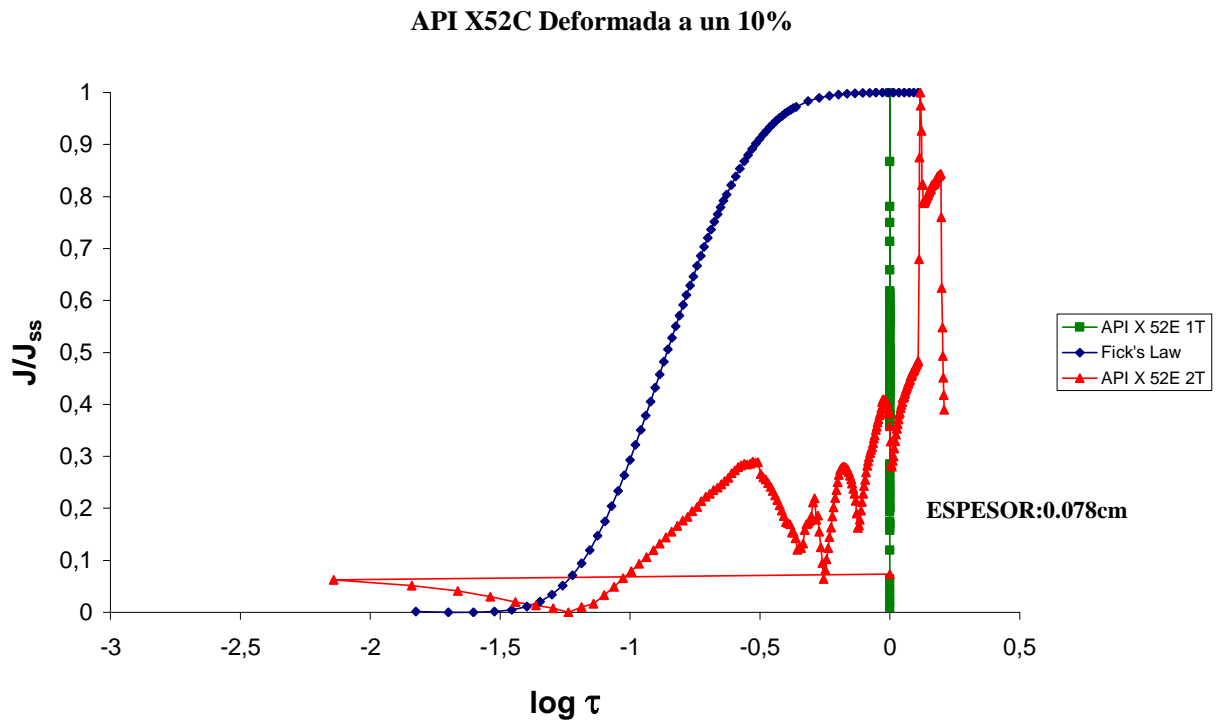
Gráfica 3.16 Se muestran picos y variaciones de las lecturas en el grafico 3.16.

API X52C Deformada a un 5%

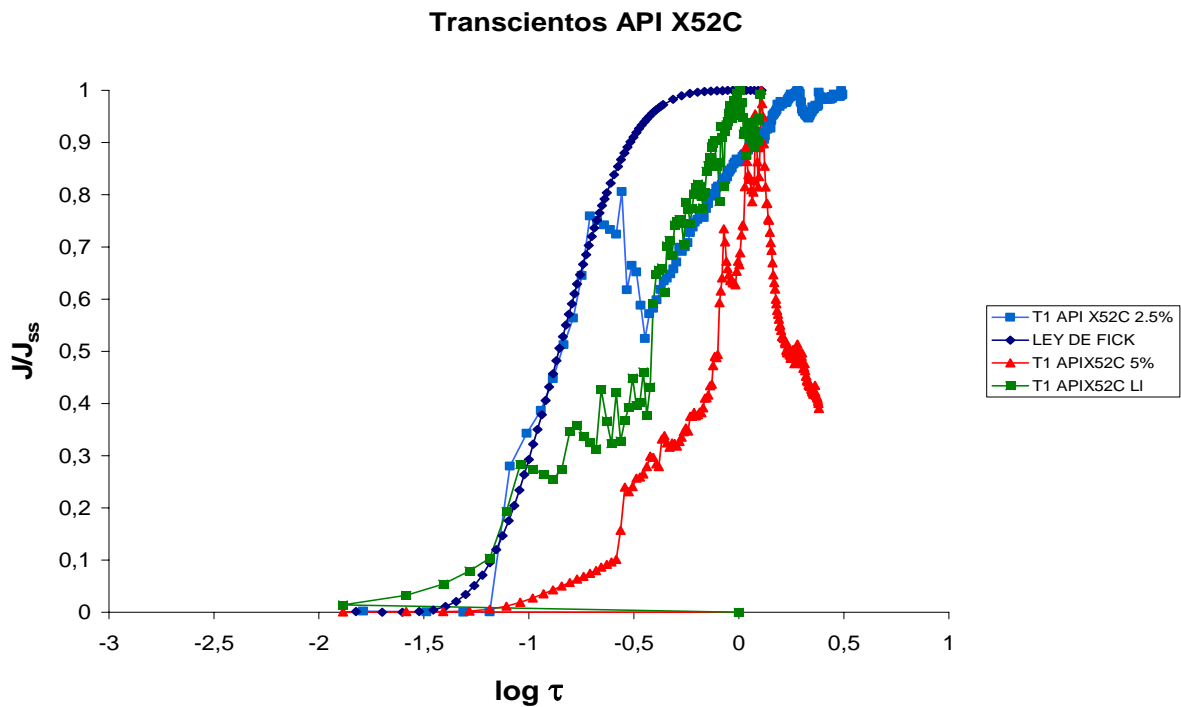


Gráfica 3.17 Se muestra el desfase del primer transiente hacia la derecha de un acero API X52C deformado al 5%.

Los picos observados en algunos transientes podrían ser debido a microcavidades en el material o un cambio en la película superficial p.e. productos de corrosión en la cara de cargado de la probeta causando lecturas inestables.



Gráfica 3.18. Se presenta la gráfica experimental de un acero API X52C 10 % deformada, se observa picos.



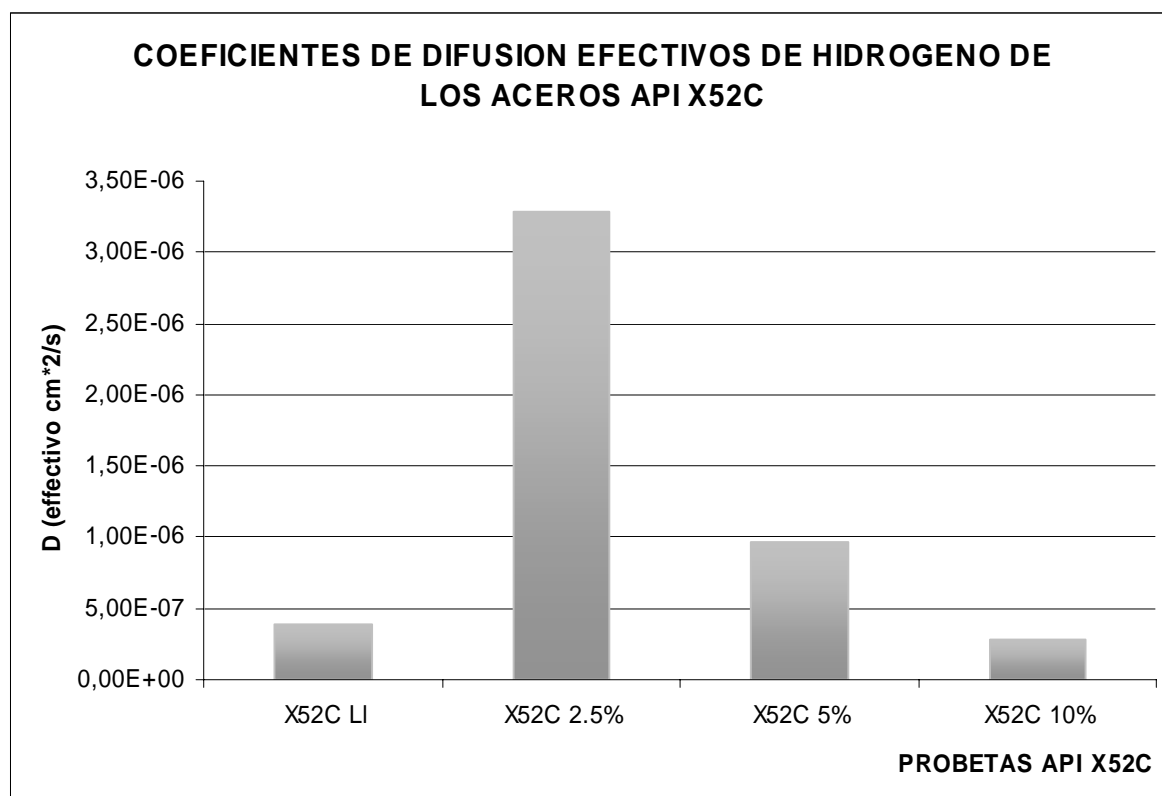
Gráfica 3.19. Comparación de los transientes de los aceros API X 52C.

En la tabla 3.9 muestra los resultados de los coeficientes de difusión efectivo de hidrogeno de los aceros API X52C obtenidos bajo el procedimiento de la norma G-148.

Tabla 3.9. Valor de los coeficientes de difusión efectivo de hidrogeno.

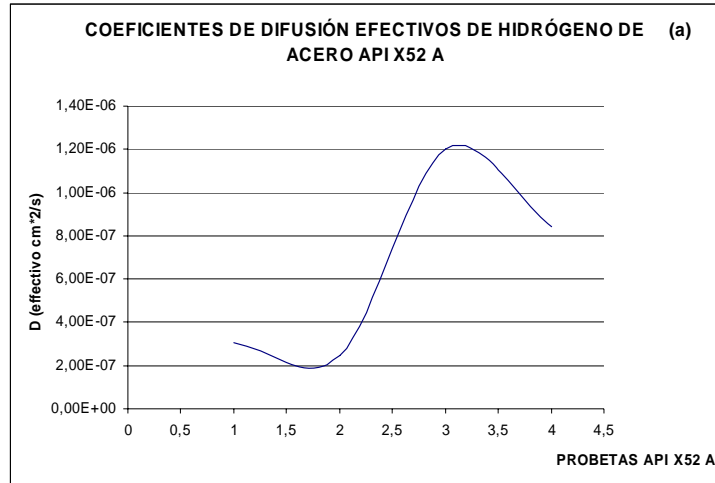
ACERO	ESPESOR cm.	CONDICION	TRASCIENTO	COEF. D_{efec} $cm^2/seg.$
API X52C	0.096	Llegada	1	3.88E-07
API X52C	0.103	deformado a 2.5%	1	3.29E-06
API X52C	0.085	deformado a 5%	1	9.7E-07
API X52C	0.078	deformado a 10%	1	2.84 E-07

En la gráfica 3.20 se muestra la comparación de los coeficientes de difusión efectivo de hidrógeno de los aceros APIX52C en condición de llegada y sus diferentes grados de deformación.

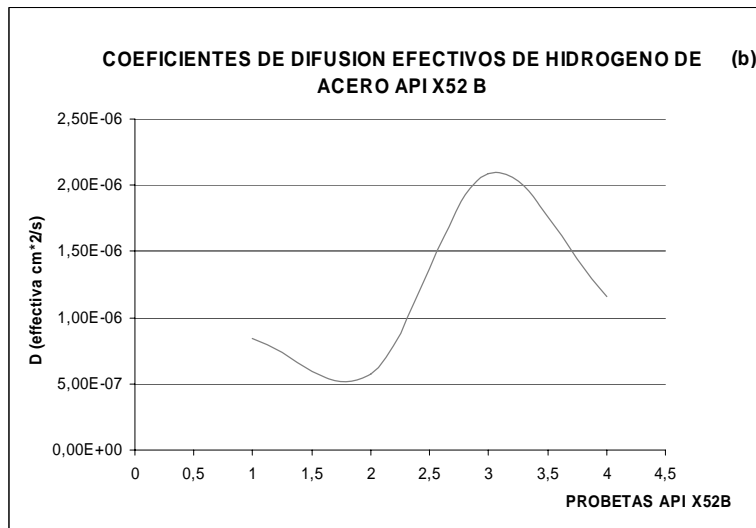


Gráfica 3.20. comparación de los coeficientes de difusión efectivo de los aceros API X52A.

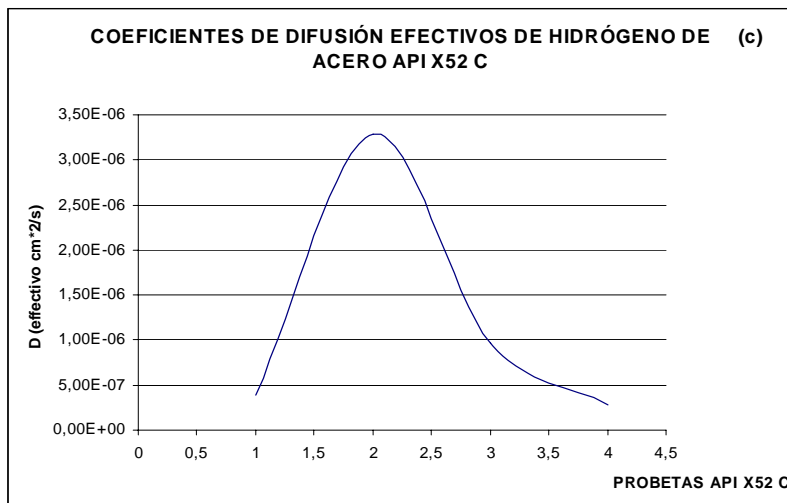
A diferencia de los aceros API X52A y API X52B no demuestran la misma tendencia experimental, esto es debido a la gran cantidad de defectos que presenta el material como son inclusiones metálicas y no metálicas, que de acuerdo a la norma G 148 afecta las mediciones de la lectura, encontrando que el menor coeficiente efectivo de hidrógeno esta en 10% de deformación y el mayor en 2.5%.



Gráfica 3.21. Curva experimental de un acero API X52A



Gráfica 3.22. Curva experimental de un acero API X52 B

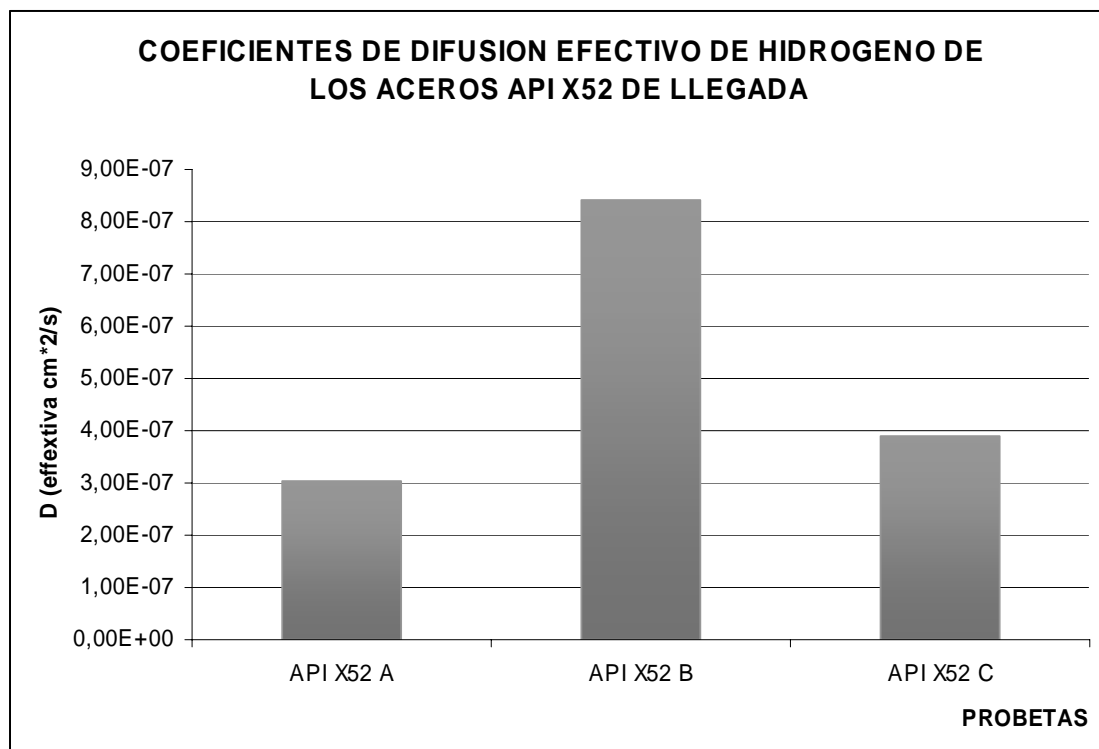


Gráfica 3.23. Curva experimental de un acero API X52 C.

Los comportamientos experimentales de los coeficientes experimentales de los aceros API X52A Y X52B tienen tendencias similares como lo muestran los gráficos (a) y (b) en donde se observan tendencias experimental similares, mientras que en el grafico API X52C (c) hay una diferencia en la deformación de un 2.5% esto quizás sea por error experimental en cuanto a los resultados de la permeabilidad de hidrógeno aplicada a probetas de acero API X52 con una deformación de 10%, han demostrado que la difusividad del hidrógeno se decrementa con el incremento de la deformación plástica .

3.5 COMPARACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EFECTIVOS DE HIDRÓGENO OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE CON LOS API X52A, API X52B Y API X52C.

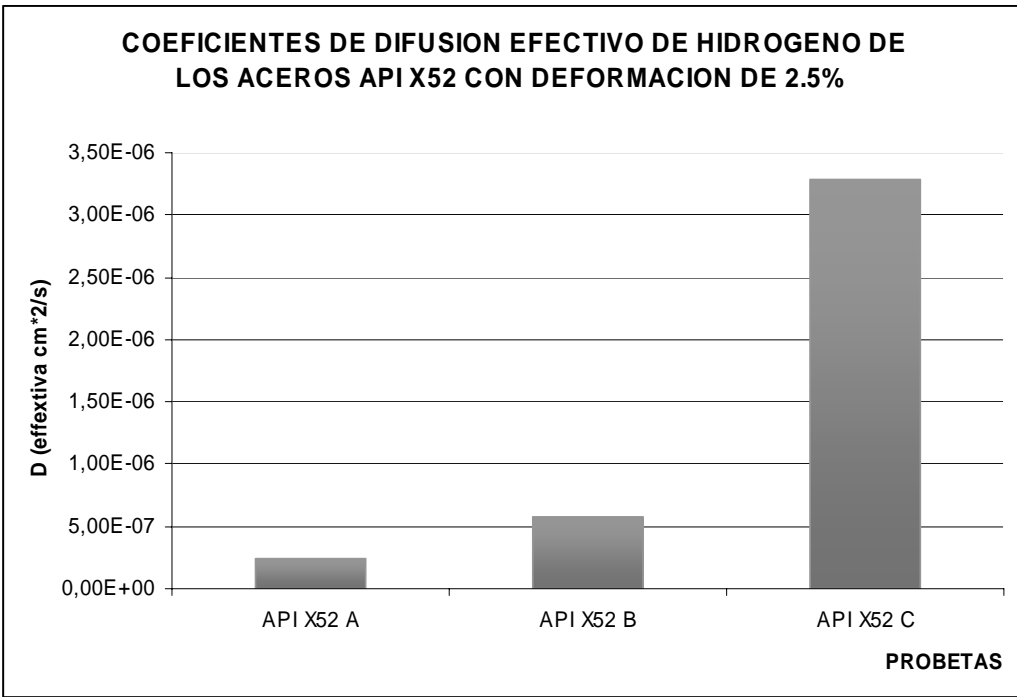
En las gráficas 3.24 a 3.27 se presentan de manera de barras la comparación entre los 3 aceros API X-52 de llegada y sus respectivas deformaciones.



Gráfica 3.24. Comparación de los coeficientes de difusión de los aceros API X52 de llegada.

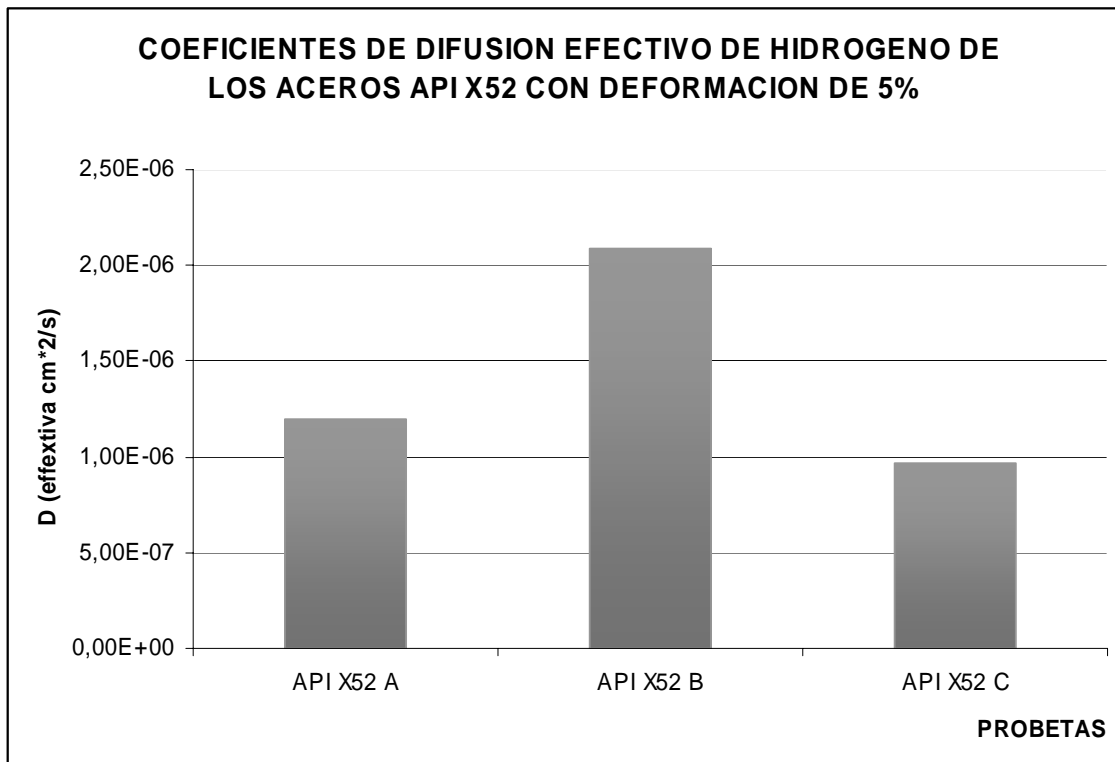
Al comparar los 3 aceros API X52 en condición de llegada se encontró que el valor máximo de los coeficiente de difusión de hidrógeno efectivo esta en el acero API X52B, esto es

debido a que tiene buenas propiedades mecánicas, esta libre de defectos intersticiales y esto hace que tenga menor susceptibilidad al hidrógeno.



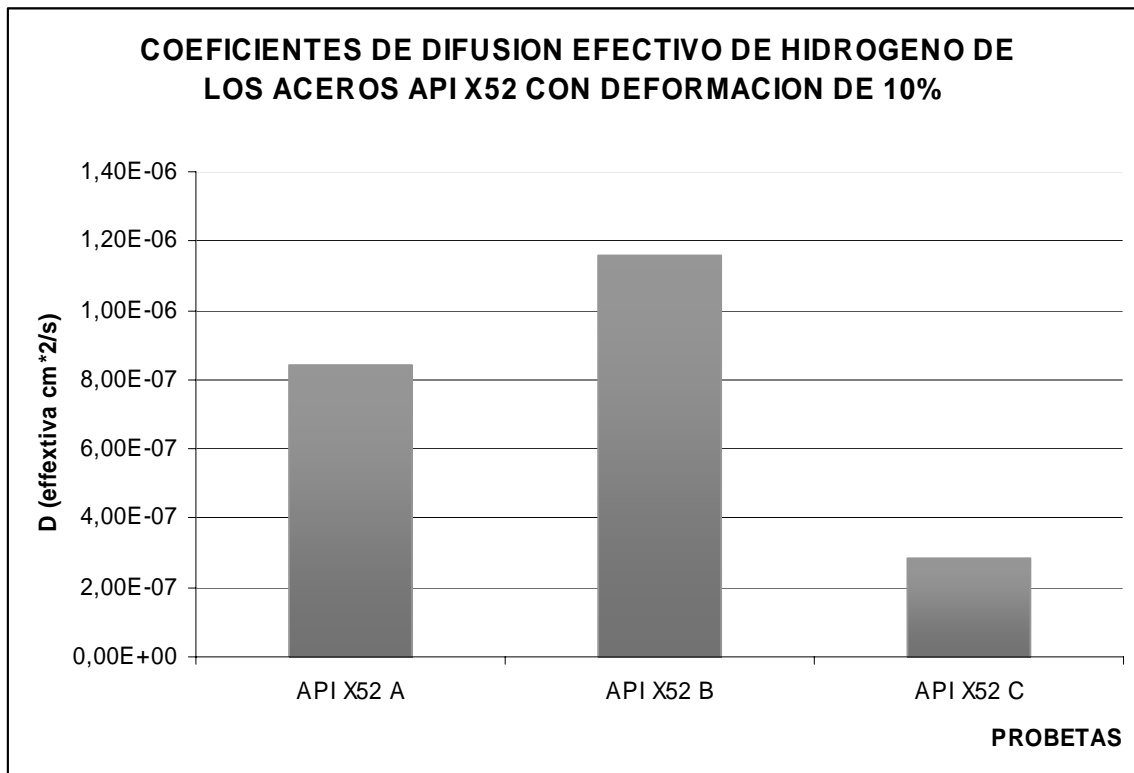
Gráfica 3.25. Comparación de los coeficientes de difusión efectivo de los aceros API X52 con deformación de 2.5%.

Se observa que en el acero API X52C con 2.5% de deformación tiene el valor máximo del coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno, notamos que tiene un valor muy alto y que esta por encima de los API X52A Y API X52B con la misma deformación esto es debido a que existió un error experimentación durante el ensayo que ocasiono el incremento tan alto de la difusión.



Gráfica 3.26. Comparación de los coeficientes de difusión efectivo de los aceros API X52 con deformación de 5%.

Se encontró, que el valor máximo del coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno se tiene en el acero API X52B con 5% de deformación, mientras que en los otros dos aceros se observa que la deformación creó mas trampas irreversibles, en las que quedo atrapado más hidrógeno y por lo tanto un coeficiente de difusión efectivo bajo de hidrógeno, es indicativo de que hay un mayor atrapamiento de hidrógeno que quizás sea esta una posible causa de fragilización por hidrógeno.



Gráfica 3.27. Comparación de los coeficientes de difusión efectivo de los aceros API X52 con deformación de 10%.

Los resultados experimentales han demostrado que los coeficientes de difusión de hidrógeno más bajos son los encontrados en las deformaciones plásticas hechas a probetas de acero API X52 con una deformación de 10%, por lo tanto observamos que un coeficiente de difusión de hidrógeno decrementa con el incremento de la deformación plástica.

3.6 COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON OTRAS INVESTIGACIONES HECHAS SOBRE EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVOS DE HIDRÓGENO

S.K YEN y I.B HUANG [12] Estudiaron el efecto del hidrógeno con respecto al tamaño de grano a un acero inoxidable 430 al que se le aplicó un tratamiento térmico para obtener 3 diferentes tamaños de grano y usando la técnica electroquímica de Devanatha y Starchuski, se evaluaron los coeficiente de difusión de hidrógeno en este acero.

En la tabla 3.10 mostramos la composición química de acero Inox. 430

Tabla 3.10. Composición Química del acero Inoxidable 430.

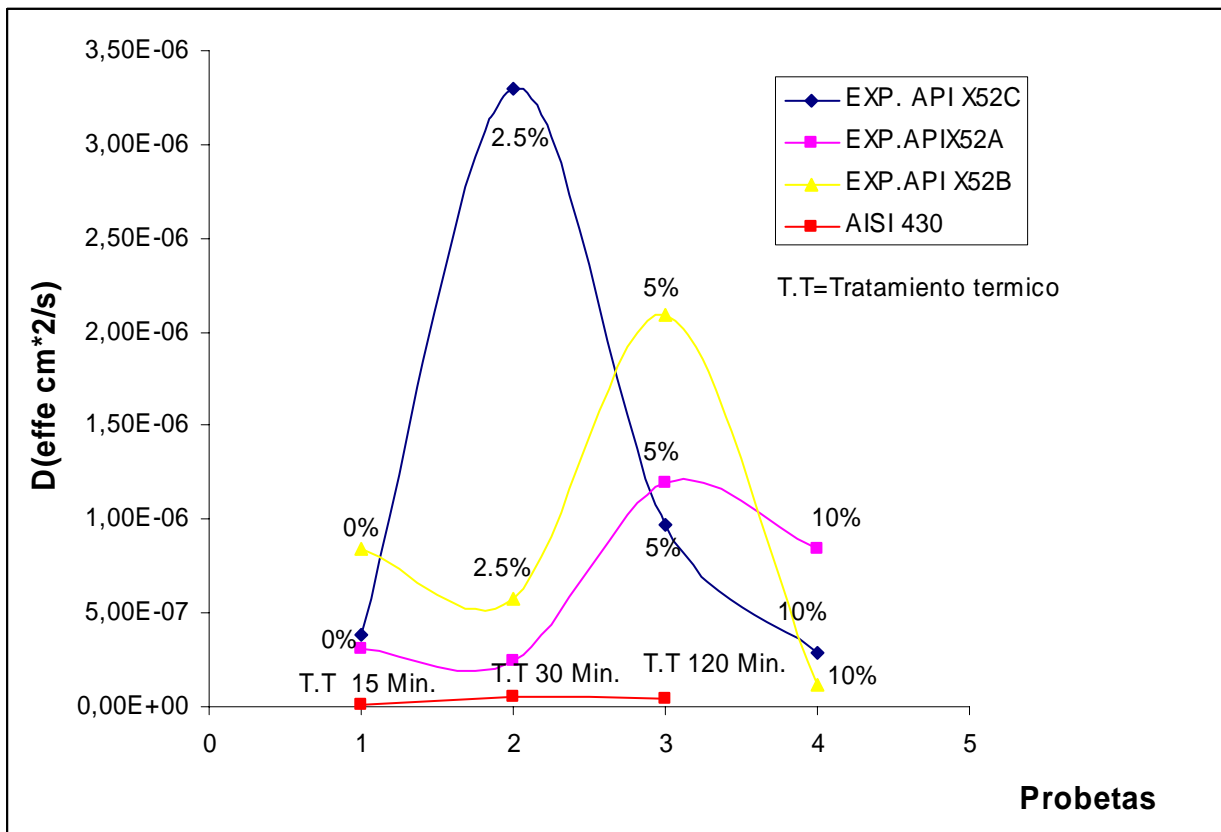
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Fe
% wt	0.045	0.342	0.693	17.82	0.18	0.031	0.015	Balance

En la tabla 3.10 muestra los valores de los coeficientes de difusión de hidrogeno encontrados por S.K. Yen y I.B Huang con diferentes tiempos de tratamientos térmicos. [12]

Tabla 3.11. Coeficientes de difusión

D eff. de hidrogeno	15 minutos	30 minutos	120 minutos
Deff (10E-8 cm*2/s)	1.39	4.93	44.4

Una de sus conclusiones fue que el tamaño de grano juega un rol importante en el efecto de permeabilidad del hidrogeno [12].



Gráfica 3.28. Comparación de los coeficientes de difusión de hidrogeno encontrados en la literatura de un acero AISI 430 con los aceros API X52 calculados experimentalmente.

En el grafico 3.28 los coeficientes de difusión efectivo de hidrogeno del acero inoxidable ferrítico 430 son menores que los encontrados experimentalmente, por lo que observamos que un tratamiento térmico retarda la difusión de hidrogeno, haciendo al acero menos susceptible al agrietamiento por hidrogeno

R.B. REBAK, L. MUCHJIN, y Z. SZLARKA-SMIALWSKA [13] observaron que en la industria automotriz se usan diferentes clases de acero que se fracturan o fallan a consecuencia de la absorción de hidrógeno. Por lo que estudiaron la resistencia al agrietamiento por hidrogeno a 3 diferentes tipos de acero que son un BHS-1,1022 y 4037. Usaron la técnica de Devanathan y Stachcrski que determinaron la absorción y difusión del hidrógeno. En la tabla 3.11 se muestra la composición de los aceros estudiados por R B. Rebak.

Tabla 3.12. Composición química de los aceros (wt%).

Acero	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Al	Ni	Cu	N	Nb
1022	0.22	1.0	0.01	0.011	0.21	0.05	0.002	0.031	0.01	0.01	----	----
4037	0.38	0.79	0.015	0.01	0.26	0.19	0.24	0.04	0.03	0.024	----	---
BHS-	0.10	1.00	---	0.020	0.35	0.50	0.75	0.04	---	----	0.007	0.05

Los coeficientes de difusión efectivo obtenidos se muestran en la tabla 3.12.

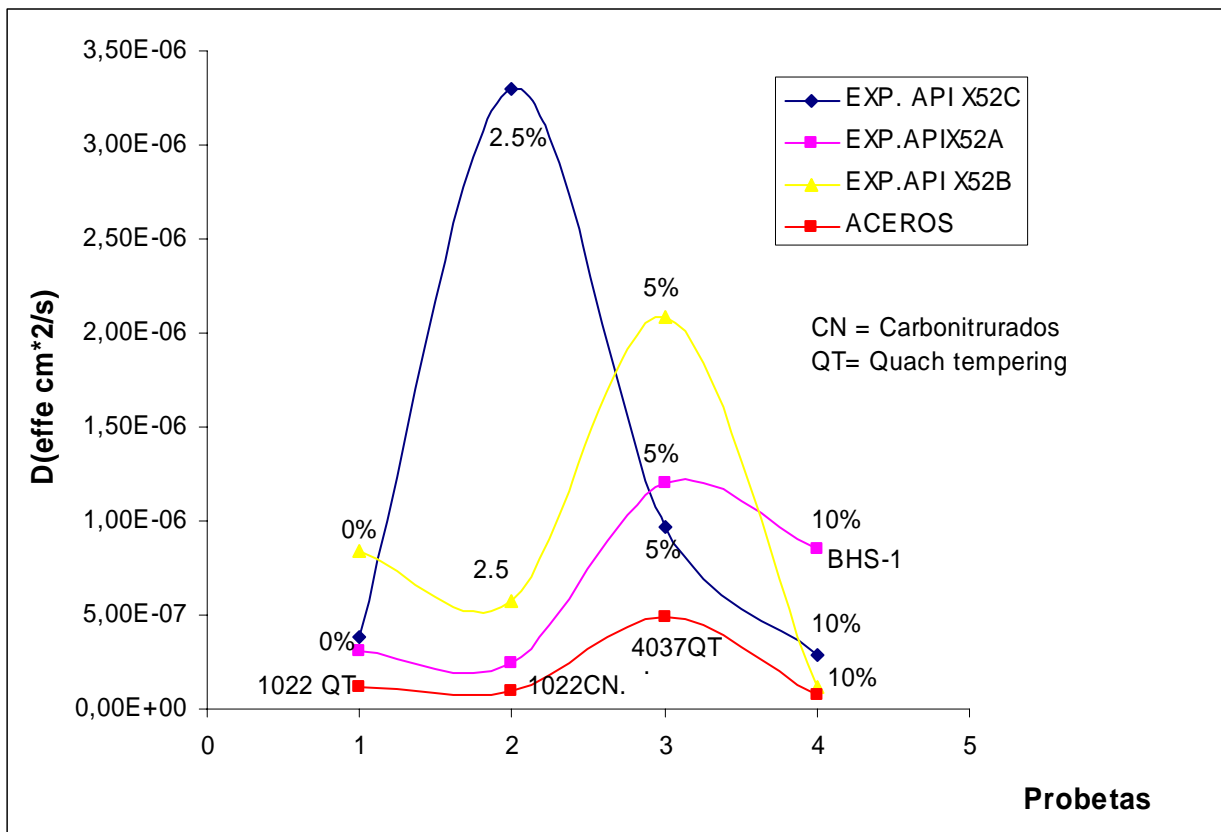
Tabla 3.13. Coeficientes de difusión de diferentes aceros a temperatura ambiente.

ACERO	D _{EFF.} (Cm ² /S)
1022 QT	1.2 X 10 ⁻⁷
1022 CN	9.2 X 10 ⁻⁸
4037 QT	4.9 X 10 ⁻⁷
BHS-1	7.2 X 10 ⁻⁸

QT: microestructura martensita y pequeñas cantidades de perlita retenida.

CN: microestructura martensita fina, perlita retenida, carburos finos

BHS-1 CHH: microestructura ferrita poligonal y bainita inferior.



Gráfica 3.29. Comparación de los coeficientes de difusión de hidrogeno encontrados en la literatura de aceros 1022, 4037 y BHS-1 con los aceros API X52 calculados experimentalmente.

En el gráfico 3.29 se observa que los coeficientes de difusión efectivo de hidrogeno de los aceros encontrados en la literatura son mas pequeños que en los encontrados experimentalmente, una de la conclusiones de los investigadores es que el coeficiente de difusión efectivo del BHS-1 es mas pequeño que los aceros tradicionalmente utilizados para la industria automotriz. Haciendo notar que un acero microaleado tienen no solo mejores propiedades mecánicas si no que es un aleado contra el agrietamiento de hidrogeno en la vida útil de una tubería que transportaría gas amargo y crudo aunque los rangos de los coeficientes aumentan mayormente al 5% en los aceros API X52, el acero BHS-1 se encuentra en el rango de valores encontrados para los aceros API X52 sin deformación.

Tabla. 3.1 Comparación de los coeficientes de difusión de hidrogeno de los aceros API X52.

ACERO / % Def.	0%	2.5%	5%	10%
API X52A	3.047X10-7	2.45X10-7	1.2X10-6	8.47X10-7
APIX52B	8.4X10-7	5.72X10-7	2.09X10-6	1.16X10-6
APIX52C	3.88X10-7	3.29X10-6	9.7X10-7	2.8X10-7

3.7 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52A SIN DEFORMACIÓN.

A continuación se muestran las microfotografías generadas de los aceros API X52A utilizando microscopía electrónica de barrido y análisis por EDX de las inclusiones presentes.

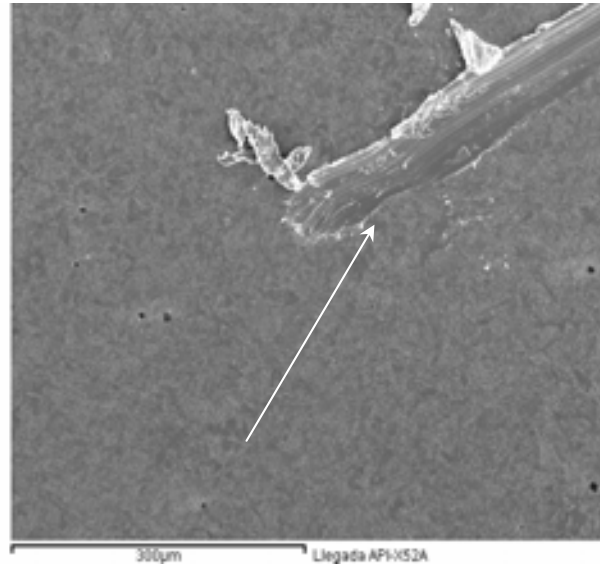


Figura 3.4. Vista general de la microestructura de un acero X52A con la marca distintiva co

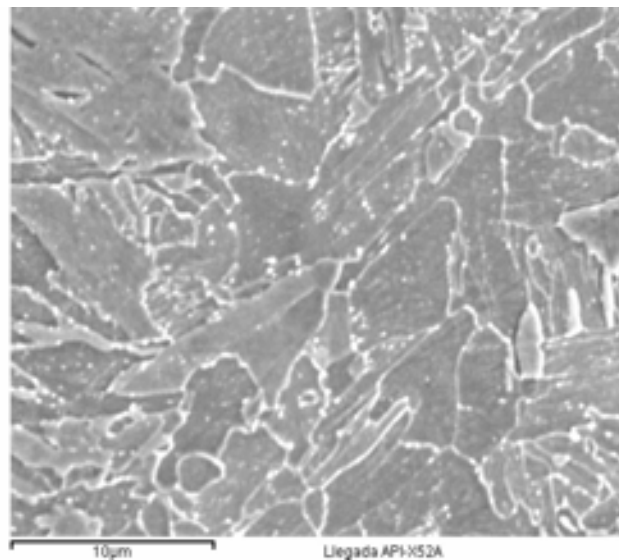


Figura 3.5. La imagen corresponde a la microestructura de un acero API-X52A de llegada con tratamiento térmico

En la figura 3.5 se observan carburos finos nucleados en los límites de grano austenítico, la estructura esta compuesta por placas de ferrita de pequeñas dimensiones orientadas en diversas direcciones, lo que la hace poseedora de altas propiedades elástico-plásticas y una alta tenacidad.

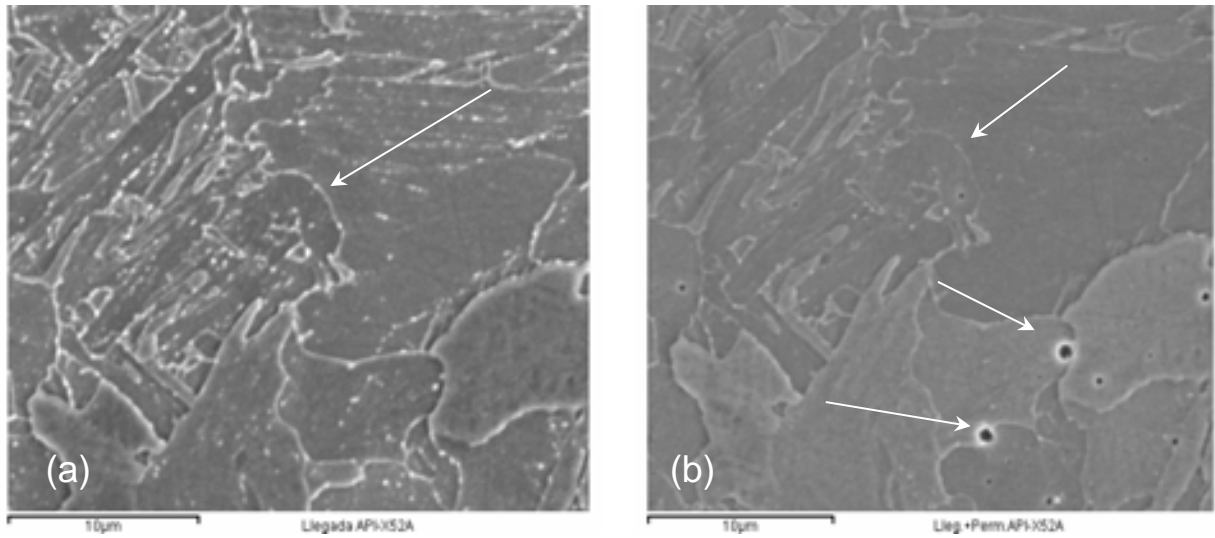


Figura 3.6 (a) Es una imagen de una microestructura de un acero API X52A de llegada antes de ser permeada. (b) es una imagen de un acero API X52A de llegada después de ser permeada.

Se observa un desprendimiento de carburos finos sobre el límite de grano y la generación de cavidades distribuidas aleatoriamente en la figura 3.6 (b) con una imagen mas limpia.

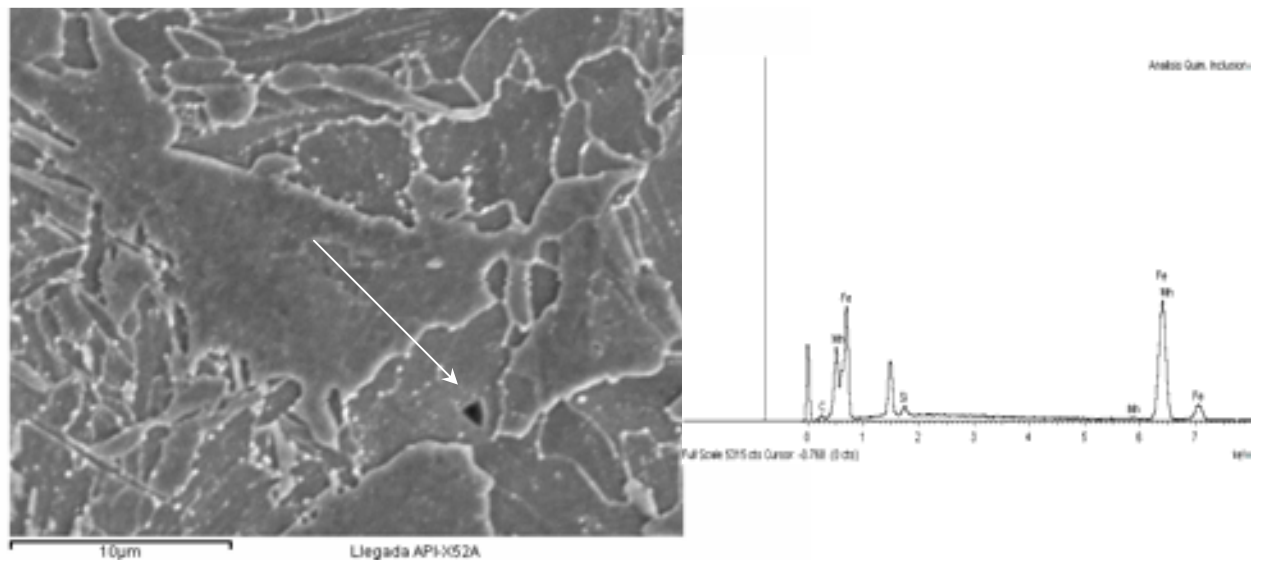


Figura 3.7. Se presenta la imagen de una inclusión tipo cuboidal. El espectro del análisis por EDX de la inclusión muestra que contiene C, Mn, Si y Fe.

Las inclusiones son partículas de material extraño en la matriz metálica, estas partículas son usualmente compuestos, tales como óxidos, sulfuros, silicatos, y además actúan como trampas de hidrogeno [2].

Los carburos y nitruros poseen un alto grado de solubilidad mutua, por lo que mas de un metal (Nb, V y Ti), acompañado de C y N, forman precipitados y tienen el efecto dañino de atrapar al Nb para formar partículas cuboidales, este atrapamiento reduce el potencial de este microaleante como refinador de grano y se endurece por precipitación a través de la formación de precipitados. [2]

Tal vez lo que ocurra es que durante el tratamiento térmico se forman precipitados que, podrían estar susceptibles a la interacción con el hidrógeno a partir de la reacción $2H^{\circ} \rightarrow H_2$ el hidrogeno molecular se ancla en el precipitado provocando una presión interna hidrostática esta rompe con la interfase de la matriz generando un desprendimiento del precipitado ocasionado una cavidad. [14]

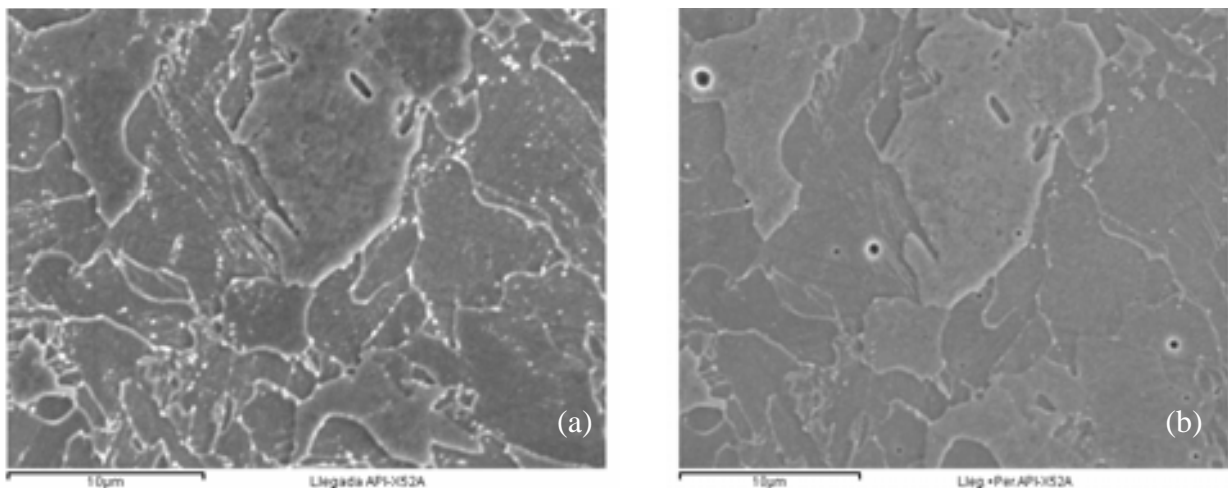


Figura 3.8. (a) Pertenece a un Acero API-X52A de llegada se observa que no hay cavidades en la microestructura. (b) Acero APIX52A permeada con hidrogeno

Se observa que en la figura 3.8(a) pequeños precipitados de carburos finos en las fronteras grano y al realizar la prueba de permeabilidad hay desprendimiento de carburos finos y probablemente picaduras de corrosión.

3.8 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52A CON DEFORMACIÓN DEL 2.5%.

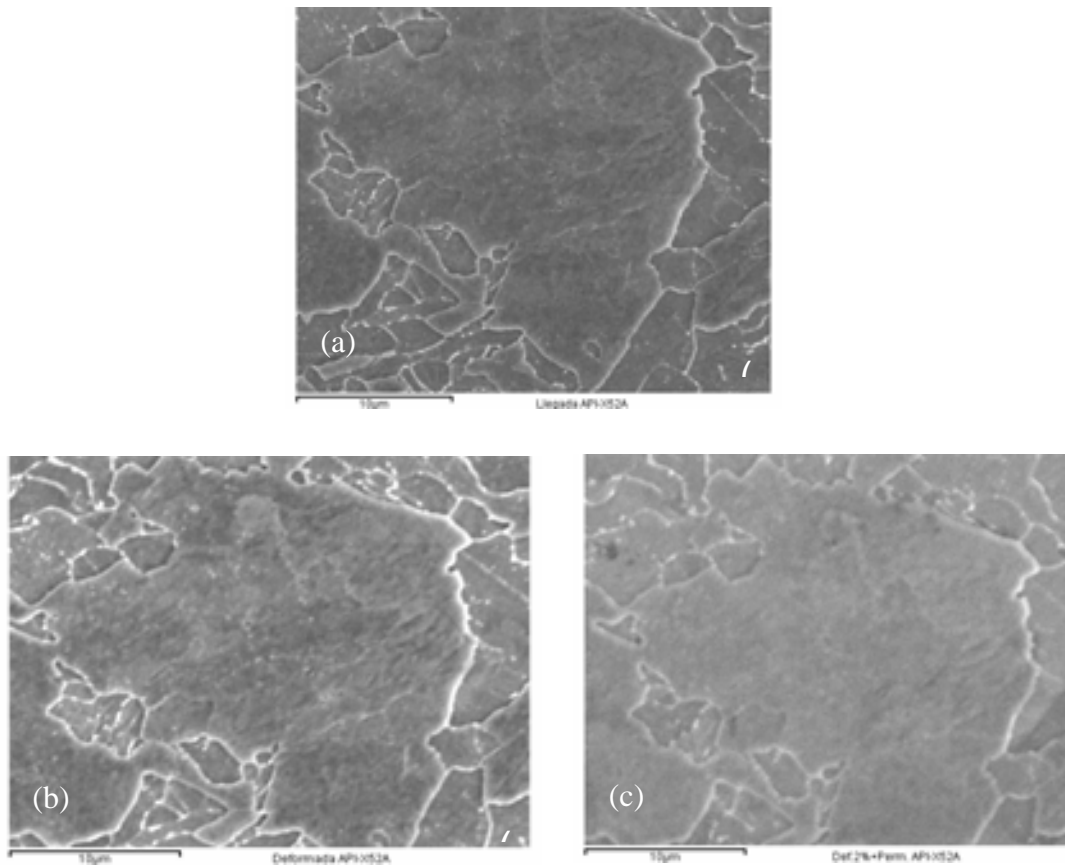


Figura 3.9. (a) Se muestra la Imagen de un Acero API X-52A de llegada con tratamiento térmico. (b) Imagen de un Acero API X-52A, con deformación al 2.5%. (c) Imagen de un Acero API X-52A con deformación al 2.5% y permeada con hidrógeno.

Presentamos 3 figuras de un Acero API X-52A con una microestructura de llegada, deformada al 2.5% y permeada con hidrogeno. Observamos que en estas imágenes no presentan deformaciones, ni agrietamiento producido por la permeabilidad de hidrogeno, por lo que resaltamos que se trata de microestructura, que no tienen patrón, por el cual se pueda generar una falla, ya que su microestructura es homogénea producida por un tratamiento térmico el cual le da una mayor resistencia al agrietamiento por hidrógeno. Al no tener defectos internos en la superficie el anclaje de hidrógeno es muy poco probable que ocurra.

Los átomos de hidrogeno producidos como resultado de la corrosión en el interior de la pared se difunden a través de la misma pared y son atrapados en sitios heterogéneos del acero. Cuando el hidrogeno se acumula a una concentración critica en algunos sitios dependerán de la composición y la microestructura del acero para ampollarse. [15]

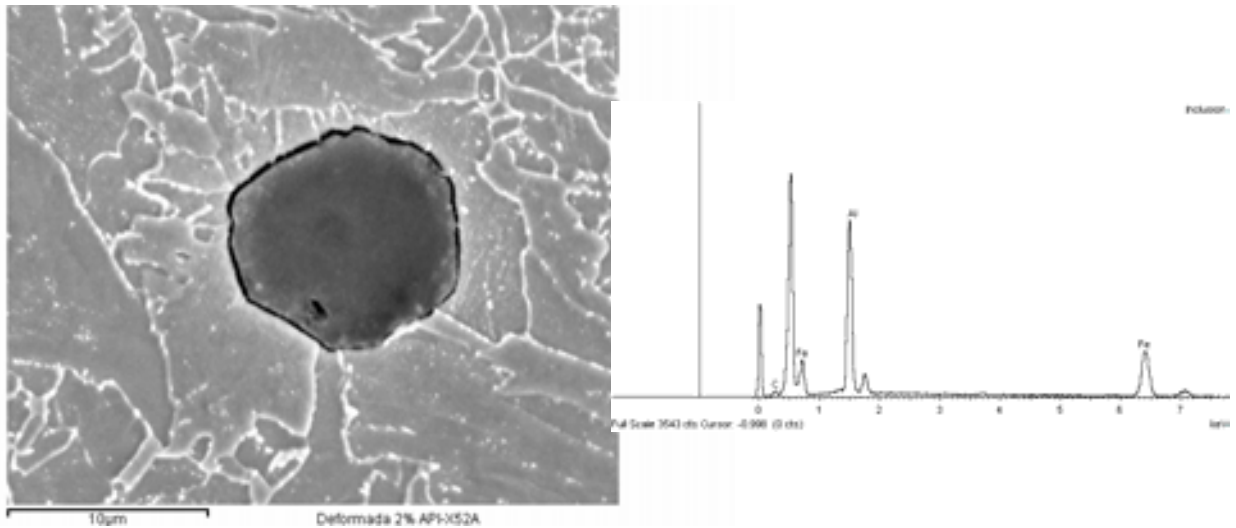


Figura 3.10. Inclusión metálica y su correspondiente microanálisis.

Una inclusión es propiamente un defecto interno que favorece el atrapamiento de hidrógeno y da lugar a la nucleación de una cavidad producida por la decohesión de la intercara inclusión-matriz el análisis demostró que contiene C, Fe y Al.

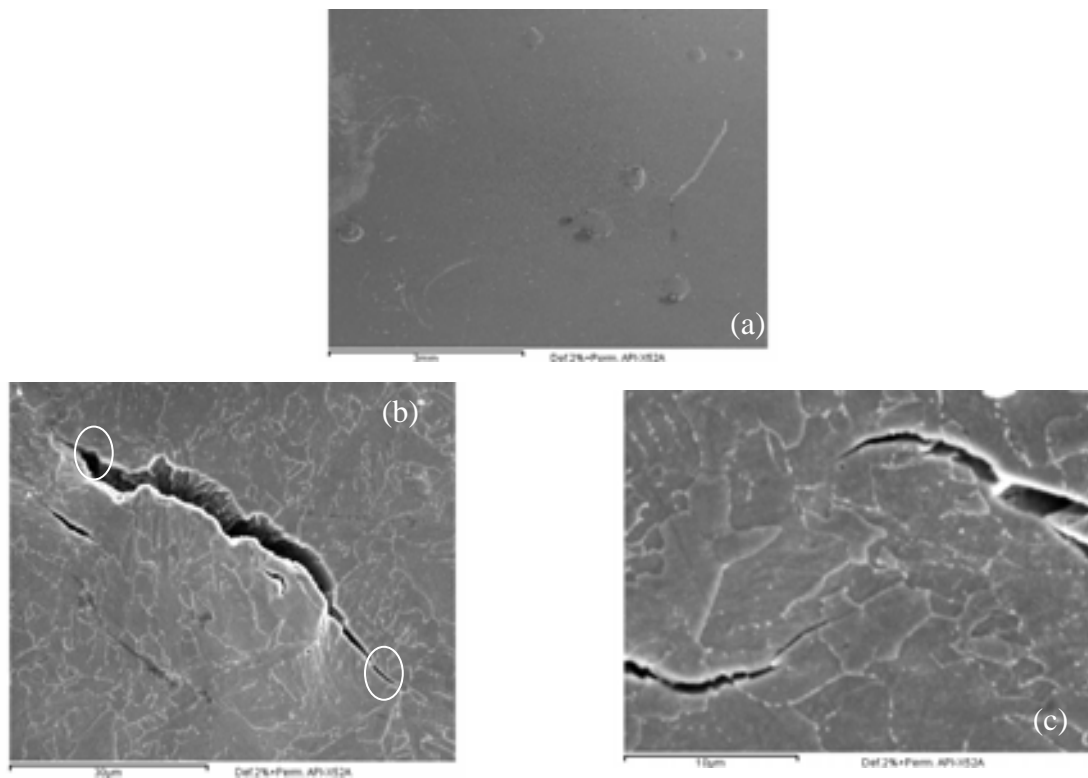
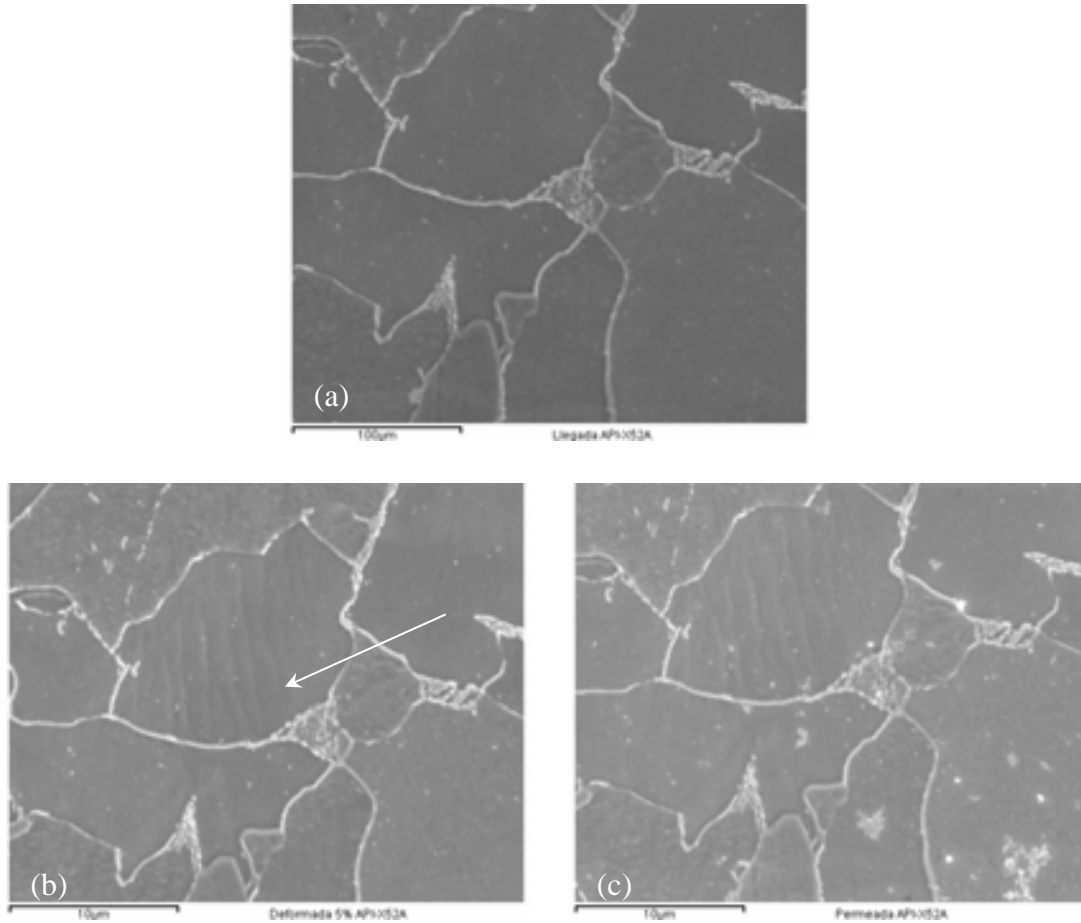


Figura 3.11. (a) Ampollamiento observado sobre la superficie de un acero API X52A deformado a un 2.5%. (b) Agrietamiento en forma escalonada. (c) Microfotografías tomadas cerca del área de ampollamiento de hidrógeno.

En la figura 3.11 (b) Se observa agrietamiento en la superficie de la microestructura que inicia en la frontera de grano y se propaga transgranularmente en forma escalonada.

3.9 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52A CON DEFORMACIÓN DEL 5%.



Figuras 3.12. (a) Microestructura de un Acero API X52 A de llegada. (b) Microestructura API X52A deformada a un 5% (c) Microestructura permeada

En la figura 3.12 (b) se observa una microestructura con cambios en la superficie, al hacer la prueba de tensión se crearon dislocaciones que produjeron los desplazamientos atómicos sobre los planos cristalográficos con direcciones cristalográficas específicas. La dirección de deslizamiento más común de un metal BCC es siempre del tipo $\langle 111 \rangle$. [10]

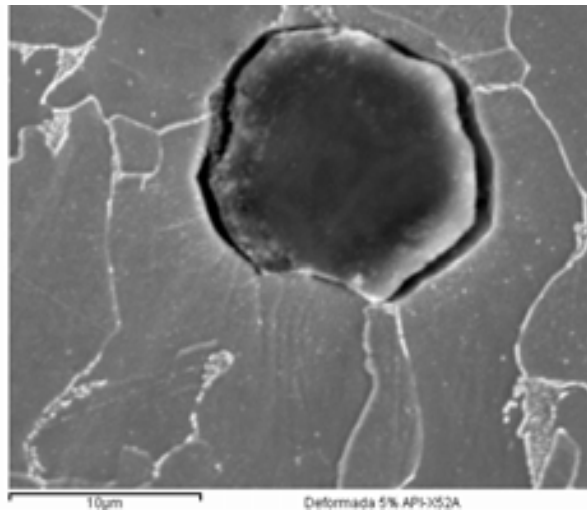


Figura 3.13. Inclusión metálica de tipo esférica.

En la figura 3.13 se observan bandas de deslizamiento dirigidas hacia la inclusión, favoreciendo su decohesión.

Ciszewki. Sugiere que las grietas son generadas por la precipitación de hidrógeno molecular alrededor de este tipo de inclusiones generando una elevada presión hidrostática que produce el debilitamiento de la interfase inclusión y matriz. [17]

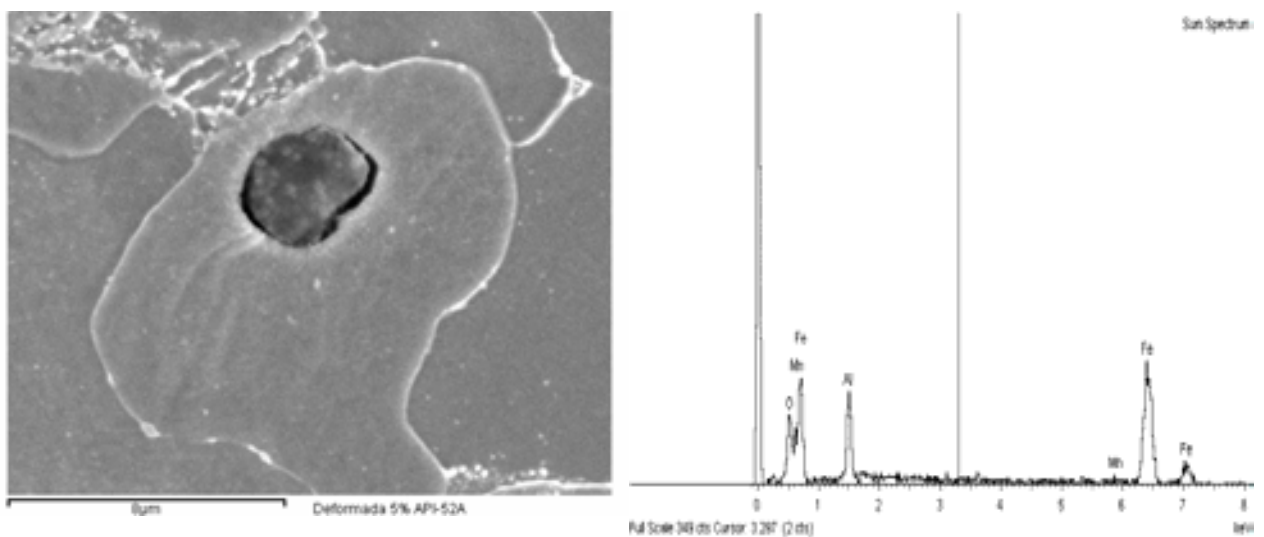


Figura 3.14. inclusión metálica de tipo esférica

Se observan bandas de deslizamiento dirigidas hacia la inclusión, favoreciendo su decohesión y el análisis demostró la existencia de Fe, Al y O.

3.10 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52A CON DEFORMACIÓN DEL 10%.

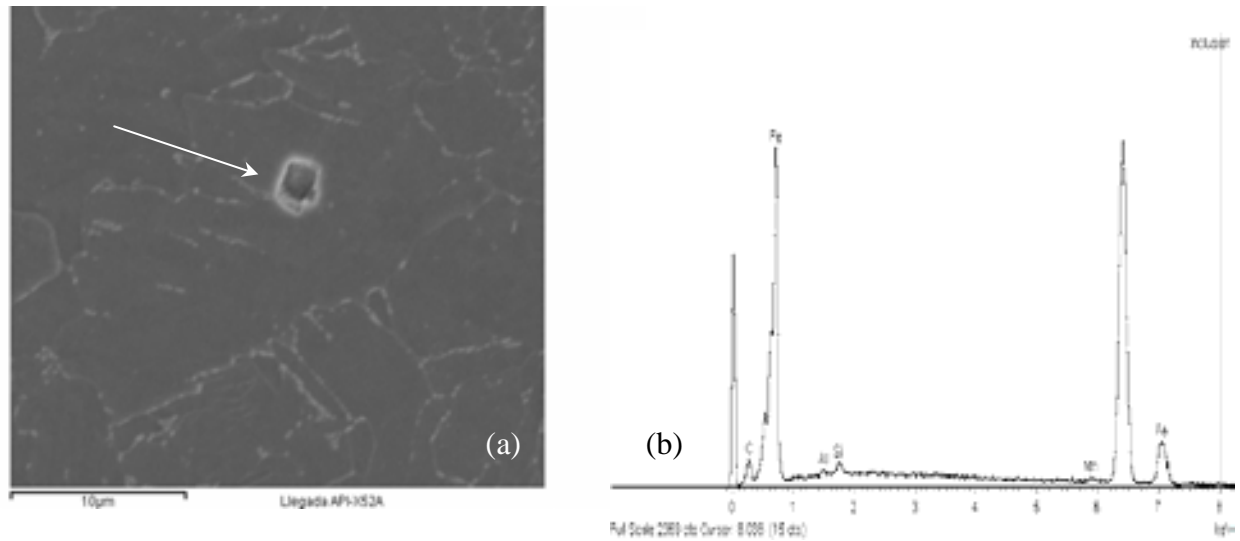
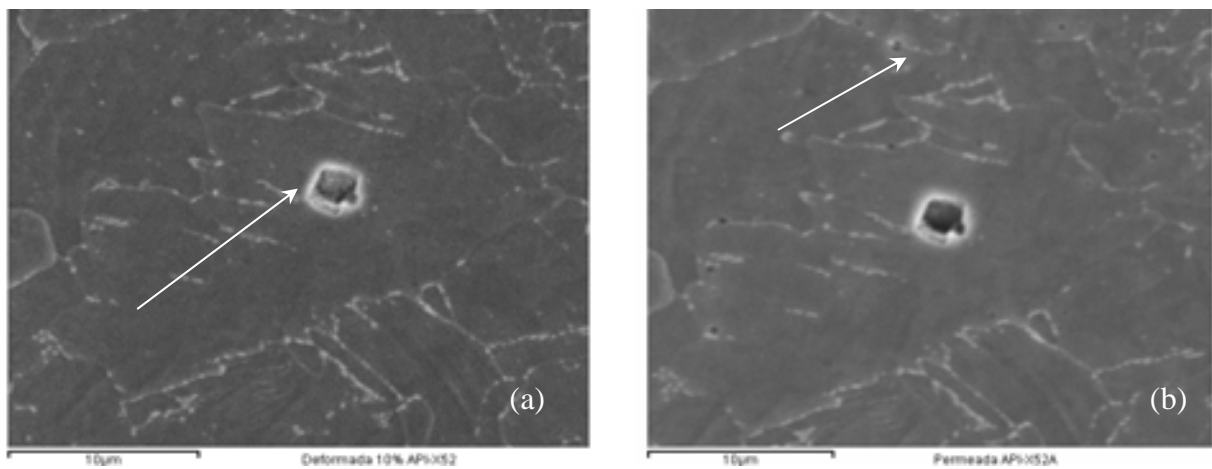


Figura 3.15. (a) Es la imagen de una partícula cuboidal. (b) Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) obtenido de la partícula cuboidal resaltan los picos de Fe, Mn. Este cambio de morfología puede ser provocado por una inestabilidad en la interfase [2].



Figuras 3.16. (a) Se observa la presencia de una inclusión (b) La imagen muestra cavidades en frontera de grano esto es debido a desprendimientos de carburos finos durante la permeación provocando cavitación

La presencia de precipitados tales como carburos, nitruros e inclusiones sobre la frontera de grano, son potentes sitios de nucleación para la formación de microcavidades intergranulares [18]

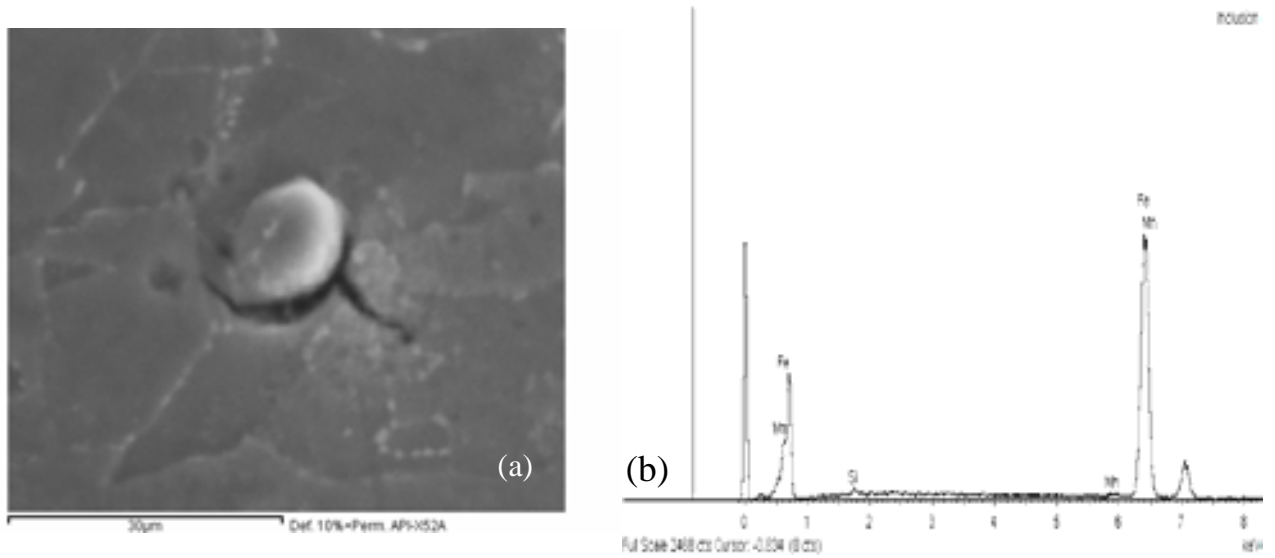


Figura 3.17. (a) Observamos una inclusión metálica tipo esférica, (b) análisis químico.

En la figura 3.17 (a) se observa un agrietamiento transgranular por precipitación de hidrógeno, que produce el debilitamiento de la interfase entre la inclusión y la matriz. Esta imagen nos demuestra que las inclusiones son las más probables y propensas a sufrir agrietamiento por las deformaciones y atrapamiento de hidrógeno la inclusión está compuesta de Fe, Si y Mn que forma algún tipo de carburo.

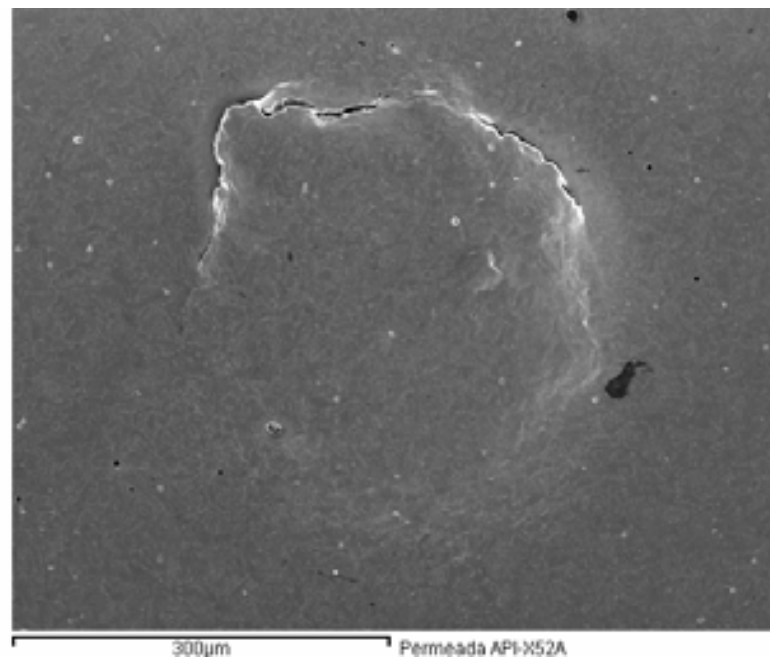


Figura 3.18. Presentamos la imagen de una ampolla producida por el exceso de hidrógeno que se ancla en el interior del metal provocando un daño permanente en la superficie.

Imágenes tomadas aleatoriamente

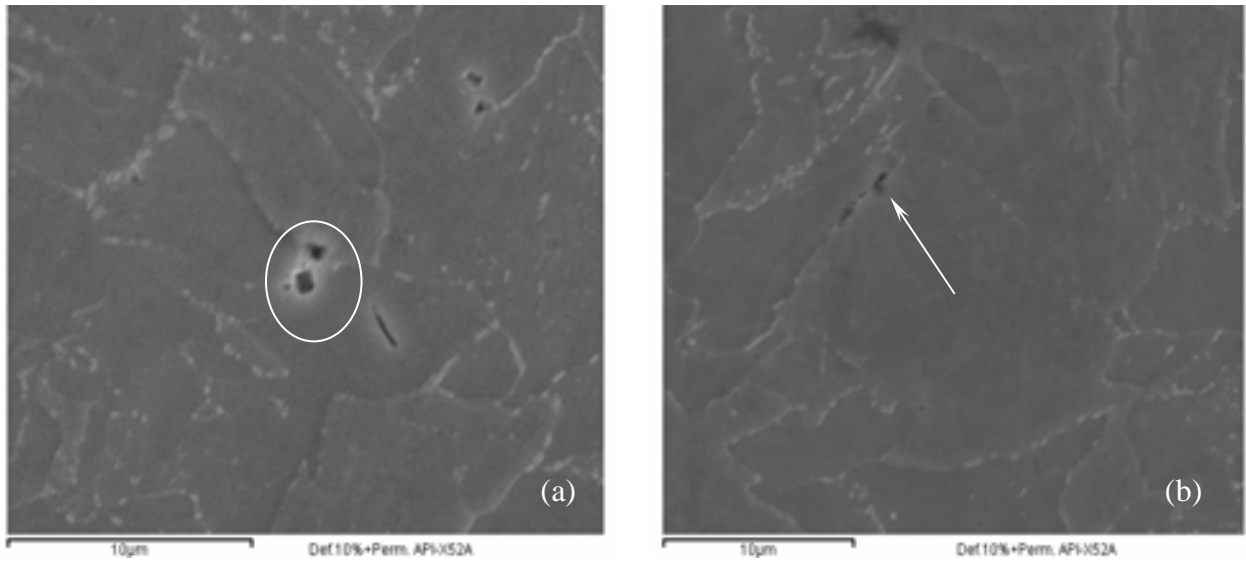


Figura 3.19 (a) Imagen de una inclusión y una cavidad. (b) Imagen de una cavidad sobre la frontera de grano.

En la figura 3.19 (a) se observa una inclusión y una cavidad que son 2 mecanismos que van a generar una grieta, en la foto la inclusión y la cavidad están a una distancia muy corta para que probablemente se inicia una grieta. (b) se presenta la imagen de una cavidad que va creciendo sobre la frontera de grano hasta transformarse en una grieta intergranular, este crecimiento es debido a que en la fronteras de Grano son zonas con mayor susceptibilidad a agrietarse por tener algún tipo de segregación de elementos aleantes, o halla un defecto interno que propicie el agrietamiento.

La decohesión esta asociado con el agrietamiento por hidrogeno con un decremento en la fuerza de atracción atómica como resultado de la concentración local de hidrogeno.

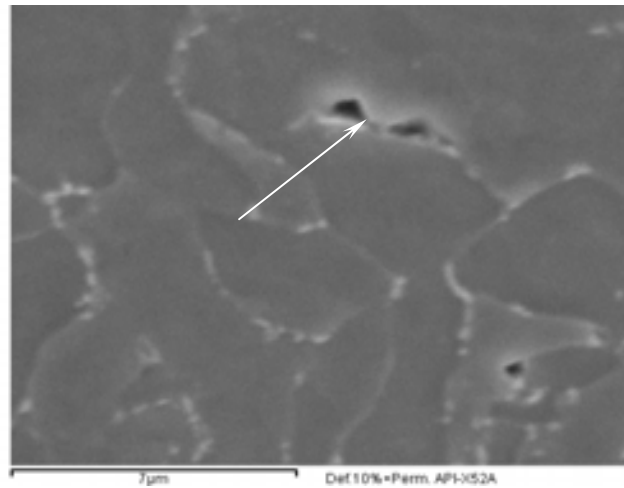


Figura 3.20. Imagen de 2 grietas en la frontera de grano.

En la figura 3.20 se observan 2 grietas en la frontera de grano que van creciendo en la misma dirección, como habíamos mencionado anteriormente las frontera de grano son áreas con mayor susceptibilidad a agrietarse por la acumulación de esfuerzos residuales, dislocaciones, segregaciones y defectos internos. La severidad del hidrógeno en la superficie del acero API X-52A produjo agrietamientos en fronteras de grano.

3.11 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52B SIN DEFORMACION.

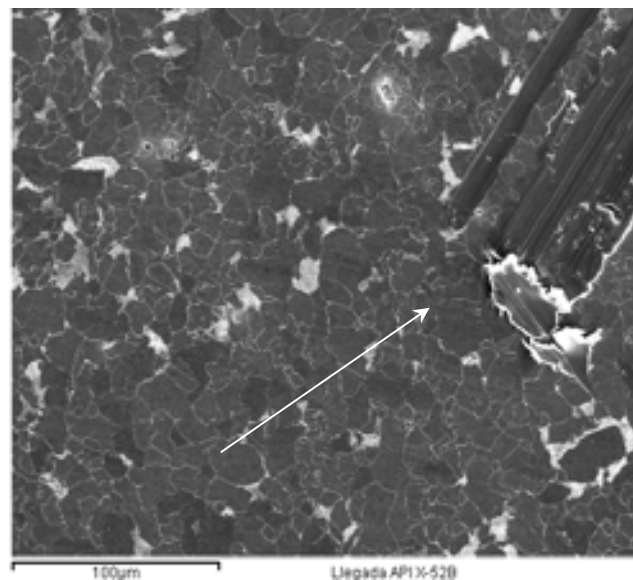


Figura 3.21. Vista general de una microestructura de un acero API X52 de llegada con la marca distintiva

Se observan colonias de ferrita y cementita a diferencia del Acero API X 52 B este no tiene un tratamiento térmico.

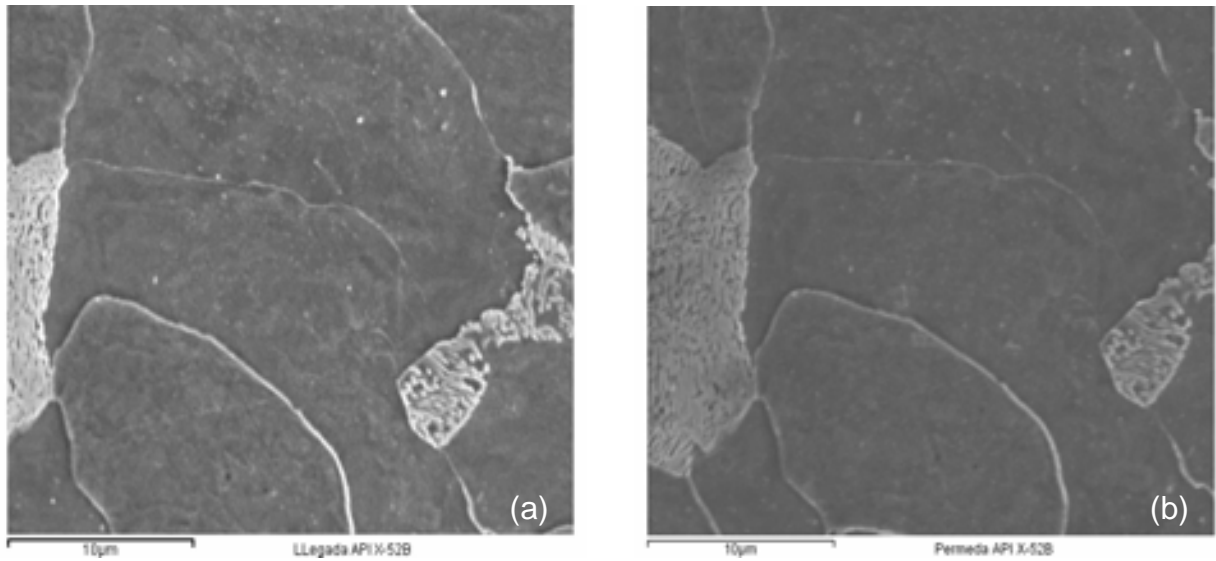


Figura 3.22. (a) Micrografía de un acero API X 52B en condición de llegada. (b) Imagen de un acero API X52B permeado.

No se observa algún cambio en la microestructura esto se debe a que quizás no hay presencia de fases secundarias como lo son precipitados, inclusiones en las que el hidrogeno atómico pudiera ser atrapado.

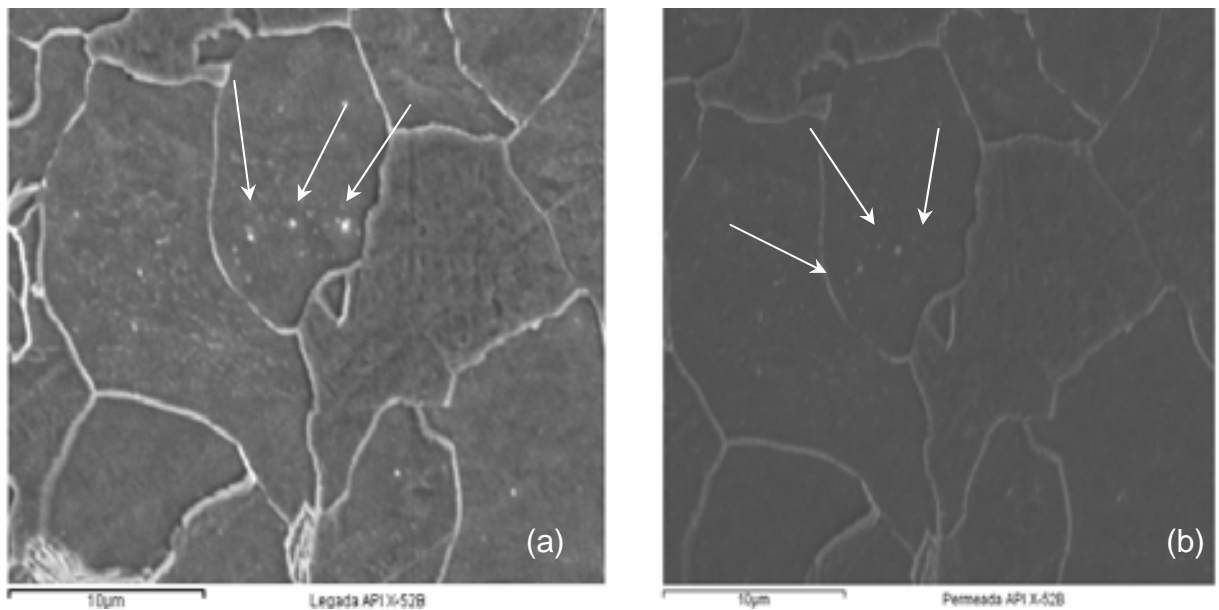


Figura 3.23. (a) Imagen de un acero API X 52B de llegada sin tratamiento térmico, (b) Imagen de un acero API X52B permeado.

En la figura 3.23 (a) hay 3 carburos finos que al permear se desprende y quizás forman cavidades en las que el hidrogeno pueda anclarse.

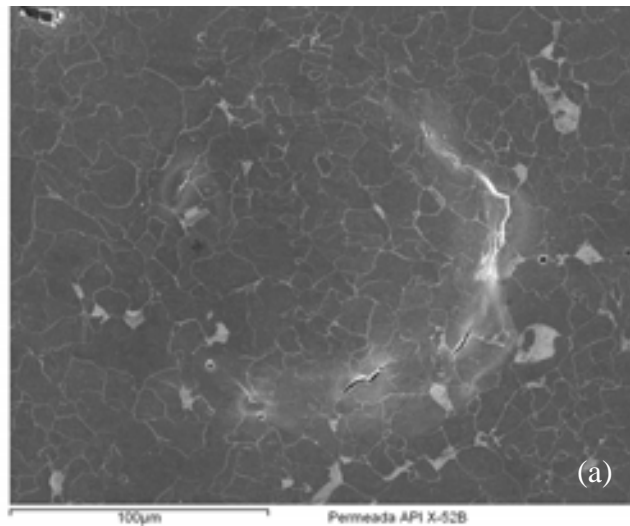


Figura 3.24. (a) Microestructura de un acero API X52B con una ampolla de hidrogeno en la superficie.

Es bien conocido que los productos de acero son muy susceptibles al ampollamiento por hidrogeno, cuando la concentración de hidrogeno en el acero excede un máximo nivel de concentración induce defectos o deformaciones que podría ser resultado de una alta concentración de presión el cual provocara fisuras o cavidades internas. [16]

Las imágenes son tomadas aleatoriamente alrededor de la ampolla y que son promovidas por la presencia de fósforo, azufre y otras impurezas.

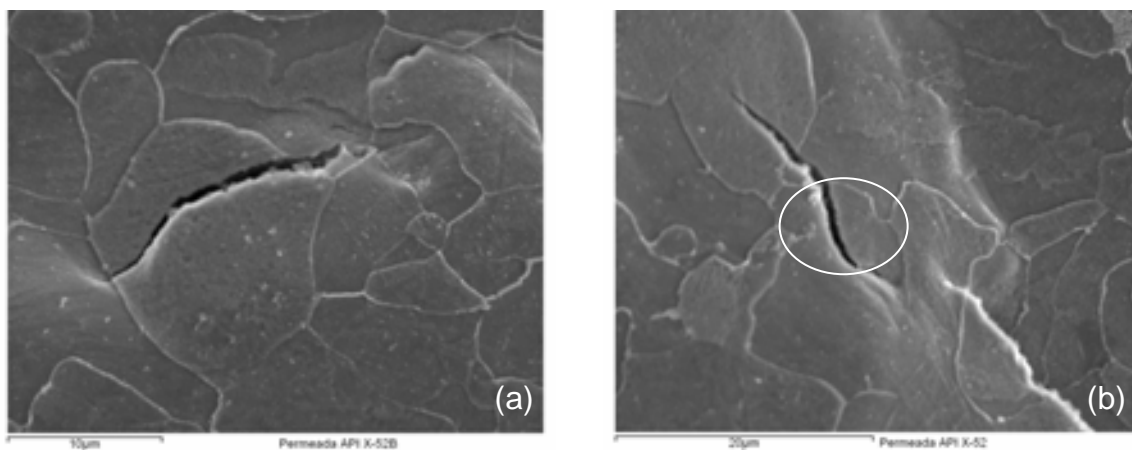


Figura 3.25. (a) Agrietamiento transgranular de un acero API X52B en condición de llegada. (b) Agrietamiento de un acero API X52B después de permear.

En la figura 3.25 (a) y (b) se observan que las grietas inician en límite de la frontera del grano y se propagan transgranularmente y en forma escalonada, como se había mencionado anteriormente las grietas se generan en los límites de grano por las concentraciones de esfuerzos residuales o por fases secundarias que se encuentren cerca de la frontera de grano.

3.12 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52B CON DEFORMACIÓN DEL 2.5%.

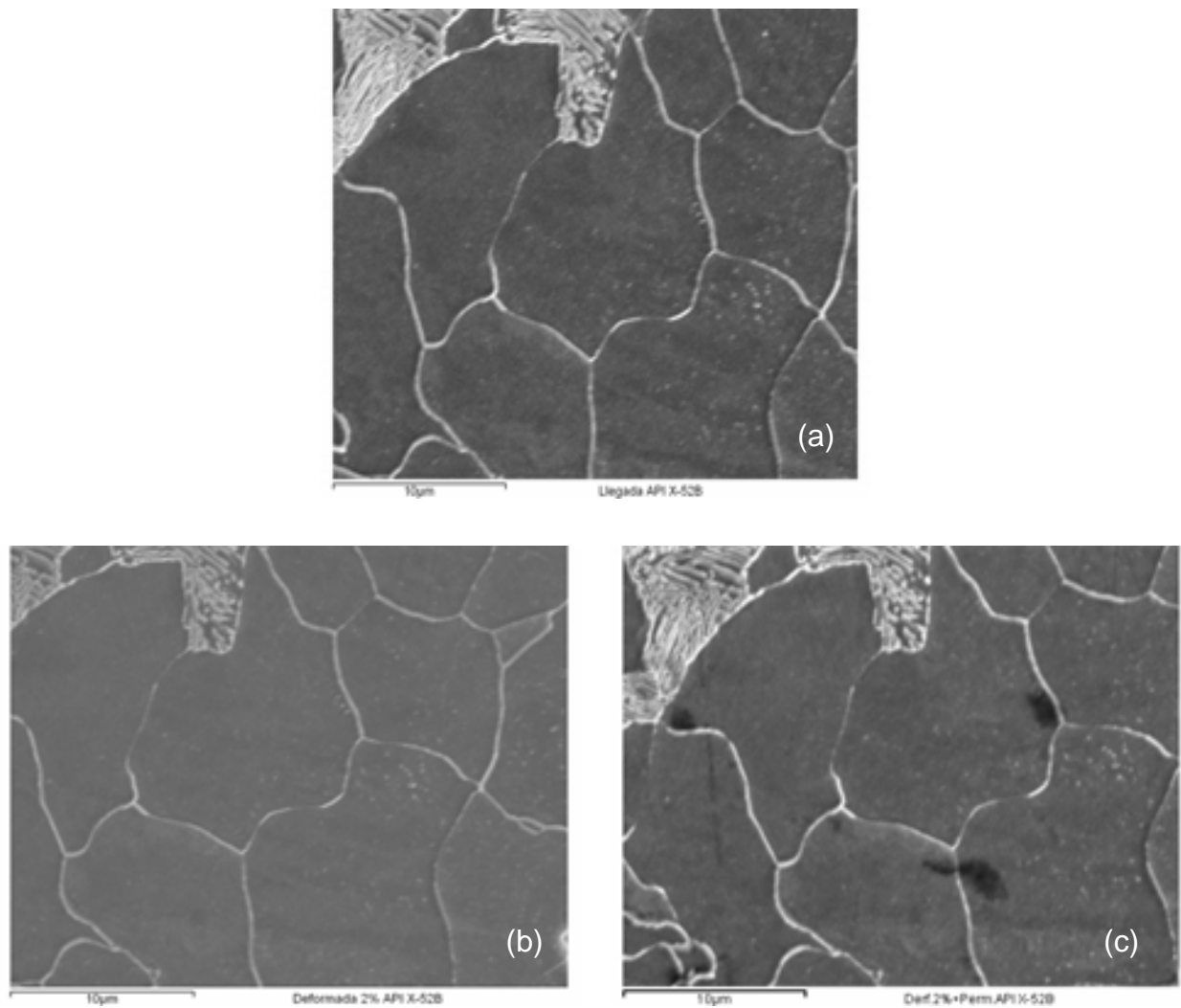


Figura 3.26. (a) Microestructura de un acero API X 52B de llegada sin deformación. (b) Microestructura de un acero API X52B deformado 2% (c) Microestructura con deformación de 2.5% y permeada

En la figura 3.26 (b) no se observa algún cambio en la superficie de la microestructura presentando una microestructura homogénea, es interesante observar que es difícil que en este tipo de microestructuras se ancle el hidrógeno en la figura 3.26 (c) solo se observan productos de oxidación

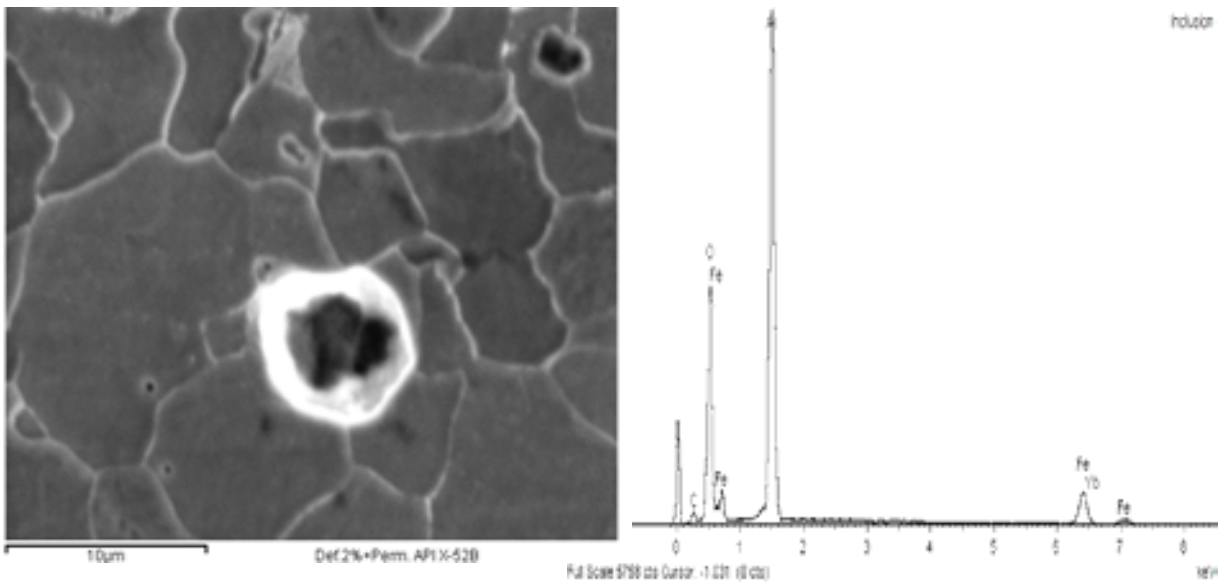


Figura 3.27 Se identifico una inclusión tipo esférica que contiene Fe y C.

EL carbono es formador de carburos de hierro y estas inclusiones tienen la habilidad de atrapar hidrógeno.

3.13 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52B CON DEFORMACIÓN DEL 5%.

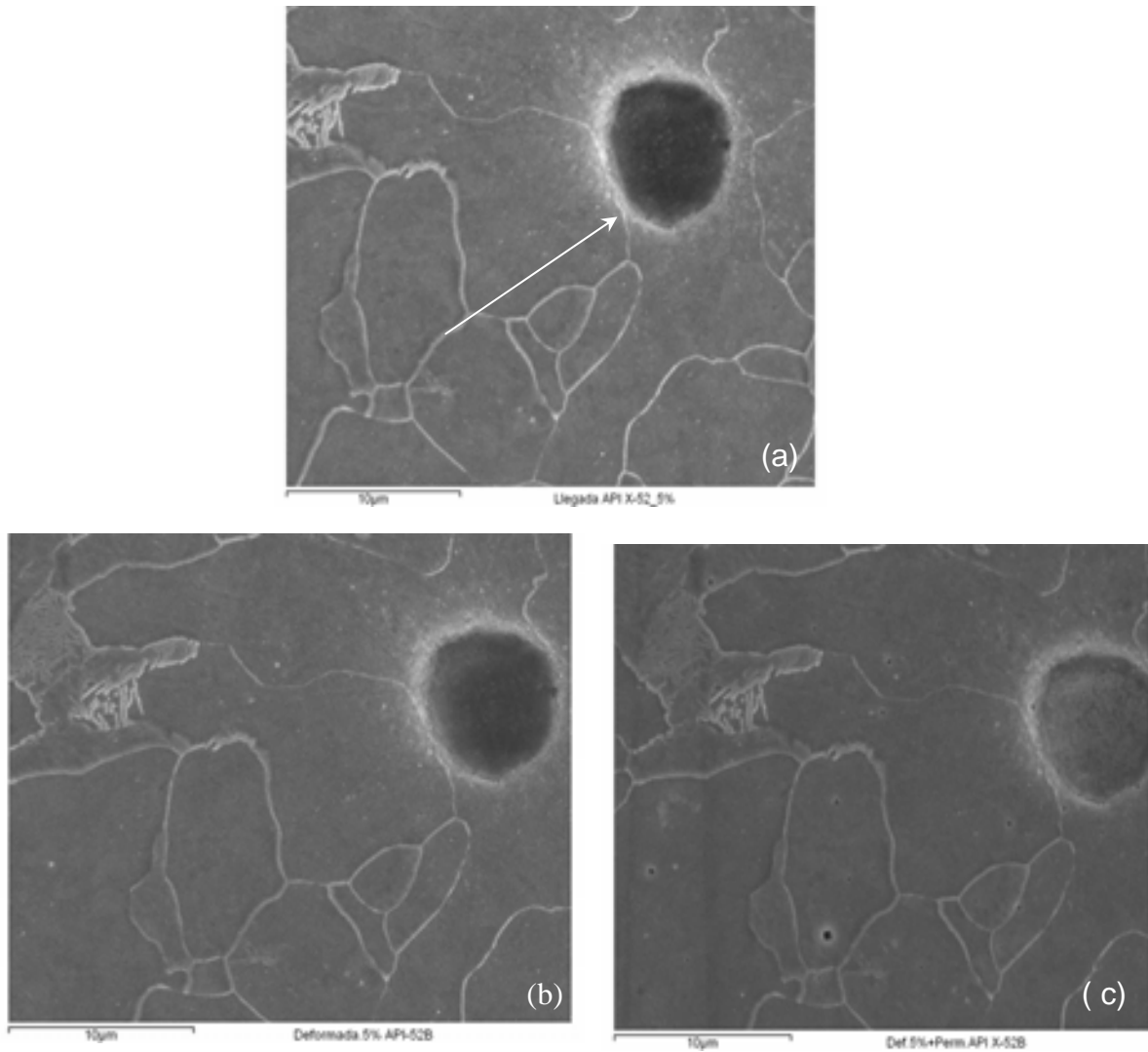


Figura 3.28. (a) Inclusión tipo esférica de un acero API X52B de llegada (b) Imagen de una acero API X52B después de haber sido aplicado el 5% de deformación. (c) Imagen de un acero API X52B deformada al 5% y permeada.

En la imagen 3.28 no se observó que haya habido una deformación de la microestructura esto es quizás porque no fue aplicado homogéneamente el esfuerzo de tensión sobre toda la superficie

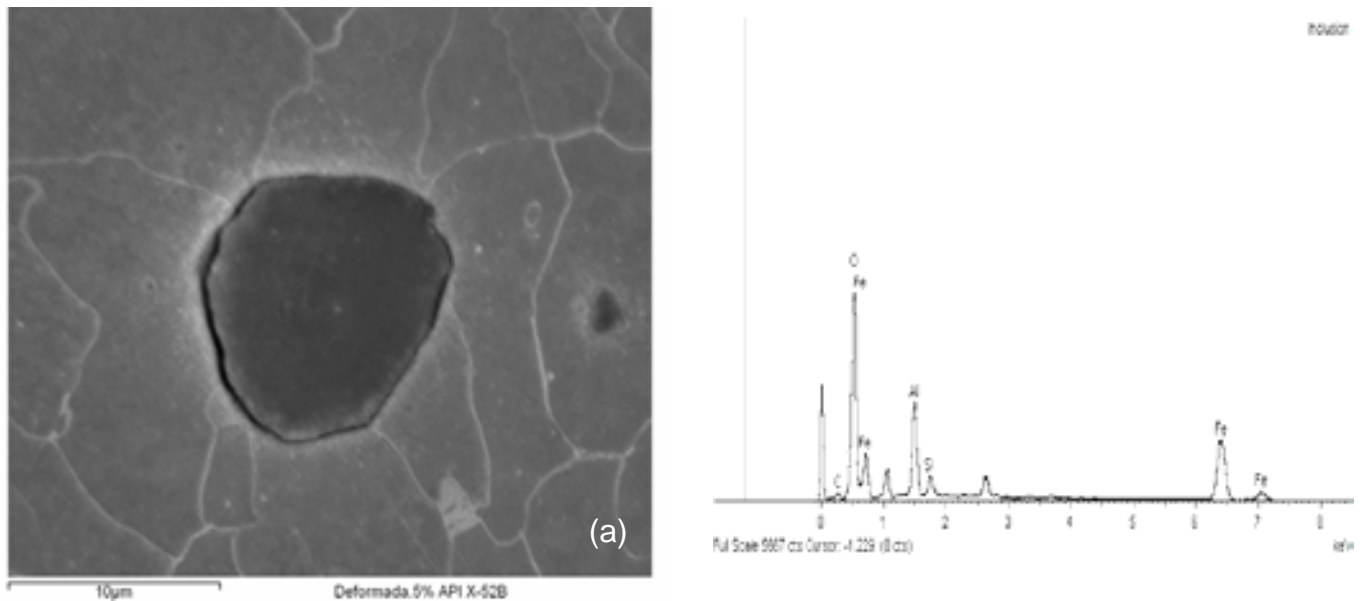


Figura 3.29. (a) Imagen de un acero APIX52B con una inclusión metálica tipo esférica con su respectivo análisis

En la figura 3.29 el análisis del espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) ha encontrado en la inclusión elementos como Fe, C, Al, y Si, que al combinarse con el carbono forma carburos.

El carburo es una combinación de carbono con elementos de aleación (Cr, Mo, W y V) su formación ocurre durante el tratamiento térmico.

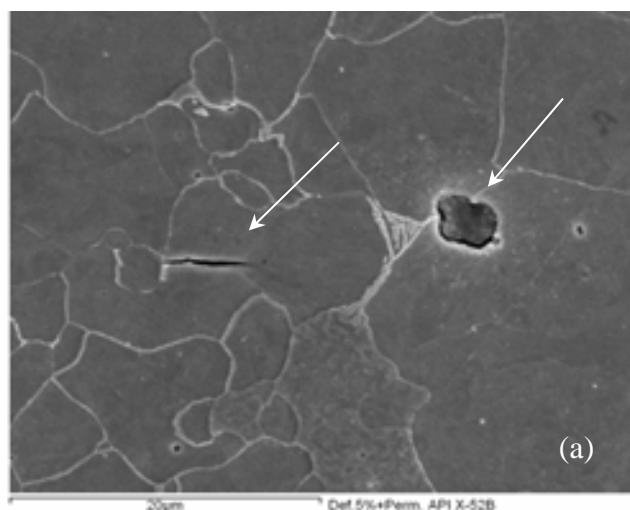


Figura 3.30. (a) Imagen tomada de un acero API X 52B deformado y perneado.

Como se puede observar en la figuras existe una grieta intergranular y una inclusión tipo esférica que son dos mecanismos propicios para provocar la falla del material.

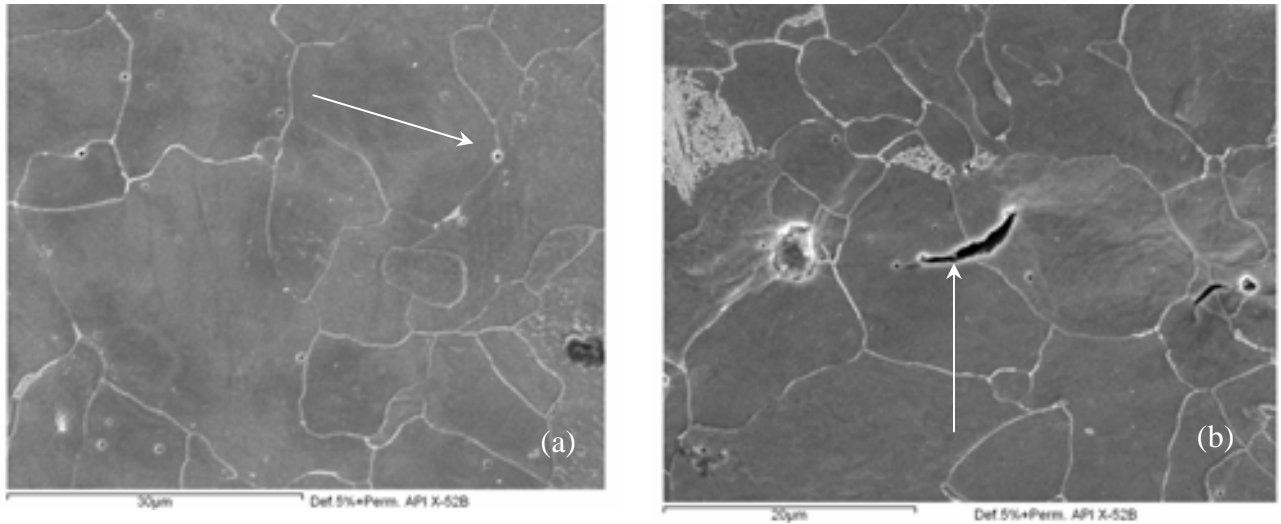


Figura 3.31. (a) Micrografía de un acero API X52B deformada y permeada, (b) Micrografía de un acero APIX52B con una grieta transgranular.

En la figura 3.31 (a) se observan cavidades, que son ocasionadas por el desprendimiento de carburos finos. (b) En la microestructura se observa una grieta transgranular la que va de grano a grano, la severidad del hidrógeno se observa por el daño hecho sobre la superficie de la microestructura.

La influencia de una microestructura heterogénea tiene mas habilidad para atrapar hidrogeno y hay la posibilidad que haya un enriquecimiento de hidrogeno iniciando una grieta.

3.14 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52B CON DEFORMACIÓN DEL 10%.

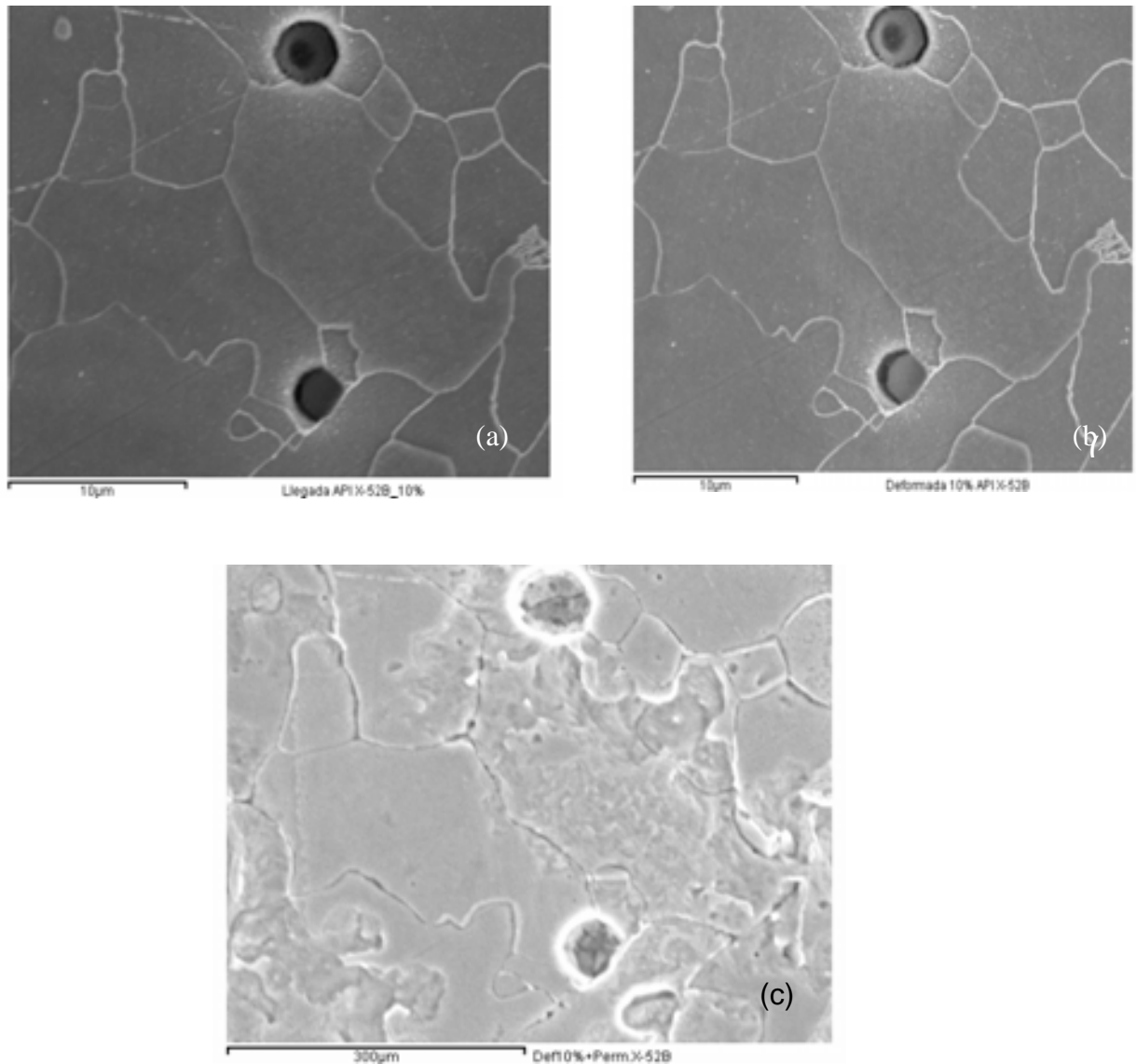


Figura 3.32. (a) Imagen de una microestructura de acero API X 52B de llegada. (b) Imagen de un acero API X52B después de haber aplicado el 10% de deformación. (c) Imagen de una microestructura después de haber sido permeada.

En la figura 3.32 se observan inclusiones tipo esféricas.

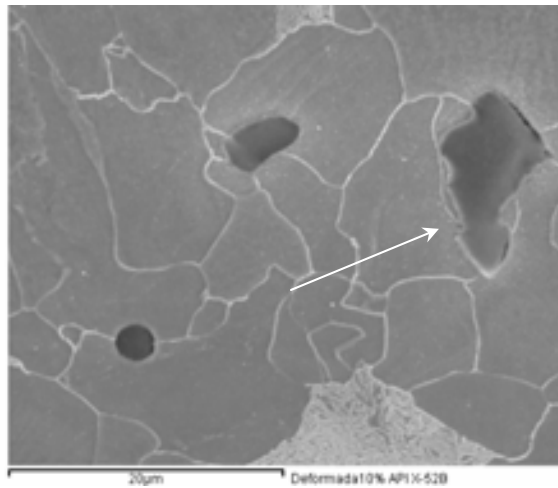


Figura 3.33. Imagen de un acero APIX52B deformada a un 10%.

Se observa una inclusión irregular que se encuentra a la mitad de la frontera de grano las inclusiones son partículas de material extraño en la matriz metálica.

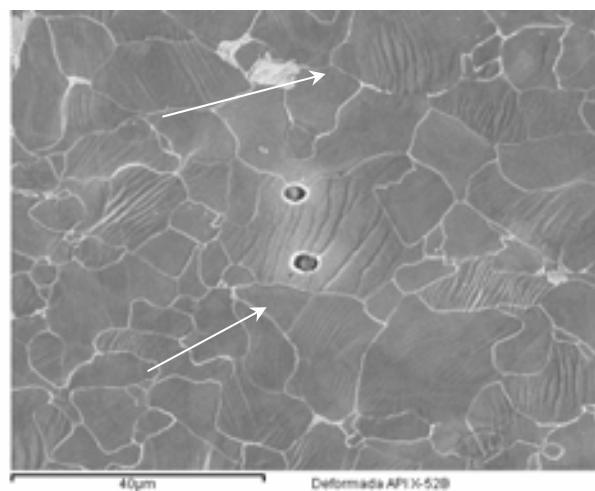


Figura 3.34. Imagen de un acero APIX52B deformado a un 10%

En muchos metales, las bandas de deslizamiento tienden a ser onduladas e irregulares, así que las direcciones de deslizamiento de un metal BCC siempre van en dirección $\langle 111 \rangle$. También se observan 2 inclusiones del tipo esféricas que se están descohesionando y que son sitios potencialmente activos para formar una cavidades

En [16] se estudiaron 3 diferentes microestructuras, una ferrita acicular, ferrita-bainita y ferrita – perlita, se detecto que las microestructuras que tienen una alta susceptibilidad al SSC que son las microestructuras ferrita- bainita y ferrita-perlita.

3.15 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO APIX52C SIN DEFORMACIÓN.

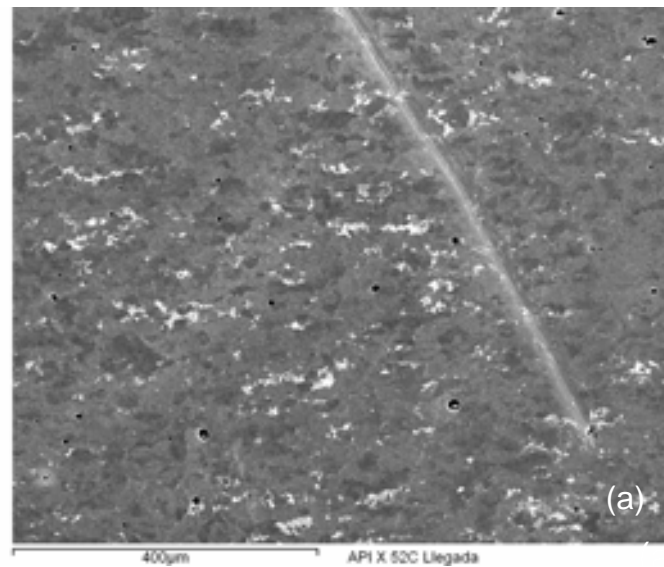


Figura 3.35. (a) Vista general de una microestructura de un acero API X 52 C de llegada con colonias de perlita y ferrita.

Las principales causas del SSC son la alta densidad de defectos que se forman durante el proceso de manufacturación como el tratamiento térmico.

Las fallas pueden ser consecuencia de la fabricación del material o por la presencia de elementos agresivos en el fluido, por ejemplo en el transporte de gas amargo se tiene hidrógeno libre el cual difunde en el interior de la pared del acero provocando alguna falla en el material [18].

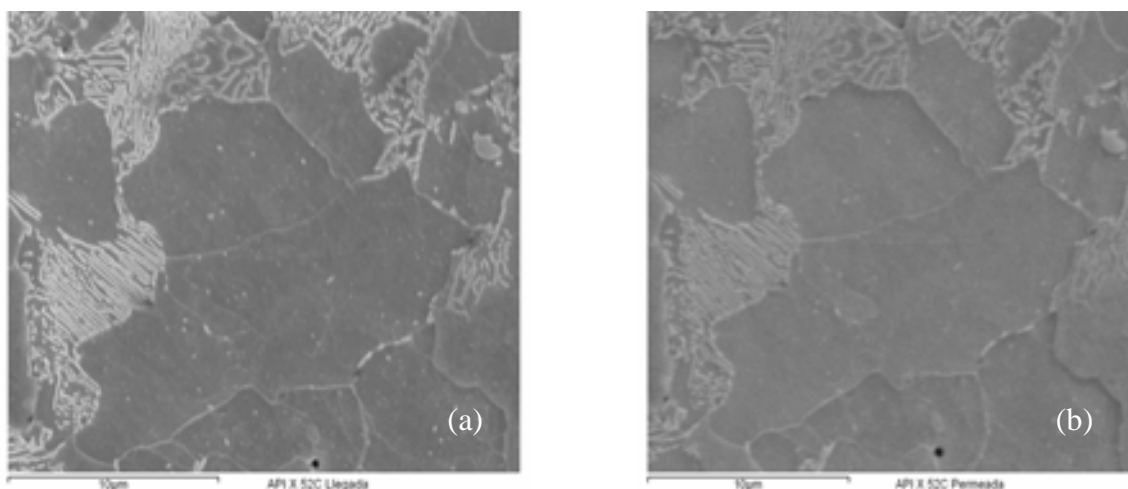


Figura 3.36. (a) La microestructura esta en condición de llegada. (b) Microestructura, de una acero API X52C con cavidades en la frontera de grano y desprendimiento de carburos finos.

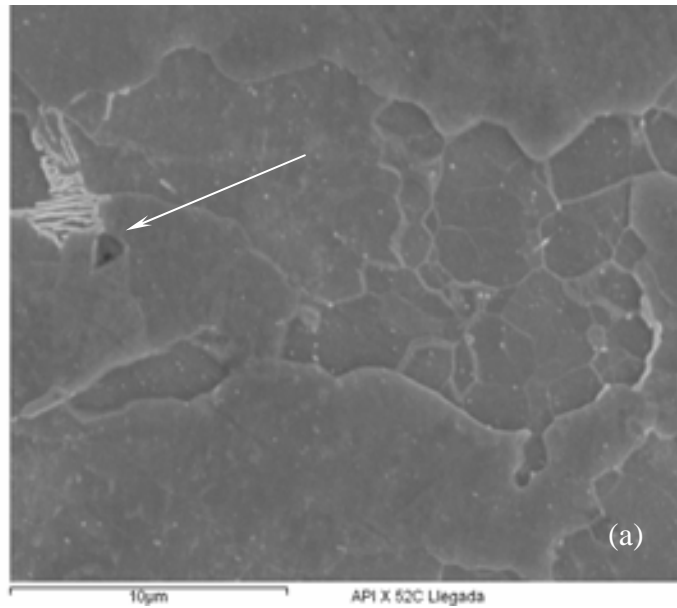


Figura 3.37. (a) Microestructura de un acero API X52C en condición de llegada

Se observa una partícula cuboidal, este tipo de partículas cuboidales se forman por altos contenidos de nitrógeno que se usa para procesos de refinación del acero, el nitrógeno tiene un defecto dañino de atrapar al Nb para formar partículas cuboidales grandes. [2]

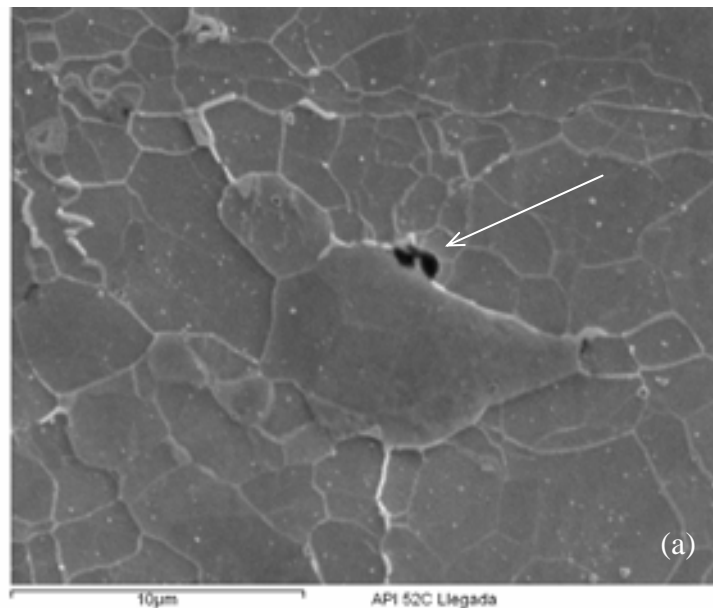


Figura 3.38. (a) Imagen de un acero APIX52C en condición de llegada con una cavidad en la frontera de grano.

Es bien conocido que la presencia de ácido sulfídrico (HS) tiene un papel importante en las fallas de aleaciones que son resistentes a la corrosión, promueve el desarrollo de fracturas a través del agrietamiento por hidrógeno (HI) muchas de las fallas por SSC son asociadas con la generación de hidrógeno [19].

3.16 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X 52C CON DEFORMACIÓN DEL 2.5%.

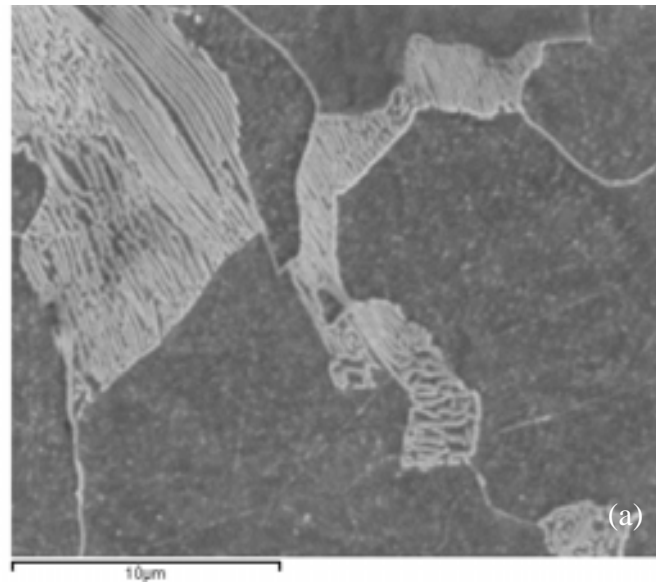


Figura 3.39. (a) Microestructura de un acero API X 52C en condición de llegada.

Se observan colonias de ferrita y perlita en la microestructura. La acumulación de carbono en las fronteras de grano ferrítico es debida a la segregación de átomos de carbón [23].

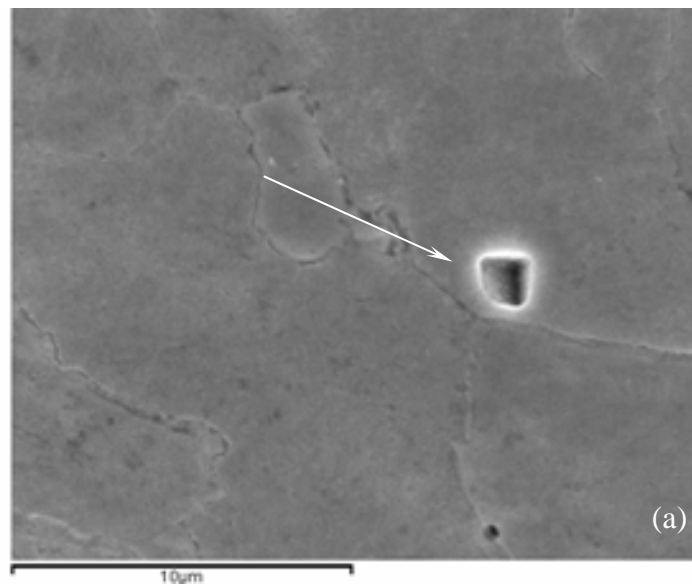


Figura 3.40. (a) Microestructura de un acero API X52C.

En la Imagen 3.40 se observa la imagen de una partícula cuboidal, este cambio de morfología puede ser provocado por una inestabilidad en la interfase.

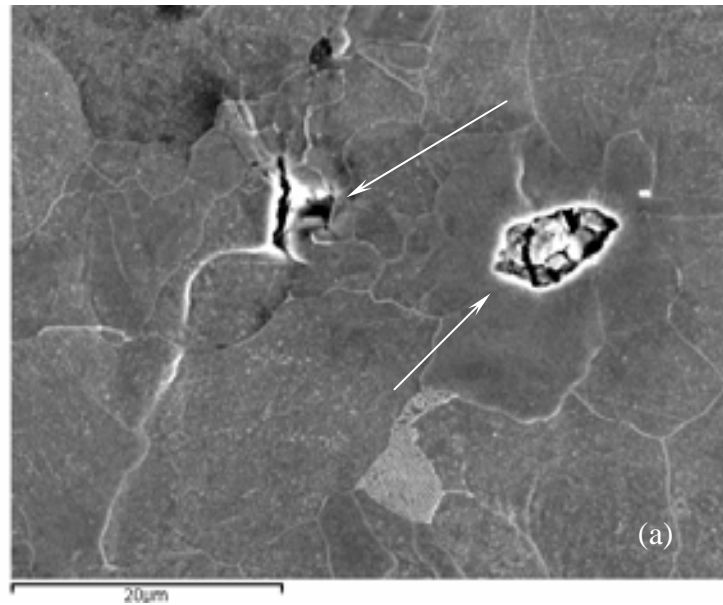


Figura 3.41. (a) Microestructura de un Acero API X 52C. Se observa una inclusión y una grieta en el límite del grano. Las fallas que ocurren en servicio son iniciadas por concentradores de tensión.

3.17 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X 52C CON DEFORMACION DEL 5%.

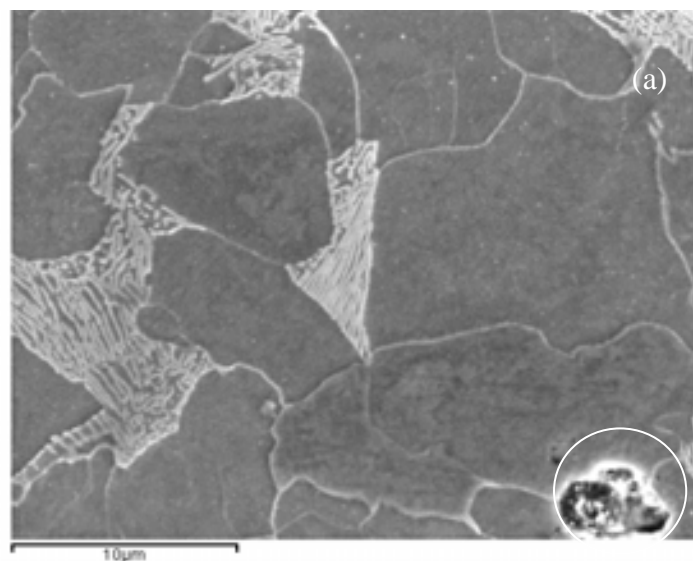


Figura 3.42. (a) Microestructura de un acero API X52 C de llegada se observa colonias perlita y una inclusión típica.

Las fracturas ocurren por formación de cavidades que son desprendimiento de alguna inclusión que deja un hueco lo suficientemente grande como para que se ancle sin dificultad el hidrógeno provocando fragilidad en la microestructura y promueva el agrietamiento en la superficie de la microestructura que después se conectara a lo largo de las bandas de deslizamiento. [20]

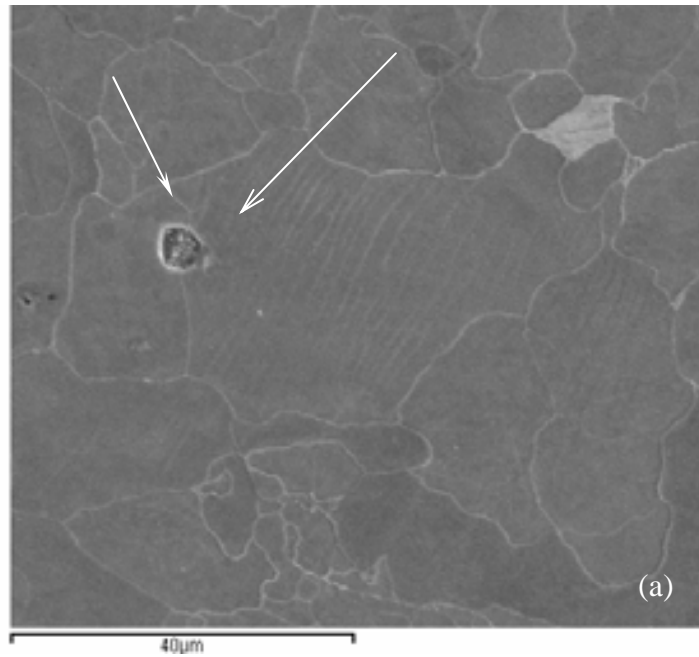


Figura 3.43. (a) Microestructura de un acero API X52C con deformación de un 5%.

En la figura 3.43 se observa una microestructura con bandas de deslizamiento en su superficie lo interesante de esta imagen es que presenta una inclusión con bandas de deslizamiento que van en dirección a la inclusión y quizás sea posible un desprendimiento de la misma ocasionando una cavidad.

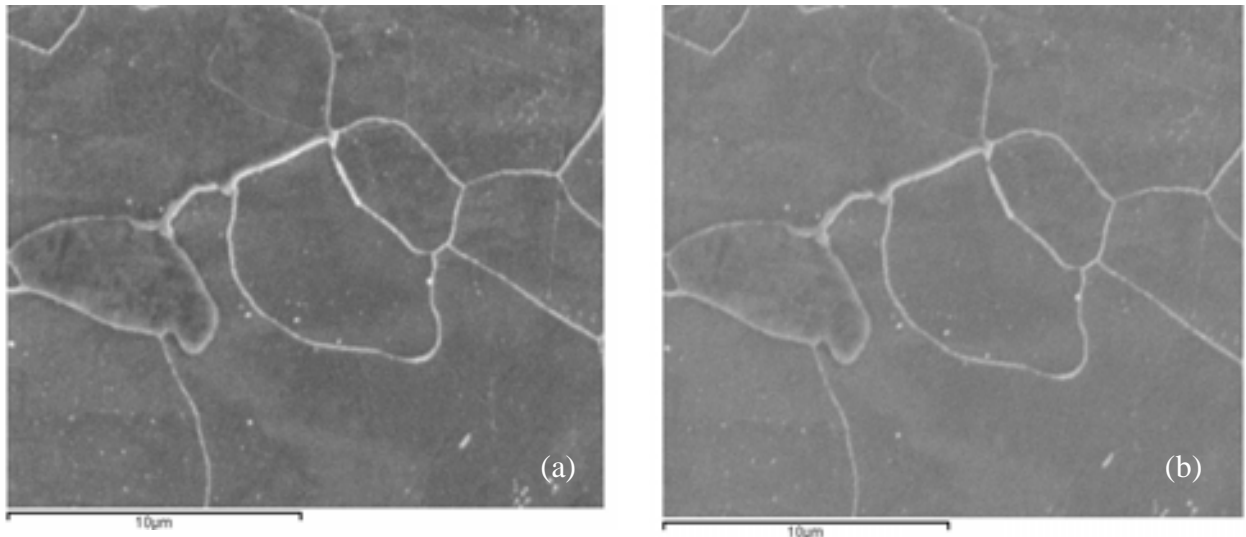


Figura 3.44. (a) Es la imagen de un acero API X52C deformado a un 5%, se observan carburos finos y esta libre de defectos internos. (b) La microestructura después de ser deformada no presenta bandas de deslizamiento.

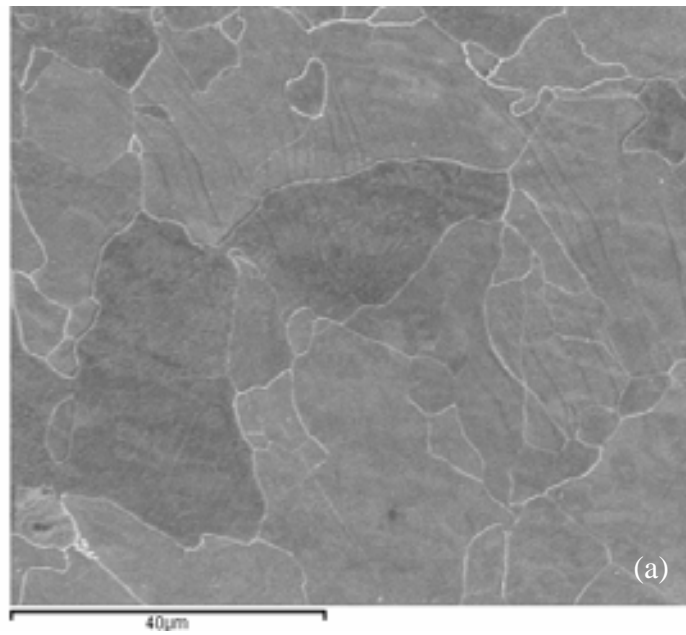


Figura 3.45. (a) API X52C con deformación del 5%

En muchos metales, las bandas de deslizamiento tienden a ser onduladas e irregulares, en cristales cúbicos los índices de direcciones cristalográficos son los componentes vectoriales así que las direcciones de deslizamiento de un metal BCC siempre van en dirección $\langle 111 \rangle$.

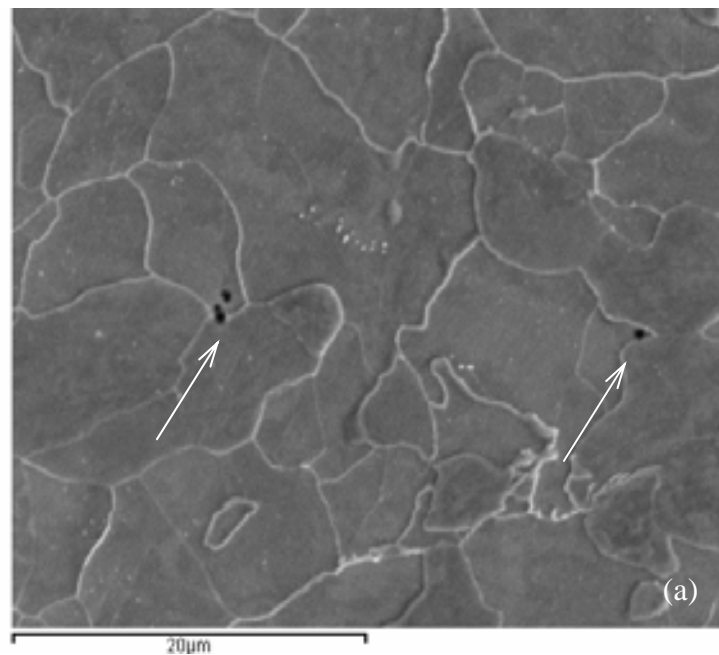


Figura 3.46. (a) API X52C con deformación del 5%.

Se observa en la frontera de grano cavidades producto de la permeabilidad de hidrógeno.

3.18 MICROFOTOGRAFÍAS DE LA MICROESTRUCTURA DE UN ACERO API X52C CON DEFORMACIÓN DEL 10%.

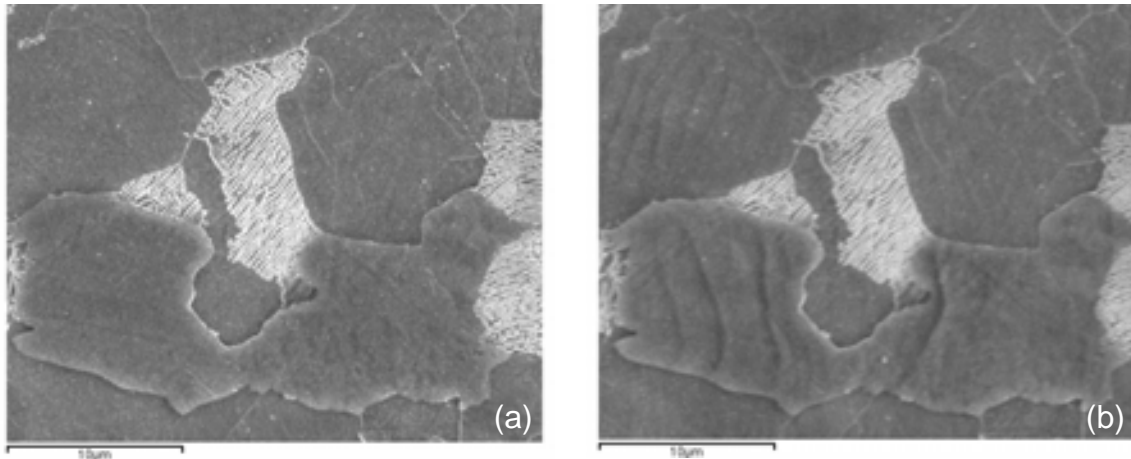
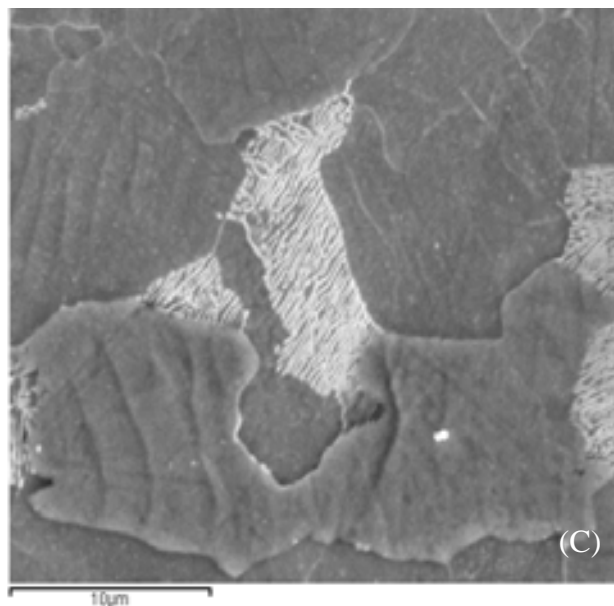


Figura. 3.47. (a) Microestructura de un acero API X52C en condición de llegada. (b) Microestructura deformada a un 10 %, se observan bandas de deslizamiento.

Las bandas de deslizamiento son un grupo de líneas de deslizamiento estrechamente espaciadas que tienen la apariencia de ser onduladas e irregulares, en la que la dirección de deslizamiento es normalmente $\langle 111 \rangle$ para cristales bcc. [11]



Figuras 3.48. (a) API X52C con deformación del 10%

La influencia de la deformación plástica sobre el comportamiento del hidrogeno esta relacionado con el efecto de atrapar y acelerar el transporte de hidrogeno por movilidad de dislocaciones.

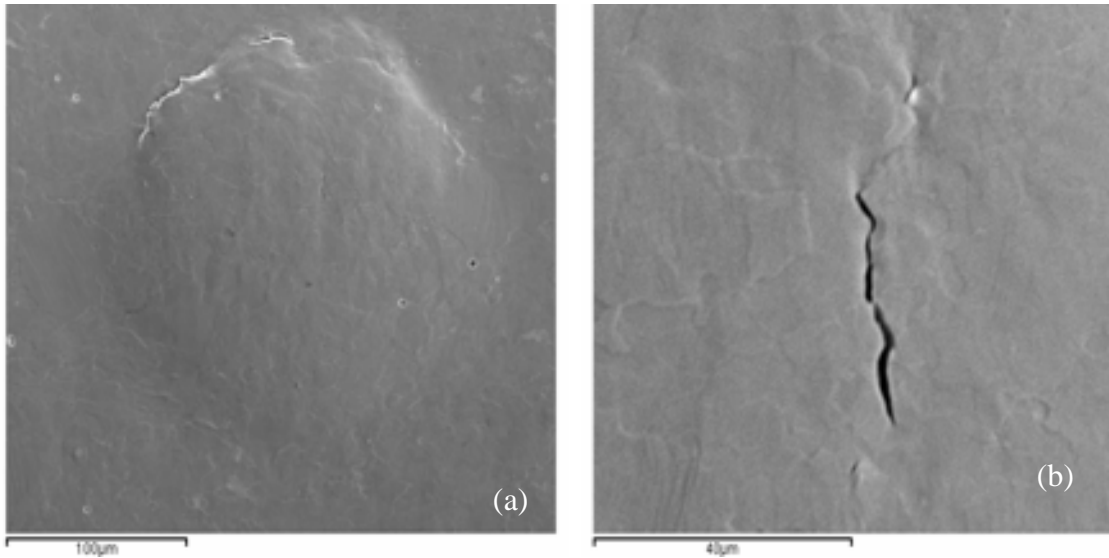


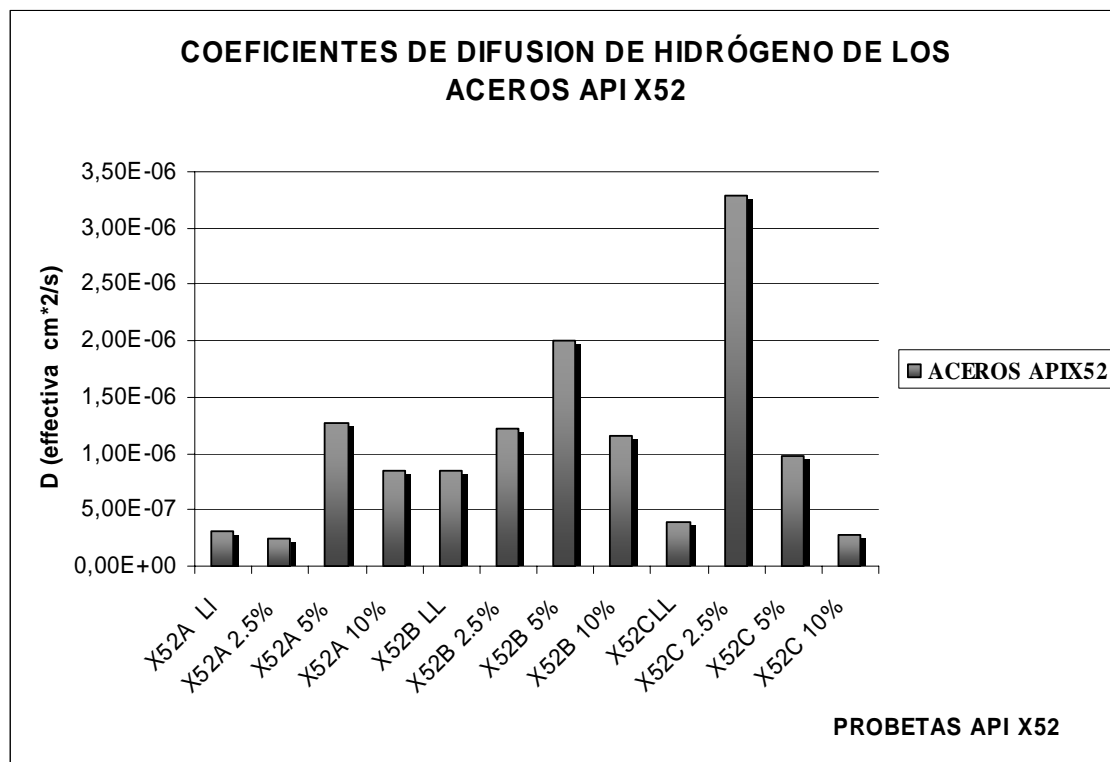
Figura 3.49 (a) Blister formado por un exceso de hidrogeno en un acero API X52 (b) Las morfologías de la grietas por permeabilidad por hidrogeno se encuentran generalmente de forma escalonada generándose alrededor una frontera de grano.

Cuando existe suficiente hidrógeno en la estructura cristalina o inhomogeneidades metalúrgicas (trampas), los átomos de hidrogeno pueden recombinarse para tomar moléculas de H_2 , las cuales generan altas presiones suficientes para romper las uniones interatómicas, formando cavidades macroscópicas y microscópicas llamadas blister (ampollas) con lo cual la teoría de la presión de hidrogeno es valida a partir de la formación de ampollas.

En al figura 3.49 (b) las ampollas también erupcionan en la superficie formando grietas.

3.19 RELACIÓN MICROESTRUCTURA COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO.

A continuación se muestran graficas comparativa de los coeficientes de difusión de hidrógeno de los aceros API X52.



Gráfica 3.30 Comparación de los coeficientes de difusión de hidrógeno de los aceros API X52.

El acero API X52A, muestran una microestructura con presencia de ferrita acicular y carburos finos, en las fronteras de grano producto del tratamiento térmico, durante su fabricación, el comportamiento del coeficiente de difusión de hidrógeno, en este acero es el menor de los tres aceros estudiados. Un menor coeficiente de difusión efectivo puede ser asociado a la combinación de rutas de difusión (sitios Intersticiales, densidad de dislocaciones y la naturaleza y cantidad de fronteras de grano). La combinación de estas trayectorias junto con la densidad de sitios irreversibles modifican el valor del coeficiente de difusión efectivo. En este caso el coeficiente de difusión aumenta conforme se incrementa el grado de deformación del acero API X52A. Entonces las redes de dislocaciones generadas por la deformación deben favorecer la difusión de hidrógeno.

Debe notarse que incluso el efecto es inverso cuando solo se ha deformado a 2.5%, aún cuando la disminución es muy pequeña y que puede tomarse como producida por el error experimental.

La microestructura de el acero API X52B presenta una microestructura con colonias de ferrita y perlita, es un acero limpio, con pocas inclusiones no metálicas y presenta los valores del coeficiente de difusión de hidrógeno más uniformes, por lo que hay un menor efecto del grado de deformación del acero sobre el coeficiente de difusión efectivo del hidrogeno en este acero.

El coeficiente de difusión efectivo máximo se presenta a 5% de deformación disminuyendo con 10% de deformación. Este fenómeno puede explicarse si se considera las redes de dislocaciones como vías rápidas de difusión del hidrogeno, pero si la densidad alcanza una densidad critica esta puede ser un factor que disminuya el coeficiente de difusión efectiva.

El efecto de la microestructura sobre el comportamiento de la difusión de hidrógeno en cada uno de los acero es diferente, durante la etapa de experimentación observamos que el Acero API X52C tiene muchas inclusiones y presenta una microestructura ferrítica perlítica, tiene coeficientes de difusión efectivos de hidrógeno bajos con respecto a los otros 2 aceros, esto es indicativo de que hay un mayor atrapamiento de hidrógeno, este puede ser por la precipitación en forma molecular del hidrógeno en vacíos internos tales como inclusiones que a causa de la absorción y difusión del hidrógeno atómico, producirá grietas internas que pueden ser tan fuertes como para hinchar la capa exterior del metal y dependerá del tiempo para que exista un agrietamiento y fracture al metal.

El acero que presento una menor susceptibilidad al hidrógeno es el API X52B en segundo lugar el API X52A y con mayor susceptibilidad al hidrógeno es el acero API X52C.

3.20 DISCUSIÓN GENERAL.

Los resultados experimentales demostraron que altas concentraciones de hidrogeno causan agrietamiento en la superficie de los 3 tipos de acero API X52. Sin embargo se observa que en las zonas mas homogéneas existe una menor probabilidad de que el hidrogeno se ancle, las inclusiones que se presentaron fueron de tipo esférica y cuboidales en los 3 aceros, pero el que tenia mayor inclusiones era el acero API X52C.

G.H YU, Y-H CHENG y W CHU [22] Estudiaron el efecto del enriquecimiento de hidrógeno en las inclusiones, encontrando que al ser tan alta la concentración de hidrogeno molecular se ancla en algún precipitado provocando una presión interna hidrostática, esta rompe con la interfase de la matriz generando un desprendimiento del precipitado ocasionando una cavidad.

S.U. KOH, J.S KIM, B.Y YANG y K.Y. KIM [23] Investigaron que en las microestructuras de ferrita y perlita, son sitios de nucleación que incrementan la susceptibilidad a la SCC, es

por esta razón que los aceros API X52C son mas susceptibles al agrietamiento por hidrógeno aunado esto con los defectos intersticiales que sirven como trampas de hidrogeno.

En microestructuras homogéneas libres de defectos internos como inclusiones, cavidades, precipitados y dislocaciones mantienen una microestructuras con mayor resistencia al agrietamiento por hidrógeno esto es debido a que el anclaje del hidrógeno es menos probable que ocurra.

Las deformaciones plásticas producen el movimiento de planos cristalográficos de átomos que distorsionan la red provocando las trampas irreversibles (dislocaciones), en las que los átomos de hidrógeno se difunden intersticialmente en el interior de la microestructura generando el agrietamiento por hidrógeno.

La interacción del hidrógeno con la deformación plástica se calcula con el coeficiente de difusión efectivo que toma en cuenta la presencia de trampas reversibles e irreversibles.

Al parecer hay un aumento del coeficiente de difusión al aumentar el grado de deformación esto es debido al aumento de dislocaciones que actúan como trampas en la que los átomos de hidrogeno se difunden intersticialmente en el interior de la microestructura.

CAPITULO.-
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- El acero X52B presenta el mayor coeficiente de difusión efectivo en la condición de llegada. Este efecto está asociado a la microestructura y a la distribución de las inclusiones no metálicas. La microestructura es más homogénea que en el caso del acero X52C. Aparentemente las fronteras de grano actúan como vías rápidas para la difusión de hidrógeno, la densidad de fronteras tiene un efecto sobre la difusión efectiva. En el caso de tener una mayor superficie en los granos finos presentes en el acero X52C se incrementa el área donde el hidrógeno puede quedar atrapado, reflejándose en la disminución del D_{eff} .
- Hay un efecto del grado de deformación sobre el coeficiente efectivo de difusión de hidrógeno. A una deformación de 5% se encuentra el máximo del valor del coeficiente de difusión efectivo con excepción del acero X52 C cuyo máximo se encontró a 2.5% de deformación. Las redes de dislocaciones también son rutas rápidas para la difusión de hidrógeno y al aumentar el grado de deformación se generan más de este tipo de trayectorias para el hidrógeno. Dependiendo del acero, existe un grado de deformación en el cual las rutas llegan a ser más tortuosas que el efecto neto es la disminución del D_{eff} .
- El acero API X52C presenta los coeficientes de difusión efectivo más bajos de los tres aceros, mostrando un mayor efecto de la microestructura y de las inclusiones no metálicas. Este acero en especial tiene una mayor densidad de inclusiones no metálicas por lo que se incrementa la densidad de sitios irreversibles, combinado con una mayor área interfacial por la mezcla de tamaños de grano.
- La difusividad de hidrógeno decreciente con el incremento de la deformación plástica hasta cierto grado de deformación y después disminuye. Esto se asocia al incremento de rutas rápidas de difusión del hidrógeno y después a una mayor cantidad de rutas, haciendo más tortuosa la trayectoria de difusión.
- Aparentemente existe una concentración de dislocaciones óptima, en la cual el D_{eff} es máximo. Por arriba de esta concentración el valor de D_{eff} se ve disminuido.

- Los tres aceros presentan ampollamiento de la superficie, como resultado de la acumulación de hidrógeno en la superficie expuesta en la cámara de oxidación. Haciendo evidente la presencia de trampas irreversibles
- Un coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno con un valor bajo es indicativo que hay atrapamiento de hidrógeno en el acero. En trampas irreversibles.
- Un coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno con un valor alto es indicativo que hay una mayor difusión de hidrógeno en el acero y que la densidad de trampas irreversibles es menor.

Recomendaciones para trabajos posteriores.

Se recomienda realizar un barrido mas cerrado en los por ciento de deformación para dilucidar si

BIBLIOGRAFIA

- [1] Campillo Bernardo, **Albarrán José L.** y Martínez Lorenzo. "*Estudio de aceros microaleados para barras de refuerzo y tuberías*". En **Aceros estructurales: procesamiento, manufactura y propiedades**. Editado por M.H. Staia y J.M. Cabrera. CYTED, Barcelona, España, Noviembre 2003. ISBN: 84-96023-15-X.
- [2] José Luis Albarrán Gómez. **CORROSION BAJO ESFUERZO DE UN ACERO MICROALEADO EN AMBIENTES ACIDOS**. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas (Ingeniería Química), Facultad de Química, UNAM. Marzo 1999. pp. 200 - 234
- [3] Philippe Marcus "**corrosión Mechanisms in Theory and Practices**" Second Edition, revised and Expanded 2002, pp. 53-60
- [4] T.J. Carter, L.A. Cornish, **Hydrogen in metals, Engineering Failure Analysis** 8 (2001) 113-121.
- [5] G 96 Guide for Online Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrochemical Methods).
- [6] Dharma Abayarathna Ali Nayaghi, Overview of Hydrogen permeation measurement and monitoring techniques, Champion Technologies, Inc. 3130 FM 521, Fresno, Texas 77545.
- [7] Metals Handbook. Ninth Edition. Volumen II. Failure Analysis and prevention año 1978 pp. 170-184
- [8] Norma ASTM G 148 "**Standard Practice Uptake, Permeation, and Transport in Metal by and Electrochemical Technique**" pp 1--12
- [9] Norma ASTM G-E8-95^a "Standard Test Methods for tensión Testing of Metallic Materials" pp 1 - 20
- [10] R. E. Reed, Hill and Reza Abbaschian. Physical Metallurgy Principles. Third Edition. PWS Publishing Company. 1994, pp. 89-123.
- [11] William F. Smith "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales" Traducción Alicia Larena Pellejero Universidad Politécnica de Madrid tercera edición Mc Graw Hill. pp.195-249
- [12] S.K. Yen* and I.B.Huang "**Hydrogen Permeation Test in laminates: Application to Grain/Grain Boundary of AISI 430 Stainless steel**" *corrosión* Vol.59, no 11 pp.995-1000
- [13] R:B.Rebak,*L.Muchjin, and Z. Szlarka-Smialowska* "**Hidrogen Difusión and Accumulation in Automotive fasteners**" *corrosión*-Vol.53,No6,Año 1997, pp. 481-487
- [14] Jorge Amador del prado, asesor Enrique Martínez Martínez "**Influencia del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión amarga de aceros para conducción de hidrocarburos**" Año 1993 pp. 1-27

[15] Janusz Flis, J “ **Corrosion of Metals & Hidrogen – Related Phenomena** “ Año 1969 Editorial Elsevier pp. 293-310

[16] Autor: S.U. Koh, *J.S Kim,*B.Y. Yang,** and K.Y.Kim “**Effect of Line Pipe Steel Microstructure on Susceptibility to Sulfide Stress Cracking**” corrosión March 2004,Vol.6, No. 3 pp. 244 - 253

[17] edited by A.J Deardo Processing, Microstructure and properties of HSLA Steels .

[18]Jean Leyer and Pierre sutter, Cedric P.Linne and Yves M. Gunaltun “**Influence of the test Method on the SSC Treshold Stress of Octg and Line Pipe Steel Grades** corrosión 2002 No. 2053 pp. 1 - 3

[19] J.L. Albarrán, A Aguilar, L.Martínez and H.F López. “**Corrosion and Cracking Behavior in an API X-80 Steel Exponed to sour gas Enviroments**” corrosión Año 2002,Vol.58,No 9 pp.783-791.

[20] I. m Bernstein and A.W Tompson Zarneige-Mellon University Pittsburg, pensylvania. “**The Role of microstructure in hidrogen Embrittlement**”

[21] Autor: Yuichi Yoshino, “Influences on the Hidrogen Uptake by Steel in H2S corrosión NACE 1983 Vol.39 Numero 11 November

[22] Autor: G-H Yu-H Cheng, L Chen,L-J Qiao,Y-B Wang, and W-Y Chu “**Hidrogen Accumulation and hidrogen-induced cracking of API C90 Tubular Steel**” revista Corrosion -October 1997 Nace 1997,Vol.53 pp. 762-769

edited by A.J Deardo Processing, Microstructure and properties of HSLA Steels