



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“EVALUACIÓN EXPERIMENTAL AL DAÑO POR HIDRÓGENO EN SU
FORMA DE AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO (HIC) EN
ACEROS API T95 Y P110”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A:

ING. JORGE ALBERTO DÍAZ BECERRIL

Tutor: Dr. Armando Ortiz Prado

MÉXICO, D.F.

FEBRERO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos:

A mi familia: Jefe y Jefa por ayudarme en lo posible para que este proyecto de maestría fuera exitoso. A Gummi por siempre apoyarme y creer en mis capacidades. A mis enanas Vane y Vale por soportarme cuando estaba en casa.

A mi director de tesis el Dr. Armando Ortiz Prado por sus valiosas contribuciones en el desarrollo de este proyecto y su apoyo para la realización del mismo.

A todos en la UDIATEM por apoyarme en las diferentes áreas como preparación de muestras, pulido, microscopía, y pruebas mecánicas; M. en I. Ignacio Cueva Güitron, M. en I. Efraín Ramos Trejo, Ing. Robert Cisneros Hernández, Biol. German Álvarez Lozano, M. en C. Jorge Romero Hernández y M. en I. Lázaro Morales Acosta.

A mis compañeros de maestría, Pablo, Mariana C., Pepe, Rodolfo, Ana B., Sebas, por hacer de este proyecto algo más sencillo por las horas de estudio y sana diversión.

A la FES-C y su centro de asimilación tecnológica al M. en I. Noé Alberto Cortez Guerrero, Ing. Juan José García Ruiz.

A la Universidad Politécnica del Valle de México, por su apoyo en la realización del análisis en microscopía electrónica de barrido, a los Dr. Carlos Alberto Camacho Olguín, Dr. Carlos Alberto González Rodríguez.

A mis sinodales por sus comentarios para enriquecer y hacer de este trabajo lo mejor posible.

Índice

I.	Antecedentes	5
I.1.	Daño por hidrógeno	5
I.1.1.	Agrietamiento inducido por sulfuros (SSC).....	5
I.1.2.	Agrietamiento direccionado inducido por hidrógeno (SOHIC).....	6
I.1.3.	Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)	7
I.2.	Industria de extracción y transporte de hidrocarburos y daño por hidrógeno	8
II.	Objetivos	12
II.1.	Objetivo general.....	12
II.2.	Objetivos particulares	12
III.	Estado del Arte	13
III.1.	Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)	13
III.2.	Composición química	17
III.2.1.	Niobio	18
III.2.2.	Vanadio.....	18
III.2.3.	Molibdeno	18
III.2.4.	Cobre	18
III.2.5.	Níquel	19
III.2.6.	Cromo	19
III.2.7.	Titanio.....	19
III.3.	Inclusiones	19
III.4.	Microestructura	21
III.5.	Normas internacionales	24
IV.	Metodología	27
IV.1.	Preparación de muestras.....	27
IV.1.1.	Muestras para análisis químico.....	27
IV.1.2.	Muestras para fragilización inducida por hidrógeno (HIC).....	27
IV.1.3.	Muestras para Pruebas de tracción	28
IV.1.4.	Muestras para dureza Rockwell C (HRC)	30
IV.2.	Pruebas realizadas	30
IV.2.1.	Análisis químico	30
IV.2.2.	Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)	30

IV.2.3.	Pruebas de tracción.....	34
IV.2.4.	Prueba de dureza	34
IV.3.	Microscopía electrónica de barrido	35
V.	Resultados y análisis	36
V.1.	Análisis químico	36
V.2.	Susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).....	37
V.3.	Dureza	45
V.4.	Prueba de tracción	46
V.5.	Microscopía electrónica de barrido	59
V.5.1.	Muestras de relación de agrietamiento por HIC en acero T95.....	59
V.5.2.	Muestras de relación de agrietamiento por HIC en el acero P110	62
V.5.3.	Superficies de fractura del acero T95.....	67
V.5.4.	Superficies de fractura del acero P110.....	72
VI.	Discusión	81
VII.	Conclusiones.....	85
VIII.	Referencias.....	86
A.	Anexo A Método de Titulación Iodométrica para determinar concentración de ppm de H ₂ S en una solución	89
B.	Anexo B Susceptibilidad a la fragilización por Hidrógeno HIC.....	91
B.1.	Acero P110.....	92
C.	Anexo C Galería de Superficies de Fractura, Muestras de tracción.....	117
C.1.	Acero T95.....	117
C.2.	Acero P110.....	124

I. Antecedentes

I.1. Daño por hidrógeno

La degradación de propiedades físicas y mecánicas resultantes de la acción del hidrógeno es conocido como daño por hidrógeno [1]. El término de daño por hidrógeno, es genérico y puede utilizarse para describir los fenómenos de:

- Fragilización por hidrógeno; entendido como pérdida de ductilidad
- Ampollas generadas por hidrógeno
- Agrietamiento inducido por hidrógeno, HIC por sus siglas en inglés, también conocido como fisuras escalonadas debido a la apariencia que muestran, también conocido como SWC
- Agrietamiento direccionado inducido por hidrógeno, SOHIC por sus siglas en inglés
- Agrietamiento inducido por sulfuros, SSC por sus siglas en inglés

Algunos metales, cuando se encuentran bajo esfuerzos, pueden fisurarse cuando están expuestos a soluciones acuosas sin que éstas sean específicas al tipo de metal. Un ejemplo es aceros al carbono de alta resistencia o aceros inoxidables martensíticos cuando se sumergen en ácido sulfúrico diluido u ácido clorhídrico que pueden fisurarse al paso de unos minutos [2]. Particularmente, los aceros de alta resistencia son vulnerables, y por lo tanto han ocurrido muchos incidentes en extracción de petróleo y otros equipos fabricados en aceros de alta resistencia al utilizarlos en ambientes amargos como resultado del daño por hidrógeno [1].

Entre los daños más comunes en la industria por hidrógeno están SSC, HIC(SWC) y SOHIC. En este trabajo se enfocará al análisis del HIC que de los tres es el más sencillo y puede considerarse precursor de los otros dos fenómenos, ya que el HIC ocurre en las piezas sin que se encuentren bajo un esfuerzo y los otros dos ocurren bajo un esfuerzo que acelera el proceso de corrosión [3].

I.1.1. Agrietamiento inducido por sulfuros (SSC)

Este agrietamiento ocurre cuando el hidrógeno atómico se difunde dentro del metal pero se mantiene como una solución sólida dentro de la red cristalina. Esta situación ocasiona que se tenga una reducción de ductilidad y capacidad de deformación del mismo, que también es parte del fenómeno conocido por fragilización por hidrógeno.

Bajo un esfuerzo de tensión ya sea aplicado o residual proveniente de trabajo en frío o de soldadura, este material fragilizado rápidamente se fisurará para formar grietas por sulfuros. Este tipo de falla ocurre con rapidez y se sabe que en pocas horas la grieta se formará y causará una falla catastrófica [4].

Este fenómeno es dependiente de la concentración de iones hidrógeno, que generalmente provienen del H_2S , así como de la temperatura en la que se encuentre la pieza, es por eso que algunos aceros se pueden utilizar a mayores temperaturas aun cuando a bajas temperaturas no fueron adecuados para este tipo de agrietamiento [5].

La tendencia de que ocurra el SSC se incrementa debido a la presencia de microestructuras duras producto de revenidos mal realizados o revenidos parciales hechos a bajas temperaturas ya sean en martensitas o bainitas. Estas microestructuras son inherentes a productos de alta resistencia de baja aleación, y que son resultado de tratamientos térmicos [4].

Particularmente la martensita se ha observado como una de las microestructuras con mayor resistencia a este fenómeno, es por eso que en estos aceros se debe escoger una composición química que sea capaz de ser templada para obtener un 100% de martensita [5]. Dentro de estas características también se observa que el material es más resistente cuando se tienen valores de dureza menores a 22 Rockwell C (HRC) y/o con esfuerzos de cedencia con un valor máximo de 620 MPa, sin embargo en las operaciones a los que estos aceros se someten se requieren valores de esfuerzo y dureza superiores a estos [6].

I.1.2. Agrietamiento direccionado inducido por hidrógeno (SOHIC)

Este fenómeno se relaciona tanto al SSC como al HIC, sólo que en este fenómeno se empieza en pequeñas grietas que se forman de manera perpendicular al esfuerzo principal ya sea este aplicado o residual, que nos da como resultados grietas en arreglos de escaleras. El modo por el cual se forman las grietas se puede considerar del tipo SSC, ocasionada por la combinación de esfuerzos externos y del esfuerzo generado alrededor del hidrógeno en las grietas ocasionadas por éste, este tipo de fenómeno se observa generalmente en el material base de tubería soldada longitudinalmente [4].

La morfología de este fenómeno es diferente a la observada por el HIC, ya que en el HIC las grietas se distribuyen en todo el material y después se empiezan a unir en forma de escalones, tanto que en el SOHIC las grietas se tienen a formar en el arreglo mencionado anteriormente de forma perpendicular al esfuerzo (fig. 1. 1) y la unión de varias de estas grietas ocasionaran la falla en el material, sin embargo el origen de las grietas es muy similar a las ocasionadas por el HIC [2].

Es por estas similitudes que se observan en ambos procesos que muchas veces se considera que los materiales resistentes al HIC lo serán también al SOHIC, ya que se ha observado que los sitios de inicio de las grietas de ambos fenómenos coinciden en que aparecen a lo largo del sentido del laminado de los aceros y generalmente, en el mismo tipo de inclusiones ya sean de MnS o de TiNb [7].

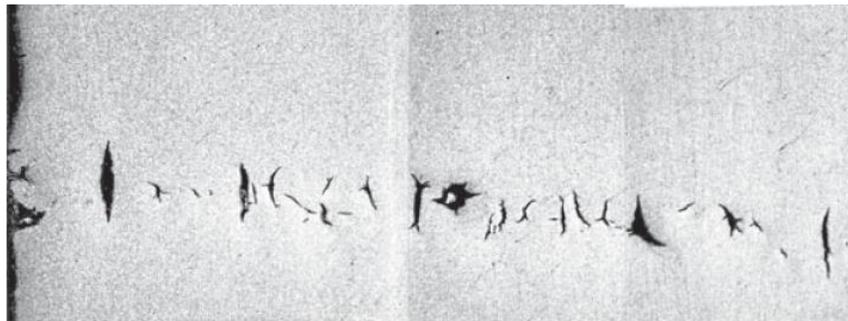


Figura 1.1 Falla en forma de escaleras en un acero asociado al daño por SOHIC [2].

I.1.3. Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)

Esta forma de fragilización por hidrógeno puede ocurrir sin la presencia de un esfuerzo aplicado o residual, ya que resulta de la unión de dos átomos de hidrógeno, para formar hidrógeno molecular H_2 dentro de la matriz del metal; esta reacción es preferencial en sitios tales como las interfaces de inclusiones.

La formación de la molécula de hidrógeno, resulta en el incremento de la presión en el área; en cuanto las moléculas aumentan, la presión generada lo hará también. Si el sitio es adyacente a la superficie, se forman ampollas; si el sitio está lejos de la superficie, la formación y el crecimiento de una grieta puede tomar forma, y si varias grietas se unen estas pueden degradar la resistencia máxima del material [8] como se muestra en la figura fig. 1.2.

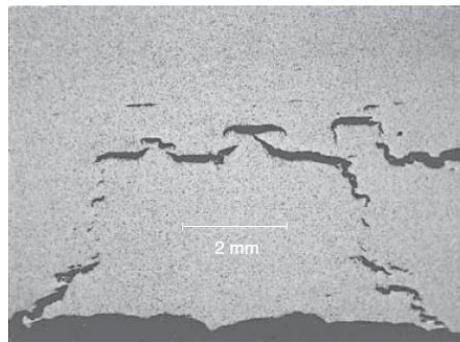


Figura 1.2. Falla asociada al HIC en un acero se observa el arreglo escalonado [2]

Las grietas se pueden generar de manera intergranular o transgranular, aunque generalmente ambos tipos aparecen en las piezas que presentan este fenómeno, las grietas intergranulares se guían a través de las fronteras de grano en el metal, las grietas transgranulares atraviesan los granos sin importar las fronteras de grano.

Las grietas se forman a partir del hidrógeno atómico, ya que este elemento es el más pequeño y es lo suficientemente pequeño como para ingresar en la estructura de la matriz metálica y difundirse a través de ella, causando la degradación de las propiedades mecánicas del material como ya se ha mencionado. El hidrógeno atómico queda libre cuando alguna reacción para la producción de H_2 se ve envenenada por algún otro compuesto químico o aspecto ambiental, en el medio en el que se encuentra el material.

Algunos venenos para esta reacción son los cianuros, el arsénico, antimonio, compuestos de selenio y el más común el sulfuro de hidrógeno (H_2S), este último se forma naturalmente en la descomposición de materia orgánica y en muchos procesos petroquímicos [9].

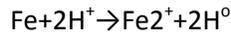
La degradación de las propiedades y la formación de las grietas se ha explica con base en el hidrógeno, al promover la formación o crecimiento de vacíos, al incrementar la decohesión de la matriz del metal en las interfaces de partículas de carburos o de inclusiones. Conforme aumenta la fugacidad de los átomos del hidrógeno y en la ausencia de esfuerzos aplicados en el material se van formando las grietas en forma de escalones y la formación de ampollas. Generalmente la falla en aceros de baja resistencia

por este fenómeno presentan una combinación de fractura mixta, presentan fracturas dúctiles con características de microcavidades y desprendimientos, así como clivaje, cuasi clivaje y en algunas ocasiones grietas intergranulares, estas últimas como parte de fracturas frágiles [10].

Estos sitios preferenciales, de inclusiones y carburos se encuentran generalmente en productos laminados, en bandas segregadas de microestructura o inclusiones deformadas por la laminación, es por eso que debe cuidarse la limpieza del acero y la microestructura para el control de este tipo de fenómeno, para disminuir la ocurrencia de fallas catastróficas por el mismo.

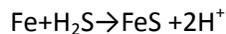
Este fenómeno puede tardar meses desde que el equipo se pone en marcha o hasta años, dependiendo de la severidad de las condiciones, susceptibilidad del acero, limpieza del mismo, así como del tiempo que tarda el crecimiento y la unión de las grietas [4].

El proceso de corrosión por el cual se da este fenómeno en un medio ácido es una reacción del tipo catódico:



En dónde el hierro es el ánodo y el hidrógeno el cátodo, es aquí donde alguno de los átomos de H penetran en la matriz del acero y algunos otros se convierten en hidrógeno molecular en la superficie del material. Es en esta reacción que el sulfuro de hidrógeno actúa como un veneno para la reacción del hidrógeno, y permite que un mayor número de átomos de H^+ penetren en la matriz metálica [11].

Junto a la reacción anterior entre el hidrógeno y el hierro en la presencia del H_2S , la reacción se modifica y en lugar de obtener hidrógeno molecular se obtiene hidrógeno atómico dado por la siguiente reacción:



Este sulfuro en la superficie del acero es el que envenena la reacción del hidrógeno; cuando el pH de una solución es mayor a 8 una película protectora de sulfuro de hierro protege al mismo y detiene la corrosión sin embargo en presencia de cianuros la capa de sulfuro de hierro es ineficiente, solo unas cuantas partes por millón (ppm) de H_2S son suficientes para causar la fragilización del acero [1].

I.2. Industria de extracción y transporte de hidrocarburos y daño por hidrógeno

En la industria de la extracción de productos de petróleo, los daños más comunes son los ocasionados por el bióxido de carbono (CO_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S). El daño por sulfuro de hidrógeno queda dentro de los fenómenos de daño por hidrógeno [12]. La prevención de estas fallas es una preocupación importante en esta industria, es por eso que diversas organizaciones han implementado códigos y normas, tales como la ASME, API y NACE, para el uso de aceros para tuberías. Tan sólo en Canadá ocurren al menos 2 fallas al día relacionadas con este tipo de fenómeno [13].

Es muy importante el desarrollo de materiales resistentes a este tipo de fenómeno debido a que una falla en esta industria puede ser catastrófica para el medio ambiente y muy costosa para la empresa encargada de la extracción y manipulación del petróleo.

La preocupación con respecto a las fallas por fractura en esta industria es generalmente asociada a todas aquellas grietas inducidas por la presencia del hidrógeno, particularmente cuando hay presencia de sulfuro de hidrógeno H_2S en conjunto con un medio acuoso en mezcla con el gas natural o petróleo, en una concentración menor a 20 ppm de H_2S , es considerado un gas dulce y no se considera como peligroso. Cuando la concentración supera las 20 ppm se considera como un gas amargo, y los daños asociados al H_2S se incrementan considerablemente [8].

En las operaciones diarias de extracción de petróleo las condiciones de trabajo generalmente están dominadas por la presencia de dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, polisulfuros, ácidos orgánicos y azufre elemental, a profundidades cercanas a los 6000 metros y temperaturas de aproximadamente $230^{\circ}C$ y presiones parciales para el CO_2 y H_2S de 20.7 MPa y 48MPa respectivamente. En estas condiciones tanto el CO_2 como el H_2S se vuelven problemas importantes en las operaciones diarias. El H_2S es importante en el papel de catalizador para promover la absorción de hidrógeno atómico en el acero, formado principalmente por la reducción catódica de iones de hidrógeno [14].

Generalmente el tiempo para que ocurra la falla se puede acortar si se aumenta la concentración de H_2S o se aplica un esfuerzo al material que está en presencia H_2S , así como por las propiedades del acero tales como la dureza y la resistencia, este fenómeno ocurre normalmente en aceros con esfuerzos de cedencia por arriba de 620 MPa y durezas superiores a 20 Rockwell C [11]; aunque aceros con menor resistencia tienen una menor probabilidad de ser afectados por este fenómeno, aun son capaces de presentar ampollas por la presencia de hidrógeno.

En la tabla 1.1 se observan y clasifican los daños más comunes ocasionados por hidrógeno, los tipos de fallas y su origen [3].

Tabla 1.1 Daño por hidrógeno [3].

	Daño por Hidrógeno			Ataque por Hidrógeno	Ampollas	Agrietamientos, escamas, ojos de pescado	Micro perforaciones	Degradación en propiedades de flujo	Formación de hidruros metálicos
	Fragilización por ambiente de hidrógeno.	Agrietamiento por esfuerzo de hidrógeno	Perdida en ductilidad						
Materiales típicos	Aceros, aleaciones base níquel, aceros inoxidables metaestables, aleaciones base titanio	Aceros al carbono y aceros de baja aleación	Aceros, aleaciones base níquel, bronce, aleaciones de aluminio	Aceros al carbono y de baja aleación	Aceros, Cobre, Aluminio	Aceros (forjas y colados)	Aceros (álabes de compresores)	Hierro, aceros, aleaciones base níquel	V, Nb, Ta, Ti, Zr, U
Fuente usual de hidrógeno (no exclusivo)	H ₂ gaseoso	Procesos térmicos, electrolisis y corrosión.	Hidrógeno gaseoso, hidrógeno interno de carga electroquímica	Gas	Corrosión de sulfuro de hidrógeno, carga electrolítico, gas	Vapor de agua reaccionando con acero fundido	Hidrógeno gaseoso	Gas o hidrógeno interno	Hidrógeno interno de la fundición; corrosión, carga electrolítica, soldadura
Condiciones típicas	10-6 a 108 N/m ² (10-10 a 104 psi) presión de gas	0.1 a 10 ppm en contenido total de hidrógeno.	0.1 a 10 ppm contenido total de hidrógeno en el rango de exposición de presión de gas	Hasta 108 N/m ² (15 ksi) a 200-595 °C (400-1100 °F)	Actividad de Hidrógeno equivalente a 0.2 a 1 × 10 ⁸ N/m ² (3-15 ksi) a 0-150 °C (30-300°F)	Precipitación en el enfriamiento del lingote	2 to 8 × 10 ⁸ N/m ² (30-125 ksi) a 20-100°C (70-200 °F)	1-10 ppm contenido de hidrógeno (hierro a 20 °C, 70 °F) hasta 108 N/m ² (15 ksi) hidrógeno gaseoso (diversos metales, T>0.5 punto de fusión)	105 a 108 N/m ² (15-15,000 psi) la actividad de la presión de gas del hidrógeno debe exceder la máxima solubilidad cerca de 20 °C (70°F)
	Se observa entre -100 y 700 °C (-150 a 1290 °F); más severamente a 20 °C (70 °F)	Observado entre -100 a 100 °C (-150 a 212 °F); más severo cerca de 20 °C (70 °F)	Observado entre -100 a 700 °C (-150 a 1290 °F)

	Magnitud de esfuerzo significativa; fragilización más severa a bajos esfuerzos, generalmente más severo en especímenes con agrietamientos previos	Esfuerzo ; fragilidad más severa a bajos esfuerzos; siempre más severo en probetas pre-agrietadas	Ocurre en la ausencia de esfuerzo
Inicio de la Falla	Iniciación en la superficie interna, no se observa periodo de incubación	Iniciación por agrietamientos internos	Efecto superficial o interno	Superficial (decarburización); Interfaces internas de carburos (formación de burbuja de metano)	Defecto interno	Defecto interno	Desconocido	...	Defecto interno
Mecanismo	Proceso superficiales o subsuperficiales	Difusión interna de concentración de esfuerzos	Procesos superficiales o subsuperficiales	Difusión de carbono (decarburización); difusión de hidrógeno; nucleación y crecimiento (formación de burbuja)	Difusión de hidrógeno; nucleación y crecimiento de burbuja; formación de vapor	Difusión de hidrógeno a los vacíos	Desconocido	Adsorción a las dislocaciones; efectos de tipo solución sólida	Precipitación de hidruros

II. Objetivos

II.1. Objetivo general

- Evaluación y análisis de la susceptibilidad (sensibilidad) de dos aceros (grado API T95 y P110) de revestimiento al daño por hidrógeno.

II.2. Objetivos particulares

- Determinación de la suficiencia de la norma NACE TM0284 como prueba para la determinación y la caracterización del daño por hidrógeno.
- Evaluación y análisis del efecto del HIC en la dureza, resistencia a la tracción y esfuerzo de cedencia a diferentes horas de la prueba NACE TM0284.
- Evaluación y análisis microestructural (análisis por microscopía óptica, electrónica y fractografía) de composición química y su efecto en el daño por hidrógeno en aceros grado API de producción o revestimiento.
- Diseño y fabricación una celda de pruebas para el daño por hidrógeno para futuras pruebas.

III. Estado del Arte

III.1. Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)

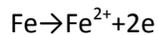
El fenómeno del HIC como se estableció en el capítulo anterior es un problema común en la industria de extracción y conducción de hidrocarburos, debido a la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) ya que envenena la reacción de combinación del hidrógeno atómico y éste se difunde dentro del acero. Estos átomos son sensibles a quedar atrapados en defectos metalúrgicos tales como inclusiones no metálicas y en la propia matriz del acero. El agrietamiento ocurre en el momento en que la cantidad necesaria de hidrógeno es acumulada en estos puntos [15].

Se ha observado que al menos el 25% de las fallas en tuberías se encuentran relacionadas de algún modo con el daño por hidrógeno [16] y muchas veces se ve manifestado por grietas internas o ampollas en la superficie aun cuando el material no se encuentra sometido a esfuerzos [17].

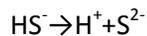
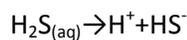
Es importante hacer la observación de que este tipo de corrosión no es uniforme en el material y conforme aumenta la resistencia del acero, la presencia del hidrógeno es mucho más peligrosa en cantidades pequeñas, aun cuando a resistencias disminuye la cantidad de hidrógeno difusible este disminuye a tal grado que es difícil hacer mediciones del mismo y es cuando más importante se hace la distribución del mismo en el material que la cantidad en la que se encuentra [18].

Como se estableció en el capítulo anterior las reacciones más aceptadas asociadas al HIC debido al H_2S son las siguientes:

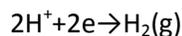
Reacción anódica:



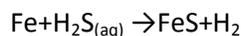
Reacciones de disociación:



Reacción catódica:



Obteniéndose la reacción total:



Todo este proceso puede resumirse como: 1° la formación de una película de sulfuro de hierro (FeS), 2° un efecto adicional de la reducción del H_2S y el 3° una contribución adicional, de la disolución anódica, del hierro, que es mediada por la adsorción de los iones HS^- , son estos tres efectos los que cuentan de la dependencia de la rapidez de corrosión en la presencia de H_2S [19].

Es en esta reacción catódica donde el azufre envenena la recombinación del hidrógeno diatómico y éste queda como atómico listo para ingresar en la matriz del acero. El problema radica en que la falla es repentina: el azufre en conjunto con el Fe, al generarse FeS, es quien evita la recombinación del H₂, y es cuando los átomos de H, penetran la matriz del acero y se recombinan en las trampas reversibles e irreversibles del mismo.

En la figura 3.1 se observa un diagrama del efecto del hidrógeno en una tubería [20].

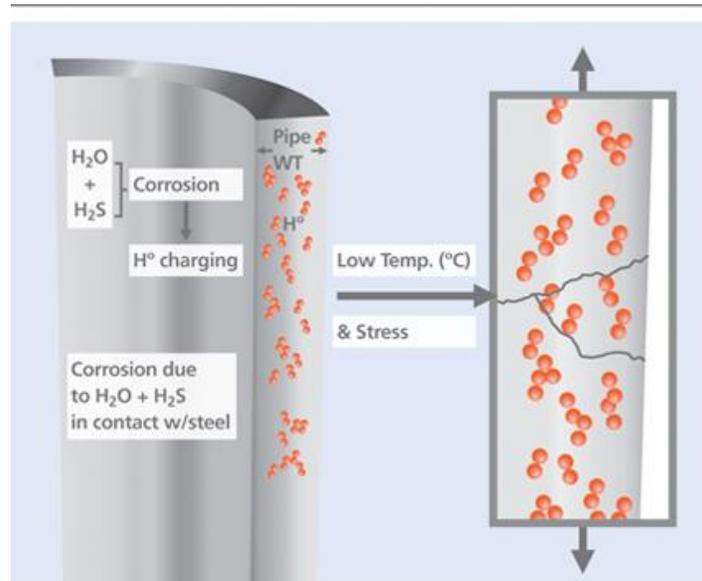


Figura 3.1. Esquema del daño por hidrógeno en una tubería [20].

Una vez que los átomos se han recombinado en estas trampas, la presión interna aumenta y al llegar a valores cercanos a 10^4 - 10^5 atm, las grietas comienzan a formarse. Las grietas generalmente son rectas o escalonadas, dependiendo principalmente de la deformación plástica y la distribución de esfuerzos cortantes dentro del material [21].

Este fenómeno es especialmente recurrente si se presentan las condiciones adecuadas del medio ambiente, siendo más susceptibles al fenómeno los denominados aceros de alta resistencia de baja aleación llamados HSLA por sus iniciales en inglés. Este tipo de aceros son los más utilizados en la industria de la extracción y conducción de hidrocarburos actualmente [22].

Las condiciones muchas veces pueden ser tan bajas como 100 mbar de presión parcial de H₂S y un pH de 5.5, en donde se ha observado ya la presencia de HIC. Conforme aumenta la presión parcial o disminuye el pH la presencia de HIC aumentan en 2 órdenes de magnitud, por lo tanto aun en pequeñas cantidades de H₂S en estas condiciones resulta altamente peligroso [23].

En cuanto a la sensibilidad a la presión parcial del H₂S, Kittel [24] observó que entre un rango de 10 mbar a 100 mbar existe una gran diferencia al riesgo de HIC, sin embargo el tiempo de contacto con el H₂S también representa una gran variable al mismo, ya que a una presión parcial de 3 mbar durante 3 meses presentaron los materiales mayor sensibilidad que a 10 mbar durante 1 mes. También se

observó el efecto del pH; sin embargo la presión parcial tiene un mayor impacto en la rapidez de generación de las grietas.

La presencia de un medio acuoso es necesario en este tipo de fallas, no importando la temperatura de la misma, especialmente cuando ocurre durante el servicio de las tuberías. Por lo mismo, es muy complicado realizar las inspecciones durante la extracción de los hidrocarburos, por lo tanto se considera como un daño mucho mayor al relacionado con la pérdida de peso por corrosión.

A lo largo de experimentos involucrando los valores de presión parcial del H₂S y el pH de las soluciones se ha propuesto el generar un diagrama de severidad medioambiental para el HIC, fig. 3.2, teniendo en cuenta regiones de un medio ambiente amargo ya sea severo, intermedio o bajo, en el cual los aceros resistentes al HIC deben ser capaces de trabajar [24].

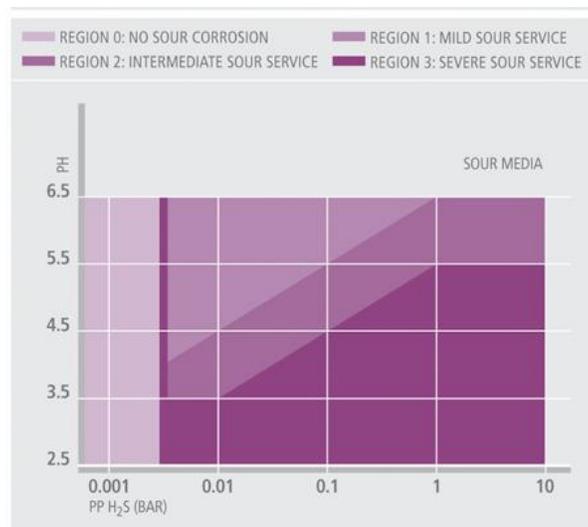


Figura 3.2 Diagrama del efecto de ambientes amargos por la NACE Mr0175 de acuerdo al pH y a la presión parcial del H₂S [25]

Esta falla generalmente se observa al microscopio como una serie de pequeñas fisuras finas, espacialmente posicionadas en una morfología de grieta escalonada, que tiende a desarrollarse de adentro hacia fuera del espesor de los aceros y paralelo a la dirección de laminado. Generalmente se supone que la concentración de hidrógeno se concentra estas zonas por su alta cantidad de esfuerzos residuales, producto de la fabricación de los mismos [26].

El medio por el cual el HIC afecta las propiedades de un material se han definido por varias teorías como la descohesión del material, formación de hidruros, flujo plástico aumentado y varios modelos de transporte. Todos ellos se basan en que el daño por hidrógeno está altamente influenciado por la presencia de las inclusiones, fronteras de grano, dislocaciones [27].

En ocasiones no es sólo un mecanismo el que permite la propagación de las grietas, si no que en una sola falla pueden existir 2 o más mecanismos, ya que se ha observado que las grietas inician por la

coalescencia de microcavidades, originadas por una fractura dúctil propiciando el aumento de áreas con clivajes típicos de una fractura frágil [28].

Debido a que día con día los requerimientos en los pozos de extracción aumentan la agresividad de las condiciones en cuanto a presión, temperatura y condiciones del medio ambiente han llevado a que se deban fabricar tuberías con propiedades mucho más resistentes a través de la química de los aceros y los tratamientos térmicos.

Las grietas ocasionadas por el HIC representan la susceptibilidad de un acero al daño por hidrógeno, sin embargo en escala macroscópica este problema se observa como la falta de ductilidad en un acero, que puede ser medida por el porcentaje de reducción de área en una prueba de tensión o en porcentaje de elongación en la misma, y en dónde las fracturas generalmente se observan en las partes centrales de los aceros [29].

Dos factores medioambientales determinan la susceptibilidad de un acero al HIC: la primera es la concentración de hidrógeno atómico en la superficie del acero que puede formarse debido la presión parcial del H_2S ; la segunda es el pH de la solución en la que se encuentra el acero. Por parte del material son generalmente dos los factores que determinar la susceptibilidad del acero: la primera es la microestructura del mismo, tanto fases primarias como secundarias, y la segunda son las inclusiones y precipitados, ya que todos estos factores están involucrados en la difusión del hidrógeno y en que quede atrapado o no en la matriz del material [30].

Muchas veces la microestructura se puede interpretar por la resistencia del material. Es por ello que se ha establecido el límite en 22 Rockwell C y resistencia de 620 MPa al esfuerzo de cedencia, para que el material sea considerado como resistente al HIC. También se ha observado que un porcentaje de al menos 0.025% de carbono en peso es suficiente para que un acero sea susceptible al HIC [31].

Se ha observado que los aceros que son trabajados termomecánicamente tienen algunas ventajas sobre los aceros que no sean sometido a estos procesos, esto en términos de resistencia, dureza, soldabilidad, ya que estas mejoras son producto de mecanismos tales como el refinamiento de grano, lo cual mejora la resistencia y dureza, pero dichos efectos sólo son alcanzables si se realizan a través de un control adecuado de las temperaturas durante el laminado, así como la composición química del material con la adición de elementos microaleantes al acero [32].

Todas estas variables de microestructuras e inclusiones pueden considerarse como trampas para el hidrógeno, que pueden dividirse de acuerdo a Michler [29] como: 1) trampas reversibles aquellas que tienen una energía de menor a 60 kJ/mol donde el hidrógeno puede entrar y salir y 2) las trampas irreversibles con una energía mayor a 60 kJ/mol donde el hidrógeno queda atrapado sin poder moverse. Las trampas reversibles son las fronteras de grano, dislocaciones o elementos sustitucionales; las trampas irreversibles son segundas fases, carburos, nitruros y óxidos.

Existen varios mecanismos por los cuales se asocia la fragilidad inducida por hidrógeno, uno de ellos se llama plasticidad aumentada localmente por hidrógeno, HELP por sus siglas en inglés, donde se atribuye que la presencia del hidrógeno alrededor de las dislocaciones, evita su interacción con las demás

generando centros microscópicos de deformación localizada cerca de las grietas generadas, sugiriendo que el proceso de falla ocurre debido a estos centros de plasticidad microscópica, manifestándose macroscópicamente como una reducción de la ductilidad del material; este mecanismo se ha observado en muchas materiales y, generalmente, es suficiente para explicar las fallas [33].

Otra de las teorías del mecanismo por el daño de hidrógeno es la teoría de decohesión propuesta por Troaino [24] para explicar los efectos sinérgicos del hidrógeno en la degradación del material. Propone que el grado de fragilidad ocurre de acuerdo a la concentración de hidrógeno en las regiones de máxima triaxialidad en la red cristalina y que supone como inofensivo el hidrógeno en regiones como grietas y vacíos, pero los considera como lugares que generan alta triaxialidad.

Se ha establecido que la tendencia del HIC se incrementa conforme la resistencia de un acero aumenta, esto se debe a que al tener una resistencia mayor muchas veces es sujeto a esfuerzos muy altos y esto tiene dos efectos: el primero de ellos que el volumen atómico de hidrógeno disuelto en el acero sea mayor, y este migrara a regiones de la red cristalina que se extienden debido al esfuerzo aplicado en el acero, siendo así concentrado en regiones con altos esfuerzos concentrados. Este fenómeno ocurre rápidamente a temperatura ambiente debido a la fugacidad de los átomos de hidrógeno.

El segundo efecto es que la fuerza de cohesión del acero se ve reducida por la presencia del hidrógeno y la fragilidad ocasionada por el mismo conlleva a la generación de las grietas si las condiciones críticas son alcanzadas. Estas condiciones críticas no están bien definidas debido a la variedad en la estructura de un acero, sin embargo se ha observado que muchas veces la presencia de elementos como fósforo, azufre, antimonio, manganeso y silicio en la matriz de un acero pueden generar fragilidad por ellos mismos.

Pero no sólo estos son importantes en la resistencia al HIC si no también el tipo de microestructura del acero, el tamaño de grano, el tamaño de grano de la austenita madre (esta última muchas veces estudiada debido a que es un factor que atrae la segregación de elementos). Estas fronteras de austenita madre casi siempre se encuentran involucradas en lo que son fracturas del tipo frágil [35].

Los aspectos macroscópicos de este fenómeno se pueden resumir como: 1° la formación de ampollas internas, por la acumulación de hidrógeno en los defectos, 2° la expansión de esas grietas de forma paralela a la dirección de laminado por la presión interna del hidrógeno y 3° la unión de las grietas cercanas a lo largo de la dirección de laminado.

III.2. Composición química

La composición química de los aceros es una variable importante para mejorar las propiedades mecánicas de los aceros, al ofrecer mejoras en la resistencia y tenacidad del material. Ito y Bessyo [36] desarrollaron una fórmula semi-empírica correspondiente a la resistencia de un acero al HIC de acuerdo a su composición química descrita como parámetro de agrietamiento (P_{cm}) definida por:

$$P_{cm} = C + \frac{Mn+Cu+Cr}{20} + \frac{Si}{30} + \frac{V}{10} + \frac{Mo}{15} + \frac{Ni}{60} + 5B$$

Esta fórmula contiene la mayoría de los elementos microaleantes generalmente encontrados en los aceros de extracción y conducción de hidrocarburos, en concreto los aceros denominados HSLA.

III.2.1. Niobio

El efecto de este elemento se ha estudiado desde 1970, señalándose que la adición ayuda a la resistencia en aceros AISI 4100, sobre todo en aquellos con contenido de molibdeno, ya que existe un sinergismo entre ambos elementos, el mecanismo por el que se da la resistencia se ha propuesto como el efecto del niobio para reducir la dureza a altas temperaturas y así realizar revenidos a mayores temperaturas y obtener las propiedades en tensión requeridas sin rebasar la dureza.

Las cantidades a las cuales debe agregarse este elemento deben ser al menos de 0.1% en peso, para generar carburos globulares y que precipiten de manera homogénea durante el revenido dentro de los granos para aumentar la resistencia al HIC [37]. Sin embargo estos resultados no deben tomarse como únicos, ya que Asahi [38] observó que con % de niobio arriba de 0.037 se observa un efecto perjudicial, al generar inclusiones más elongadas de MnS debido al efecto del Nb en retardar el efecto de la recristalización de la austenita. Para valores menores a 0.037% en peso se observaron partículas de MnS con una forma más esférica.

III.2.2. Vanadio

El vanadio se utiliza, de igual manera que el niobio, para reducir la dureza durante el proceso de revenido, en aceros templados y revenidos, promoviendo que la densidad de dislocaciones se vea reducida, así como la precipitación de carburos de vanadio que sirven como trampas para el hidrógeno en tamaños de 10 a 20 nm, disminuyendo la difusión del mismo. Las cantidades de vanadio usado van hasta un 0.2% en peso, debido a que un mayor contenido ya no ayuda a la resistencia en propiedades de tensión del material [39].

III.2.3. Molibdeno

Desde el punto de vista metalúrgico el molibdeno ayuda de dos formas en aceros templados y revenidos. El primero es por debajo del contenido crítico de molibdeno, formándose Mo_3C y MoC durante el revenido del material y que se vuelven más finos conforme el contenido aumenta. Por arriba del contenido crítico se obtienen precipitados del tipo Mo_2C y Mo_6C , que son perjudiciales a la resistencia del acero al HIC, el máximo de Mo en un acero generalmente está en el rango de 0.75% en peso [40].

III.2.4. Cobre

El efecto de este elemento no se encuentra muy bien documentado, ya que algunos trabajos mencionan que no tiene un efecto benéfico en la protección contra el HIC, sin embargo se ha reportado que en condiciones con agua saturada de H_2S con un pH de 5, generan escamas en la superficie del acero ayudando a la protección del metal contra la presencia del H_2S , en porcentajes de 0.1% a 0.2% en peso. Sin embargo los beneficios de este aleante se vuelven evidentes para valores de pH mayores a 5; para pH menor es perjudicial la adición del cobre [41]. Liou [21] observó que la adición de 0.29% de Cu ayudó a la protección del HIC ya que no se observaron ampollas en la superficie del material, sino una película protectora al derredor del acero con alto contenido de Cu.

III.2.5. Níquel

Este elemento en altas concentraciones es perjudicial para la resistencia, cuando se encuentra por arriba del 1%, sin embargo, su efecto no ha sido explicado del todo ya que se han establecido al menos dos mecanismos en los que es perjudicial. El primero de ellos es la modificación de las temperaturas de cambio de fases, ya que se establece que reduce la temperatura Ac1 y puede inducir la formación de austenita durante el revenido y que al enfriarse se convierta en martensita, generando puntos de alta dureza dentro de la microestructura. La segunda es que modifica el tipo de evolución, de una fractura controlada por hidrógeno a una controlada por esfuerzo [42].

III.2.6. Cromo

Se ha observado que la adición de este elemento en valores de entre 0.65% y 1.3% mejora la resistencia, sin embargo por encima del 1.3 no continua esta tendencia. El mecanismo por el cual ayuda es que la adición de este elemento, junto con el Mo, aumenta la temperatura Ac3 y disminuye las temperaturas Bs y Ms, retrasando la formación de perlita y ferrita, mejorando así la templabilidad del acero [43].

III.2.7. Titanio

El efecto de este aleante en los aceros varia con el tamaño de partículas de TiN y de Ti (C, N), se ha reportado [21] que el Ti llega a formar inclusiones de TiS, y éstas coexisten con inclusiones de MnS, de la misma forma se observó la presencia de MnS junto a las partículas de TiN, sin embargo no se han observado rangos de adición de estos elementos en los cuales su adición es benéfica o perjudicial a la resistencia del HIC.

III.3. Inclusiones

Las inclusiones en los aceros muchas veces se consideran como trampas irreversibles para el hidrógeno en el acero. Por mucho tiempo se ha tratado de establecer la relación entre éstas y el mecanismo por el cual el HIC opera; en general se considera a estos defectos como trampas para el hidrógeno donde puede acumularse localmente, y se ha establecido a las inclusiones como uno de los factores dominantes en la resistencia de los aceros a este problema. De acuerdo a Ikeda [44] la formación de las grietas cerca de las inclusiones se puede representar de acuerdo a la figura 3.3.

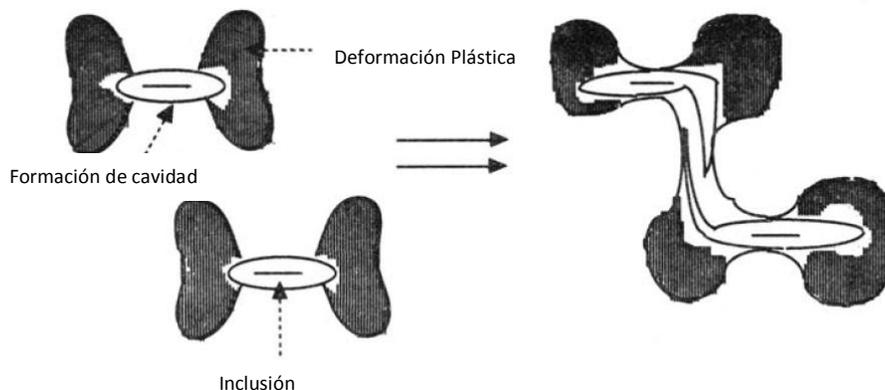


Figura 3.3 Formación de grietas en HIC debido a inclusiones según Ikeda. [44]

Se sabe que las inclusiones en sí son un factor que genera una disminución en la tenacidad de los aceros, debido a que ocasionan incoherencia en la matriz del acero y aunque forma una ruptura dúctil esta se genera por la coalescencia de cavidades asociadas a la decohesión de las inclusiones [45].

Para eliminar este tipo de problemas muchas veces se empieza con un acero limpio degasificado al vacío y una segunda etapa de remoción de azufre y modificación de la geometría de inclusiones al agregar calcio. Como resultado se obtiene, una reducción significativa en el contenido de azufre y se obtiene una composición altamente homogénea [46].

Existe una gran variedad de inclusiones en la fabricación de tuberías de acero para hidrocarburos: silicatos, alumina, óxidos de magnesio y calcio, así como carburos de manganeso entre otras, el tamaño, tipo, cantidad y distribución tienen un efecto importante en la resistencia de los aceros. Se ha establecido que las inclusiones de MnS son parte importante en el desarrollo de grietas en los aceros, sin embargo en aceros con bajo contenido de azufre, éstas se logran minimizar y el hidrógeno migra a cualquier otro tipo de inclusión; en el trabajo de Xue [47] las inclusiones en donde el hidrógeno se acumuló fueron aquellas enriquecidas con Si y Al.

Es debido a este papel de las inclusiones, por lo que su presencia y tipo son un factor a controlar en la fabricación de aceros HSLA, ya que en fracturas analizadas se puede observar que una disminución del porcentaje de área se puede relacionar con la presencia de inclusiones de MnS en las secciones perpendiculares al esfuerzo aplicado [48].

Asimismo dentro de las inclusiones se ha observado que algunas configuraciones geométricas son más peligrosas que otras, por ejemplo inclusiones largas, elongadas y alineadas son mucho más peligrosas que inclusiones pequeñas, globulares y aleatoriamente dispersas en la matriz del acero.

En el caso de las inclusiones de sulfuro en cuanto menor es la cantidad de azufre en un material, éstas se vuelven más globulares. Otra forma de evitar que se vuelvan elongadas, es el empleo de modificadores como calcio, usado en la industria como la relación Ca/S, donde una relación baja provoca inclusiones de S elongadas y una relación muy alta genera grupos de óxidos de calcio; ambos casos disminuyen la resistencia al HIC [17].

En este aspecto del control de forma de las inclusiones a través del uso de Ca o de tierras raras, así como la generación de aceros con muy bajo porcentaje de azufre, menor al 0.002%, se ha definido una relación con la resistencia al HIC, sin embargo no se ha establecido una cuantificación de estos dos efectos. Domizzi [49] en su trabajo en varios aceros con microestructuras variadas observó que la mayoría de las grietas se formaron a lo largo de las partículas de MnS, aunado a esto al analizar varios aceros con diferentes contenidos de azufre no encontró una relación entre la susceptibilidad al HIC y el contenido de azufre, ya que aceros con mayor contenido de azufre tenían mayor resistencia al HIC que aquellos con un bajo porcentaje, observándose una mayor relevancia en la forma de las inclusiones.

Huang et al. [50] y su equipo encontraron que el daño de HIC se concentran en inclusiones enriquecidas en óxidos de aluminio y calcio, así como inclusiones con un tamaño mayor a 20µm en longitud eran muy importantes en la degeneración de las propiedades de un acero bainítico.

Kim et.al. [51], al igual que Huang, encontraron inclusiones de óxidos en tamaños mayores de 20µm que son muy perjudiciales para la resistencia de los aceros ya que en estas inclusiones se observaron propagaciones de las grietas de una forma de clivaje sobre las microestructuras de mayor dureza.

III.4. Microestructura

Existen diversas microestructuras en los aceros utilizados en la industria de la extracción y conducción de los hidrocarburos, dependiendo de las propiedades mecánicas deseadas para su uso. Algunas microestructuras tienen mayor resistencia al fenómeno de HIC y esto se debe a que la resistencia al fenómeno no sólo depende de la limpieza de inclusiones sino también de la microestructura del acero.

Las microestructuras dependen del tratamiento térmico que el acero reciba, así como de la composición química del mismo. Con estas variables se puede tener un amplio rango de combinaciones de ferrita, perlita, bainita, martensita en diferentes tamaños de grano. De acuerdo a estas combinaciones se obtienen diferentes valores de esfuerzo de cedencia y de resistencia máxima a la tracción.

Asimismo debé de tomarse en cuenta los elementos microaleantes que se le agregan al acero tales como Ni, B, Ti, Nb, V, etc., ya que tienen un gran impacto en las propiedades del mismo.

La importancia de estas variables de microestructura es que en ellas es donde se generan la mayor parte de sitios en los que el hidrógeno libre queda atrapado y se acumula, momento en el que se genera el daño por HIC, debido a que en estas regiones es donde se concentra la mayor densidad de esfuerzos triaxiales, esto se ve relacionado de igual manera con la ductilidad de las microestructuras.

Esto representa que en las fronteras de grano, al quedar atrapado el hidrógeno son trampas para el mismo, ya que se ha trabajado para ver que las fronteras de grano tengan una mayor eficiencia para atrapar el hidrógeno que las interfaces en el acero, dependiendo de la orientación de los mismos con respecto al origen de los esfuerzos.

Los trabajos en este tipo de aceros tienen que ver con estructuras como la ferrita-perlita, bainita superior e inferior, martensita templada y martensita revenida ya que son las estructuras más comunes obtenidas en los aceros HSLA. Por consecuencia la correcta selección de microestructura será un factor importante en el éxito de la extracción y conducción de hidrocarburos al seleccionar la tubería correcta para el pozo en cuestión según el medio ambiente amargo que esté presente [52].

Se ha visto que no todos los trabajos acerca de la microestructura son congruentes con los resultados debido a que diversos investigadores refieren que algunos materiales con un mayor número de trampas para el hidrógeno tales como las fronteras de grano o inclusiones son más eficaces para reducir la sensibilidad al HIC, debido a que se encuentra una menor cantidad de hidrógeno móvil para iniciar los agrietamientos y en otras ocasiones se ha observado un comportamiento completamente invertido [54].

Como menciona Tae Park et al. [30] pocos son los investigadores que han hecho trabajos relacionando el tipo de microestructura y el efecto de la misma en la sensibilidad al HIC, observándose que una de las microestructuras más resistentes en tubería de conducción es la ferrita acicular, sin embargo no explican el porqué de la resistencia y se ha empezado a analizar este fenómeno a través de la

difusividad del hidrógeno en estos aceros. El Park detalla que para aceros de baja y mediana resistencia se prefiere el uso de bainita inferior ya que es de mayor resistencia al daño por hidrógeno que la martensita templada y revenida en el rango de esfuerzos de cedencia en que se empalman estas microestructuras [30].

Huang et al. [15] recalca en su trabajo que en una de las tuberías más resistentes a este fenómeno es la ferrita acicular, sin embargo no tiene las propiedades necesarias para todas las condiciones que requiere un pozo; una microestructura con mayor resistencia mecánica es la bainita inferior pero su resistencia mecánica es aún menor que la martensita templada y revenida, siendo esta última la más sensible al fenómeno de HIC, pero la más adecuada a las propiedades mecánicas necesarias en un pozo.

Dentro de las ferritas, Albarrán et al. [31] observaron que el crecimiento de las grietas que se formaron, a lo largo de las fronteras de grano a través de la deformación plástica, así mismo en aceros templados con fronteras de austenita y martensita también se sigue a la frontera de grano como en la ferrita. Es por eso que el uso de tratamientos térmicos controlados permite el aumento a la resistencia del HIC; usando temple, revenidos y normalizados se puede refinar las microestructuras y por ende su resistencia.

Asimismo Zhao et al. [52] trabajaron con ferrita acicular y ferrita ultrafina, debido a que representan aceros con una combinación interesante en cuanto a su resistencia y tenacidad, sin embargo su capacidad para la resistencia para el HIC sólo se puede conocer a través de su desempeño en servicio. El material que trabajaron fue un acero con una microestructura de ferrita acicular no equiaxial, con un tamaño de grano promedio de $4\mu\text{m}$ y ferrita ultrafina con un tamaño de grano promedio de $1\mu\text{m}$; ambas microestructuras después de la prueba de HIC no presentaron grietas que reportar.

Arafin y Szupnar [53] en su trabajo observaron que en dos tipos de aceros con diferentes microestructuras pero con inclusiones de formas similares y en cantidades similares, existe aun así una diferencia entre la susceptibilidad al HIC. Observándose en su trabajo que entre los aceros API X100 vs. API X80, la diferencia provino de la microestructura: el primero con estructura de bainita y el segundo con ferrita/bainita. Sin embargo las características de ambos difieren entre el tamaño de las fases de una microestructura a otra. Siendo las características más diferenciadas el contenido en volumen de ferrita y el volumen de la fase de martensita/austenita.

Ananta et al. [22] señalan que la microestructura menos resistente es la de martensita de maclaje, estando por debajo del desempeño en resistencia al HIC que la martensita revenida y siendo la bainita la mejor en un término de resistencia intermedio. Sin embargo entre los mismos materiales se tiene un mejor comportamiento en aquel que presente la microestructura más refinada, ya que se observa que el refinar el tamaño de grano se incrementa la densidad de las trampas para el H^+ y se reduce la susceptibilidad al HIC.

Venegas et al. [54] en su estudio revisaron un material con una microestructura ferrita/perlita mostrando que las interfaces entre ambas estructuras son los lugares en donde el hidrógeno se concentra para avanzar a través de ellas y formar las grietas en el material, siempre en dirección radial, lo que permite la interconexión de las grietas. En su trabajo reportan que dentro de la microestructura,

la forma de escalones entre cada uno de las grietas se deben a los esfuerzos dentro de la misma ocasionados por la interacción del hidrógeno con la microestructura. El hidrógeno sigue las rutas con mayor concentración de esfuerzo listo para superar el límite del material y relajar la zona, éste efecto concuerda con el mecanismo propuesto de decohesión del material.

Sin importar el tipo de microestructura, en todas se ha observado que el crecimiento de las grietas es preferencial sobre las inclusiones y en las fronteras de grano, uniéndose a lo largo de éstas a través de la unión de cavidades y microgrietas generadas en las cercanías de la grieta principal [55]. Asimismo se ha observado que zonas segregadas con estructuras martensíticas o de bainita son muy perjudiciales para la resistencia al daño por hidrógeno.

Ramírez et al. [32] en su trabajo observaron en materiales con microestructura de ferrita, un tamaño de grano promedio de 20 a 30 μm . En un material laminado en caliente y en un acero enfriado en agua se obtuvieron microestructuras de ferrita acicular, bainita con un tamaño de grano promedio de 10 a 15 μm ; en el acero templado en agua se consiguió principalmente una microestructura de ferrita acicular con martensita y algunas regiones de bainita.

En todas las muestras realizadas se detectaron a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) precipitados de Nb, TiN, Mo_2C , este tipo de compuestos se entiende que modifican la movilidad de las dislocaciones en el material y por lo tanto la del hidrógeno en el acero.

Se determinó que el material con mayor resistencia es aquel que tiene una estructura refinada por un proceso de laminado en caliente, con un proceso de temple y revenido, con una estructura de martensita revenida homogénea. En estos materiales se tuvo la mayor resistencia a la fragilización por sulfuros que se relaciona con el HIC en sus etapas primarias. Sin embargo la martensita no revenida fue la microestructura más sensible debido a que tiene una cantidad de esfuerzos internos altos debido al exceso de carbono atrapado intersticialmente, que permiten que la fronteras de grano hagan de este un material altamente sensible a la fragilización por hidrógeno.

De la misma manera se ha establecido en otras investigaciones que una estructura refinada y homogénea de bainita o martensita templada y revenida, tienen un excelente desempeño frente al HIC y al SSC, comparable a lo encontrado por Zhao y otros investigadores que las propiedades de la ferrita acicular y ultrafina poseen una resistencia excelente al HIC, la diferencia se encuentra en los rangos de trabajo de ambas microestructuras [50].

Michel y Naumann [29] reportaron que la difusión de hidrógeno en los aceros varia casi en 2 órdenes de magnitud, en el orden de las siguientes microestructuras en las que trabajaron: ferrita, perlita/bainita y martensita, sin embargo una mayor eficacia al atrapar al hidrógeno puede representar una ayuda o un detrimento en la resistencia al HIC.

Se ha observado también que dentro de una misma muestra con el mismo tratamiento térmico y una microestructura similar, el hidrógeno tiene preferencia en la parte central de la muestra, debido a que por el tipo de tratamientos térmicos y solidificación del acero esta parte es la que tiene una mayor variación y segregación de material [56].

Venegas et al. [27] realizaron un experimento con dos aceros de estructura ferrítica-perlítica, con tamaños de grano 20 mm y 15 mm, con la diferencia esencial en las inclusiones, donde el acero con el mayor tamaño de grano contenía inclusiones de MnS elongadas, y en el segundo caso inclusiones de tipo esferoidales, y menos numerosas, en esta situación en el primer acero las grietas se presentaron en las inclusiones cuando en el segundo se presentaron en las interfaces de la microestructura.

En este experimento, las grietas ocurrieron en la parte central del espesor y paralelas a la dirección de laminado como en los experimentos anteriores, y siempre de manera escalonada, y el crecimiento ocurrió a través de la coalescencia de las grietas a través de las inclusiones y tanto de manera intergranular como transgranular.

III.5. Normas internacionales

En la industria de las tuberías para la extracción y conducción de hidrocarburos, se han establecido a través de las asociaciones reguladoras estándares para definir la resistencia de los aceros al HIC, siendo las más importantes las establecidas por la *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), *American Petroleum Institute* (API) y por la *European Federation of Corrosion* (EFC); cada una de estas asociaciones han establecido, al menos una norma.

La NACE estableció la norma TM0284 "*Evaluation of Pipelines and Pressure Vessels steels for Resistance to Hydrogen Induced Cracking*" y que se ha ido desarrollando desde 1986 cuando la establecieron por primera ocasión y es la norma más importante en cuanto al agrietamiento inducido por hidrógeno.

En esta norma se establece el posible uso de dos soluciones acuosas para trabajar una con un pH inicial de 3.3 y otra de 4.0 al momento de saturarlas con H₂S (con por lo menos 2300 ppm) y terminar las pruebas con un pH menor a 4.0 y 5.4 para tomarse como válidos los ensayos realizados bajo dicha norma, además de una temperatura de ensayo de 25°C y una duración de 96 horas para después realizar el análisis metalográfico de las muestras sometidas al ensayo.

En este análisis se establecen tres relaciones de agrietamiento que definen la sensibilidad del material al HIC, de acuerdo a las ecuaciones 1 a 3.

$$\text{CLR: } \frac{\sum a}{W} \times 100\% \text{ Ecuación 1}$$

$$\text{CTR: } \frac{\sum b}{T} \times 100\% \text{ Ecuación 2}$$

$$\text{CSR: } \frac{\sum(a \times b)}{(W \times T)} \times 100\% \text{ Ecuación 3}$$

Dónde:

a: longitud de la grieta

b: ancho de la grieta

W: ancho de la muestra

T: espesor de la muestra

La EFC por su parte estableció la Norma EFC-16 "*Guidelines on materials Requeriments for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S containing environments in oil and gas production*", que es una guía tanto HIC, SSC y SOHIC. Es una guía más completa en cuanto a los requerimientos del acero, desde la composición química hasta el tipo de inclusiones aceptadas en la misma. Sin embargo, las pruebas que establece están basadas en aquellas establecidas por la NACE, en el caso de la HIC todo el procedimiento de preparación de las muestras, las soluciones las establece como la solución de la NACE de bajo pH y la saturación la establece con un mínimo de 2000ppm y una temperatura de 23°C con un rango de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Esta norma establece un rango de aceptación en las relaciones de agrietamiento, indicando que los valores deben ser los siguientes: $\text{CLR} \leq 15\%$, $\text{CTR} \leq 3\%$, $\text{CSR} \leq 1.5\%$, siendo rechazadas todas aquellas tuberías que superan alguno de estos valores en al menos una de las sección revisadas metalográficamente.

La API en su norma para las tuberías tiene dos versiones, la API 5L "*Specification for Line Pipe*" y la API 5CT "*Specification for Casing and Tubing*", en ambas no sólo se establecen los requerimientos de resistencia de HIC si no también composiciones químicas, valores de esfuerzo de cedencia, resistencia máxima y dureza. Sin embargo en lo referente al daño por hidrógeno, establece que todas las pruebas deben referirse a lo establecido por la NACE en sus diferentes normas referentes al daño por hidrógeno, tanto la TM0284 como la TM0177 "*Laboratory Testing of Materials for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments*".

Como se puede ver de las descripción de estas tres normas, tanto la API como la EFC se basan en lo descrito por la NACE sobre todo porque la solución de pH bajo [60] es una solución en extremo agresiva siendo considerada como el peor escenario de un ambiente amargo, y se espera que todo material que se comporte de manera aceptable en este ambiente debe ser capaz de comportarse de una manera aceptable en las otras regiones de servicios amargos.

El por qué existen estas normas y las categorías en las cuales se establecen debido a que así se puede definir si un acero es útil para un ambiente amargo por seguridad y protección del usuario y del pozo mismo. Ejemplos de este tipo de problemas han ocurrido como lo explica Hay et al. [61] que instalaron una tubería que no se analizó previamente de un distribuidor nuevo y estaba clasificada como una tubería para servicios amargos; cuando se analizó en el laboratorio, se determinó que la composición química no era la establecida por la norma API 5CT y se retiró dicha tubería de servicio, el retiro se realizó solo días después de ser instalada, sin embargo la tubería ya presentaba en un 30% de su longitud daño por hidrógeno.

Es por situaciones como la anterior que la industria debe ser muy cuidadosa en el desarrollo de sus operaciones día a día, que la industria ha generado practicas recomendadas; no son estándares o normas como tales pero previenen este tipo de situaciones. En el caso de HIC, las prácticas recomendadas es que los valores de las relaciones de agrietamiento, reducen los valores que estos deben presentar para ser aceptados como viables para la operación en ambientes amargos, CLR con un máximo de 5%, CTR de 1.5% máximo para los promedios de estas relaciones de agrietamiento, y por cada pieza un máximo de CLR de 25% y CTR de 10% estos son establecidos por la *Canadian Petroleum Safety Council*.

IV. Metodología

Se trabajó con 2 muestras de acero de tubería de recubrimiento para perforación de pozos de petróleo, de acuerdo a la norma API 5CT (*American Petroleum Institute*), norma utilizada internacionalmente que define los requerimientos de composición química, mecánicos y de manufactura de este tipo de material. Los dos grados de acero corresponden a un acero P110, y un acero T95.

Estos dos aceros se obtuvieron en su forma de tubería sin costura (ver Tabla 4. 1), ambos aceros corresponden a piezas de fabricación industrial, laminados en caliente, así como tratamientos térmicos de templado y revenido, estas muestras se prepararan para las siguientes pruebas:

- Análisis químico
- Fragilización inducida por hidrógeno (HIC) según NACE TM0284-2003
- Pruebas de tracción, según ASTM E8
- Dureza Rockwell C
- Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)

Tabla 4. 1. Materiales ensayados

Acero	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Temperatura de templado (°C)	Temperatura de revenido (°C)
P110	139.7	9.17	500	865	515
T95	114.3	6.88	800	865	670

IV.1. Preparación de muestras

IV.1.1. Muestras para análisis químico

Para la prueba química se cortó, con segueta manual, 1 muestra de 20mmX20mm, de cada acero para ser enviadas a análisis químico, por espectrometría de emisión óptica con un espectrómetro de marca SPECTROLAB modelo M8.

IV.1.2. Muestras para fragilización inducida por hidrógeno (HIC)

Para esta prueba, como indica la norma NACE TM0284, se deben utilizar probetas con medidas de 20 mmX 100 mm x espesor de la tubería, como se muestra en la Fig. 4. 1. Para cada prueba la norma marca el uso de 3 muestras del acero, en esta ocasión se utilizaron 4 muestras para cada prueba, una por cada muestra sometida a la prueba de tracción. Se realizaron 3 pruebas: una con el tiempo definido por el estándar (96 horas) y dos pruebas extras a 192 y 288 horas respectivamente. Para un total de 24 muestras, 12 por acero, para las pruebas de HIC, así como 3 muestras de referencia de cada acero.

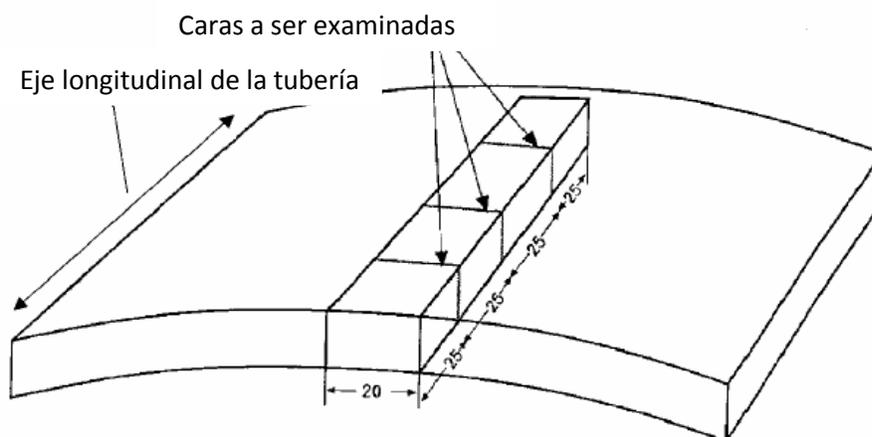


Figura 4. 1. Orientación de las muestras para la prueba de HIC

Para la realización de este trabajo se decidió utilizar probetas modificadas, debido a que el material para trabajar es limitado y se desea realizar pruebas de tracción una vez realizada la prueba de HIC. Por lo tanto se utilizaron las probetas de tracción como probetas para HIC, ya que estas tienen una longitud de más de 210 mm, que son suficientes para realizar las pruebas y analizar las caras necesarias.

Las muestras para esta prueba deben lijarse hasta tener un terminado superficial de lija de 320, esto se realizó con lijas de carburo de silicio, de modo manual, utilizando lijas de números: 100, 180, 220, 320. Para obtener un acabado lustroso, Fig. 4. 2, se limpiaron con alcohol y acetona, para después colocarlas en el desecador por 24 horas antes de la prueba.



Figura4. 2. Muestras lijadas y limpiadas

IV.1.3. Muestras para Pruebas de tracción

Para esta prueba se sigue el tipo de muestras indicada por la norma API 5CT que define que deben seguirse las indicaciones de la norma ASTM E8M; de acuerdo a esta norma las dimensiones requeridas se muestran en la Fig. 4. 3.

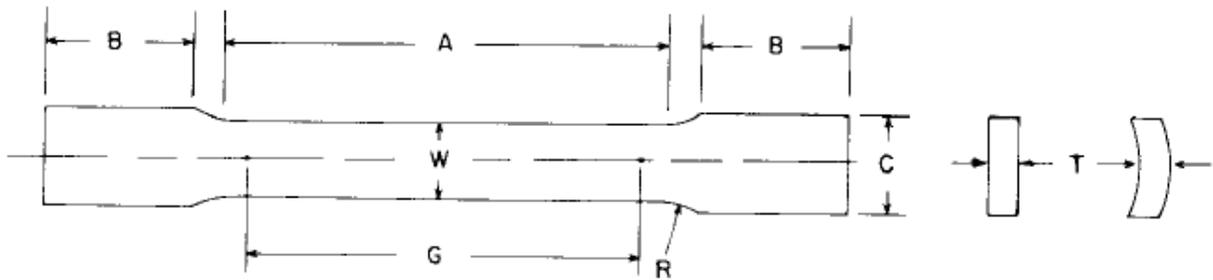


Figura 4. 3. Dimensiones para muestra de pruebas de tracción en productos tubulares. (ASTM E8, 2004)

- A. Longitud mínima de la sección reducida: 60 mm
- B. Longitud mínima de la zona de agarre: 75mm
- C. Ancho aproximado de la zona de agarre: 20mm
- G. Longitud de la galga: 50.0 ± 0.1 mm
- W. Ancho de la zona de galga: 12.5 ± 0.2 mm
- T. Espesor: espesor de la muestra
- R. Radio del hombro: 12.5 mm

La longitud total mínima de la muestras es de 210 mm, para la fabricación de estas muestras se cortó la tubería con sierra hasta aproximar a medidas de 210 mm x 23 mm, para después aproximar a 210 mm x 21mm con fresa horizontal y después dar dimensiones de norma en una fresa de control numérico, mostrada en la Fig. 4. 4, para la fabricación de las muestras según lo requerido por la norma ASTM E8M, como se muestra en la Fig. 4. 5.

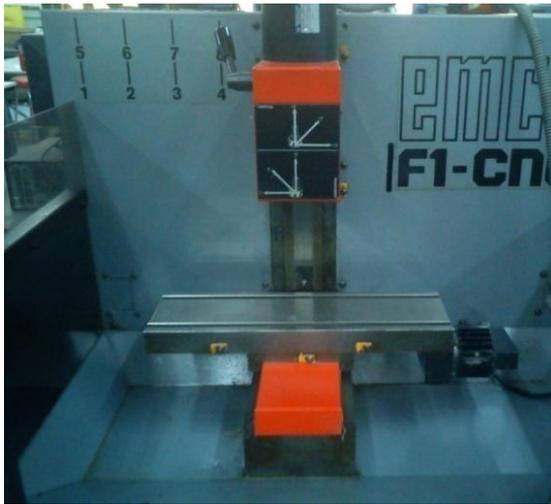


Figura 4. 4 Fresa de Control Numérico.



Figura 4. 5 Muestras de acuerdo a la norma ASTM E8M

IV.1.4. Muestras para dureza Rockwell C (HRC)

Las muestras para esta prueba se obtuvieron de las muestras después de las pruebas de tracción y de HIC, para obtener la dureza del material después de realizadas las pruebas, las muestras para dureza se cortaron con disco abrasivo y luego se analizaron 7 puntos, cada uno a 2.5mm del otro, a lo largo de la muestra tanto en la parte central como en la superficie de las muestras, se realizó la prueba a todos las muestras sometidas a HIC y a las 3 muestras originales. Las Figs. 4. 6 y 7 muestran las indentaciones realizadas en las muestras.

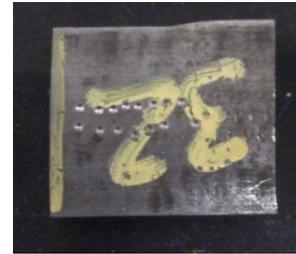


Figura 4.6 Huellas de HRC en parte central de la muestra. Figura 4.7 Huellas de HRC en superficie de la muestra.

IV.2. Pruebas realizadas

IV.2.1. Análisis químico

El análisis químico se realizó por espectrometría de emisión óptica con un espectrómetro marca SPECTROLAB modelo M8, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1 de la sección de Resultados y Discusión.

IV.2.2. Agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)

Esta prueba se realizó de acuerdo a las condiciones establecidas en la Norma NACE TM0284, en dos celdas fabricadas en acrílico de 3 mm y 8 mm de espesor, respectivamente.

La primera celda se fabricó con medidas de 40 cm x 40 cm x 30 cm y la segunda con medidas de 30 cm x 30 cm x 30 cm (ver Figs. 4.8 y 4.9), esto con el fin de almacenar las probetas necesarias así como la solución utilizada en la prueba. A cada tapa de las celdas le fue colocado un empaque de hule etileno-propileno (EPDM), con el fin de hacer la celda hermética, la selección de este hule corresponde a su buen comportamiento al estar en contacto con sulfuro de hidrógeno (H₂S). En la misma tapa se colocaron entradas y salidas para los gases y conectores fabricados en acero inoxidable 304, para asegurar la integridad de las partes. Las mangueras utilizadas son de plástico resistente a la corrosión y reforzadas para presiones de hasta 300 psi. En la base de las celdas se colocó otro conector en acero inoxidable 304 para la salida de solución y toma de muestra de la misma, así como una válvula de bola en acero inoxidable 304 y un grifo en plástico.



Figura 4. 8 Celda de 3mm de espesor



Figura 4. 9 Celda de 8mm de espesor

La solución utilizada en la prueba corresponde a la solución A, definida en la Tabla 4. 2, e introducida en el recipiente fabricado en acrílico; el volumen de solución debe corresponder al menos a 3 mL de solución por cm^2 de área total de las muestras, una vez cerrado el recipiente se procedió a purgar el mismo con nitrógeno de calidad de 99.8 % de pureza de la marca Praxair, purgándose a un flujo de 100 ml por minuto por litro de solución A durante 1 hora.

Tabla 4. 2. Composición de la Solución "A"

Compuesto	% en peso	Error \pm %
Cloruro de Sodio (NaCl)	5	1
Ácido acético (CH_3COOH)	0.5	1
Agua destilada	94.5	1

Una vez purgado el sistema se colocan las muestras a probar en la solución de modo que la parte ancha quede de manera vertical y la parte delgada de manera horizontal tal como lo muestra la Fig. 4. 10, las muestras no deben tocar la base de la celda por lo que deben ser colocadas sobre varillas de vidrio con un diámetro de 8 mm. Una vez introducidas las muestras se volvió a purgar el sistema con N_2 al mismo flujo de 100 mL por litro de solución durante una hora.

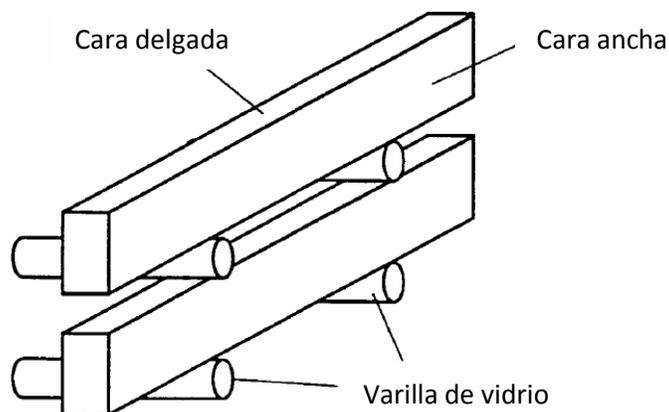


Figura 4. 10 Orientación de la muestras.

Una vez purgado el sistema se introdujo el sulfuro de hidrógeno (H_2S) a un flujo de 200 mL por litro de solución durante 1 hora y posteriormente sólo se mantuvo un flujo positivo, con la razón de mantener al mínimo el flujo del H_2S , que es una sustancia altamente explosiva y tóxica.

El H_2S utilizado fue de marca Matheson Tri-Gas, con una pureza de 99.6%. El medidor de flujo utilizado para el H_2S está construido en acero inoxidable 316, fabricado por la compañía ABB modelo 10A6131NB2B1, con un flujo máximo de 4.4 L/min a condiciones estándar.

Inmediatamente después de la hora de saturación de H_2S es necesario medir la concentración en partes por millón de H_2S en la solución. Esto se realizó a través de un método indirecto, conocido como titulación iodométrica, descrito en el Anexo A, estableciendo una concentración mínima de 2300 ppm.

En esta prueba también es necesario medir el pH de la solución "A" al principio y al final de la prueba para mantener un rango aceptable. Al principio de la prueba se debe realizar la medición al preparar la solución "A", después de terminar de introducir el H_2S , y al finalizar la prueba, en la Tabla 4. 3 se muestran los valores de pH requeridos por la prueba, el pH fue medido con un medidor de pH Oaktron pH tutor.

Tabla 4. 3. pH de la solución aceptado

Solución A:	pH ± 0.1
Al ser preparada	2.7
Al ser saturada la solución con H_2S	Máximo 3.3
Al terminar la prueba	Máximo 4.0

La duración de la prueba es de 96 horas a partir de terminada la primera hora de introducción del H_2S y la temperatura de la prueba debe mantenerse a 25°C.

Se realizaron 3 pruebas de HIC estas fueron la correspondiente al tiempo de norma de 96 horas, pero también se realizó la prueba durante 192 y 288 horas, con el fin de observar el avance y efecto del HIC en los aceros probados.

Para mantener en rango el pH durante las estas pruebas extendidas, se agregó ácido clorhídrico (HCl) a la solución cuando esta se encontrara cerca de valores 3.9 para mantener la prueba por debajo de los 4.0 que pide al término de la prueba. El pH se midió cada 24 horas en estas pruebas a partir de la hora 72 para observar que el pH no rebasara el 4.0 objetivo; y en caso de estar cerca se agregaba suficiente HCl para bajar el pH hasta un rango de 3.5 a 3.7.

A la salida de sistema se colocaron dos trampas de neutralización para el H₂S constituidas por una solución de hidróxido de sodio al 15%

En la Fig. 4. 11 se muestra un diagrama del sistema completo.

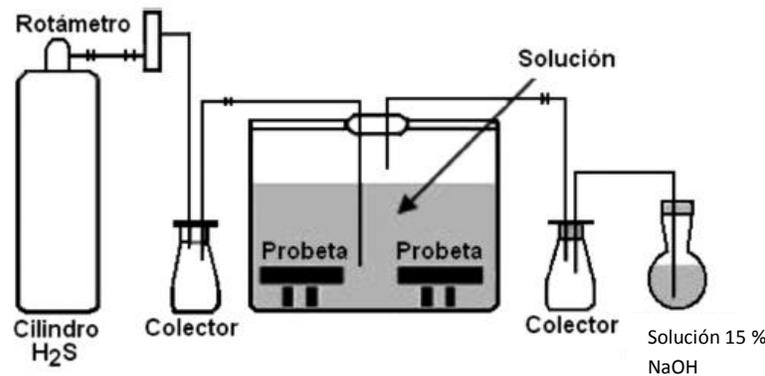


Figura 4. 11. Esquema del sistema de HIC (NACE, 2003)

Una vez terminada la prueba se purgó el sistema y se dispuso de los residuos de manera adecuada, neutralizándolos. Una vez terminada la prueba las muestras se colocaron en el desecador para ser utilizadas en las pruebas de tracción.

Terminadas las pruebas de tracción se seccionaron las muestras de acuerdo a la Fig. 4. 1, en una cortadora metalográfica con disco abrasivo Austromex para corte metalográfico, para proceder a realizar la evaluación de susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno como lo marca la norma NACE TM0284.

Una vez cortadas las muestras se prepararon mediante lijado con hojas revestidas con carburo de silicio en el siguiente orden: 180, 220, 360, 400, 600 y 1200, para finalmente pulir con alúmina de 0.05 μm.

La evaluación de susceptibilidad por HIC se realizó con estas muestras pulidas y atacadas con Nital al 2% durante 10 segundos y utilizando para su inspección un microscopio óptico Nikon Eclipse L150 en aumentos entre 50X y 100X para buscar grietas que se alcancen a observar. Como lo marca la norma, de

acuerdo a la Fig. 4. 12, se establece en dónde se analizarán todas las grietas visibles a esos aumentos siempre y cuando no estén en su totalidad dentro de 1mm de los exteriores de las muestras.

La información que se busca corresponde a las relaciones de agrietamiento de CLR, CTR, CSR (ver ecuaciones 1 a 3)

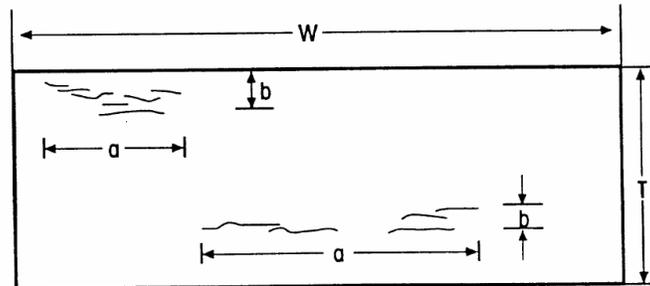


Fig. 4. 12. Medidas a utilizar para el cálculo de las diferentes relaciones de agrietamiento.

IV.2.3. Pruebas de tracción

Las pruebas de tracción se realizaron con las muestras obtenidas de la fresadora de control numérico y después de haber sido sometidas a la prueba de HIC. El ensayo de tracción se realizó de acuerdo a la norma ASTM E8M, las pruebas del acero T95 se realizaron en una máquina de pruebas universales Shimadzu AG-X Plus, con celda de carga de hasta 100 kN (10 Ton) a una velocidad de 5 mm/min. Las pruebas del acero P110 se realizaron en una máquina de pruebas universales Instron 600DX, con celda de carga de hasta 60 Ton, a una velocidad de 5mm/min.

En ambas pruebas con el *software* correspondiente a cada una de las máquinas de pruebas universales se obtuvieron los datos de esfuerzo de cedencia al 0.2%, resistencia máxima a la tracción así como los datos necesarios para generar las curvas de esfuerzo-deformación. Los datos de esfuerzo de cedencia y resistencia máxima son requeridos por la norma API 5CT ya que existen límites para cada uno de los grados de acero utilizados.

Además de los valores obtenidos directamente de las máquinas universales también se calculó el porcentaje de elongación en las muestras, ya que la norma API 5CT define los rangos para la elongación mínima en los materiales. También se midió la reducción de área en las muestras para observar el efecto del HIC en el tipo de fractura que se obtiene (dúctil o frágil).

Las superficies de fractura fueron observadas en microscopía electrónica de barrido (SEM) marca Phillips XL2 y en un JEOL 6010LA.

IV.2.4. Prueba de dureza

La prueba de dureza se realizó en las caras examinadas de las Fig. 4. 6 y 4.7. En un durometro TIMECO TH320, con punta de diamante y carga de 150 kN. Para obtener las durezas Rockwell C, se analizaron de cada prueba el exterior e interior de una pieza.

IV.3. Microscopía electrónica de barrido

La muestra más representativa de las secciones de cada prueba de ambos aceros, se observaron en un microscopio electrónico de barrido para identificar con mayor detalle las microestructuras de los aceros, así como las grietas generadas en los mismo por la acción del HIC y realizar un análisis de EDS en las grietas para identificar si existen inclusiones y el tipo de ellas en las cercanías de las grietas o en su interior. También se observaron las superficies de fractura resultantes de las pruebas de tracción para determinar el tipo de fractura observada en el material, ya fuera dúctil o frágil, buscando características propias de cada una.

V. Resultados y análisis

V.1. Análisis químico

Para el análisis por espectrometría de emisión óptica se efectuó el ensayo 3 veces cada muestra y del resultado se obtuvo el promedio de la química, los resultados de la Tabla 5. 1 muestran los aceros utilizados y los límites que impone la norma API 5CT para este tipo de aceros respectivamente, en la Fig. 5. 1 están las muestras que fueron analizadas químicamente. Se observa que se cumple con todos los rangos expuestos por la norma API, y las principales diferencias en la química de ambos aceros radican en el Mn, Cr y Mo.

Tabla 5. 1. Composición química de los aceros % en peso

Elemento	T95	Norma API 5CT	P110	Norma API 5CT
Carbono (C)	0.23	Max 0.35	0.26	-
Manganeso (Mn)	0.63	Max 1.20	1.27	-
Silicio (Si)	0.28	-	0.29	-
Fosforo (P)	0.009	Max 0.02	0.009	Max 0.030
Azufre (S)	0.0014	Max 0.010	0.002	Max 0.030
Molibdeno (Mo)	0.255	Min 0.25/ Max.0.85	0.012	-
Cromo (Cr)	0.81	Min 0.4/Max. 1.5	0.08	-
Níquel (Ni)	0.07	Max 0.99	0.03	-
Cobre (Cu)	0.169	-	0.1	-
Estaño (Sn)	0.01	-	0.006	-
Aluminio (Al)	0.022	-	0.02	-
Arsénico (As)	0.005	-	0.003	-
Calcio (Ca)	0.0017	-	0.0016	-
Nitrógeno (N)	0.0069	-	0.005	-
Antimonio (Sb)	0.0034	-	0.0022	-
Bismuto (Bi)	0.0003	-	0.0011	-
Cobalto (Co)	0.0076	-	0.0091	-
Wolframio (W)	0.0022	-	0.0016	-
Titanio (Ti)	0.0044	-	0.023	-
Vanadio (V)	0	-	0.003	-
Niobio (Nb)	0	-	0.001	-
Boro (B)	0	-	0.0025	-

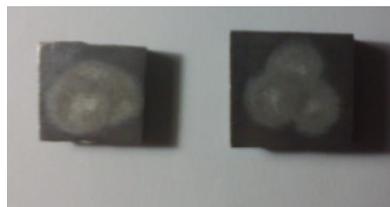


Figura. 5. 1. Muestras para análisis químico

V.2. Susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC)

Estas pruebas se realizaron a 96, 192 y 288 horas, siendo la de 96 horas la marcada por el estándar de la norma NACE TM0284, el área total de las muestras determina el flujo de gas H₂S y el volumen de solución "A" en la que se sumergen. En cada una de las pruebas se introdujeron 4 muestras de cada acero para dar un total de 8 muestras por prueba. El área de las muestras y el área total se muestran en la Tabla 5. 2.

Tabla 5. 2. Área de muestras.

P110				T95					
Lado A	Ancho	2.05	cm	Lado A	Ancho	2.05	cm		
	Largo	19	cm		Largo	22.5	cm		
	Área	38.95	cm ²		Área	46.12	cm ²		
	Total	77.9	cm ²		Total	92.25	cm ²		
Lado B	Ancho	0.915	cm	Lado B	Ancho	0.702	cm		
	Largo	19	cm		Largo	22.5	cm		
	Área	17.38	cm ²		Área	15.79	cm ²		
	Total	34.77	cm ²		Total	31.59	cm ²		
Lado C	Ancho	2.05	cm	Lado C	Ancho	2.05	cm		
	Largo	0.915	cm		Largo	0.702	cm		
	Área	1.87	cm ²		Área	1.43	cm ²		
	Total	3.75	cm ²		Total	2.87	cm ²		
Área de los 4 muestras P110			465.68	cm ²	Área de las 4 muestras T95			506.87	cm ²

El área total corresponde a 972 cm² y, de acuerdo a la norma, la cantidad de solución a utilizar es de mínimo 3 mL por cm² de área de muestras, correspondiendo a un total de 2.92 L de solución "A". Para este trabajo se utilizaron 5 L de solución "A" correspondiendo a un total de 5.14 mL/cm² de muestra. Los lados de las muestras corresponden a los asignados en la Fig. 5. 2.

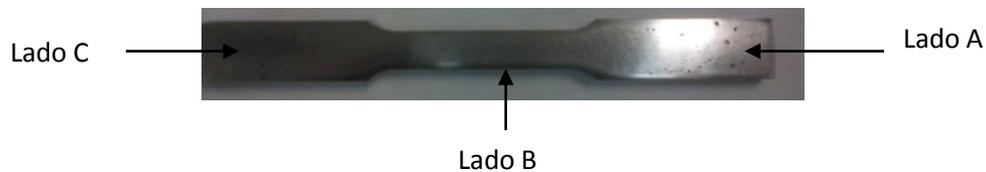


Figura. 5. 2. Dimensionamiento de la probeta

En la Tabla 5. 3 se muestran las composiciones de cada una de las soluciones "A" para las pruebas realizadas y el pH medido después de preparar la solución.

Tabla 5. 3. Composición de solución A

Compuesto	Prueba 1 (96 horas)	Prueba 2 (192 horas)	Prueba 3 (288 horas)
Cloruro de sodio (NaCl)	250.0073 g	250.0135 g	250.0102 g
Ácido acético (CH ₃ COOH)	25.079 g	25.03 g	25.08 g
Agua destilada (H ₂ O)	4724.91 g	4724.95 g	4724.89 g
pH inicial (objetivo 2.7)	2.5	2.48	2.47

En las figuras 5.3 y 5.4 se observan las muestras ya lijadas y desengrasadas listas para ser inmersas en la solución "A". En la Fig. 5. 5 se muestra el acomodo que tuvieron las muestras dentro de la celda de prueba, como indica la norma NACE, con la cara delgada en forma horizontal y la cara ancha de forma vertical, y todas las muestras sobre varillas de vidrio de 8mm de diámetro.



Figura 5. 3. Muestras de acero T95.



Figura 5. 4. Muestras de acero P110.



Figura 5. 5. Acomodo de muestras en la celda

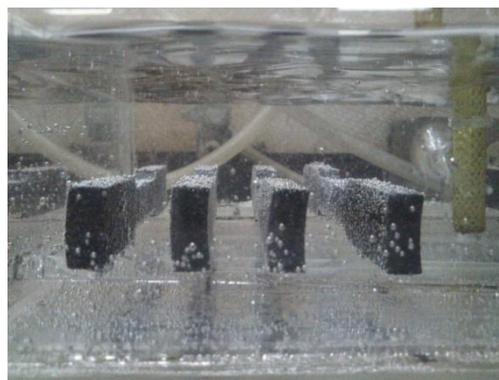


Figura 5. 6. Muestras en la celda en funcionamiento.

De acuerdo a la norma el flujo de H₂S a introducir en la celda corresponde a 200 mL/min por litro de solución por lo que para cada prueba se debió utilizar un aproximado de 1 L/min de H₂S durante los primeros 60 minutos de cada prueba. En la prueba el flujo de H₂S se midió a través de un medidor de flujo marca ABB calibrado para trabajar a condiciones de trabajo de 1 atm, 25°C a un flujo porcentual de 100% correspondiente a 4.4 L/min de H₂S, por lo tanto se trabajó un flujo de 22% que corresponde a 1 L/min de H₂S, la presión del H₂S se regulo a través de un regulador de flujo de la marca CONOCSA fabricado en acero inoxidable y diseñado para trabajo con H₂S y se trabajó a 1atm y 25°C.

Una vez que se introdujo el H₂S, se midió la concentración a través del método de titulación iodométrica, las ppm de H₂S en la solución "A" así como el pH de la solución tal como marca la norma; estos datos se encuentran en la Tabla 5. 4. Observándose que se respetan todos los niveles establecidos por la norma, en esta misma tabla se reportan las condiciones finales de cada una de las pruebas así como el pH intermedio para las pruebas 2 y 3.

Tabla 5. 4. Condiciones de H₂S y pH

Prueba	Partes por millón (ppm)	pH después de saturación con H ₂ S (objetivo: pH 3.3)	pH a 96 hrs (objetivo: pH 4)	pH a 192 hrs (objetivo: pH 4)	pH a 288 hrs (objetivo: pH 4)
1	2374.7	3.0	3.8	-	-
2	2518.7	2.98	3.7	3.98	-
3	2568.1	2.89	3.7	3.88	3.96

En las pruebas 2 y prueba 3 se agregó HCl a las 96 hrs para reducir el pH a 3.3 para no rebasar durante la prueba el límite de 4 al finalizar la prueba, en cada caso se agregaron 2mL de HCl. En el caso de la prueba 3 a las 192 horas se volvieron a agregar 2mL de HCl para mantener el pH en un nivel inferior para llegar a las 288 horas con un valor menor a un pH de 4.

El dispositivo para la prueba 1 corresponde a la Fig. 5.7 donde se utilizó el recipiente de espesor de 3mm se observan en la salida del dispositivo 3 botellas de lavado de gases utilizadas para neutralizar la salida de los mismos, la solución utilizada corresponde a NaOH al 20% en una solución de 500mL.

La Fig. 5. 8 corresponde al dispositivo utilizados para las pruebas 2 y 3, con un espesor de 8mm debido a que el dispositivo de 3mm después de la prueba sufrió deformaciones importantes y por seguridad del laboratorio y las personas que trabajan en él se decidió cambiar el espesor de la celda. En todas las pruebas se utilizó un detector de H₂S como medida de seguridad, se calibro para una alarma a 5ppm, para en caso de detectar la presencia del gas, detener la prueba.



Figura 5. 7. Dispositivo para la prueba 1



Figura 5. 8. Dispositivo para las pruebas 2 y 3

Después de 24 horas en cada una de las pruebas se observó la formación de una capa negra sobre todas las muestras, en la Fig. 5. 9 se observa esta capa durante la prueba 2; terminada cada una de las pruebas se retiraron las muestras y se observó la capa; en las figuras 5.10 y 5.11 se observa esta capa tanto en los aceros P110 como en el T95.



Figura 5. 9 Capa en las muestras durante prueba



Figura 5.10 Capa de residuo en una muestra de P110



Figura 5. 11 Capa de residuo en una muestra de T95



Figura 5.12 Ampolla en muestra acero P110 de prueba 1

Una vez retiradas las muestras se secaron con papel absorbente y se lijaron ligeramente. Se observó que todas las muestras del acero P110 tenían burbujas en la superficie del metal, esto concuerda con uno de los efectos del HIC, que corresponde a las burbujas o ampollas generadas por el hidrógeno al acumularse dentro del metal. En la Fig. 5. 12 se observa una de las ampollas en muestras de acero P110 de la prueba 1.

En la prueba 1 se observaron entre 3 y 10 ampollas en las muestras del acero P110, en los aceros T95 no se encontró una sola ampolla. En la prueba 2 se observaron más de 30 ampollas en las muestras de P110 y no se observaron en las muestras del T95. En la prueba 3 se observaron igualmente más de 30 ampollas en las muestras de P110 y ninguna en las muestras de T95, las figuras 5.13 y 5.14 corresponden a muestras de P110 y T95 de esta prueba. En todas las pruebas las ampollas aparecieron solamente en la cara ancha de las muestras.

Una vez realizadas las pruebas de tracción en las muestras, estas se cortaron cada 25 mm como marca la norma, para realizar el análisis de las caras en búsqueda de grietas para definir las relaciones de agrietamiento.

Una vez cortadas las muestras, estas se lijaron y se pulieron para realizar las metalografías correspondientes, el ataque químico utilizado fue con Nital al 2% durante 10 segundos a temperatura ambiente, para después ser lavadas con agua y secadas con alcohol en aire caliente.



Figura 5. 13 Muestra de P110 de la prueba 3



Figura 5. 14 Muestra de T95 de la prueba 3

Una vez atacadas cada una de las muestras se observaron bajo el microscopio óptico a 50 y 100 aumentos, y se registraron aquellas grietas que se observan a esos aumentos.

De cada una de las muestras se cortaron 4 secciones de 25 mm, las cuales fueron analizadas de acuerdo a la norma. En la Tabla 5. 5 se muestran los valores de CLR, CSR y CTR para cada una de las muestras en cada una de las pruebas. En las 3 pruebas que corresponden al acero T95 no se observaron grietas a los aumentos establecidos por la norma.

En cada una de las pruebas por cada sección se debe reportar y al final calcular el promedio de las 3 relaciones de agrietamiento, de cada muestra.

En la Fig. 5. 15 se observa una de las mediciones que se incluyen en su totalidad en el Anexo B. Ésta corresponde a las grietas encontradas en la muestra 1-1 sección 01; se observa que la grieta empieza un poco más allá de 1mm de la superficie de la sección y se extiende a lo largo y ancho de la pieza.

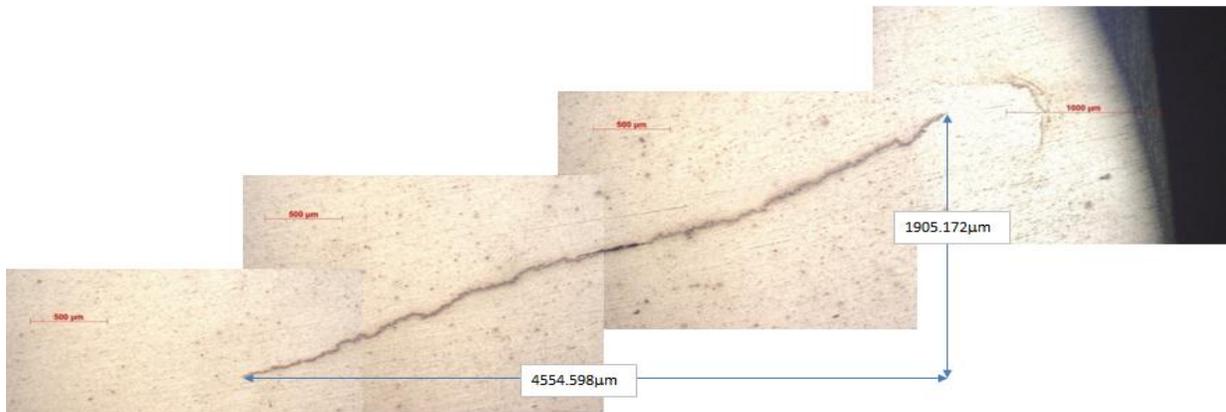


Figura. 5. 15. Medición de grieta en la muestra 1-1, sección 01 (HIC)

La norma NACE TM0284 no define un límite mínimo o máximo del valor de las relaciones para aceptar o descartar tubería que se vea afectada por este fenómeno, aclara que cada cliente es libre de definir el valor de estas relaciones para el rechazo o aceptación del mismo. En el caso de la norma de *la European Federation of Corrosion 16 (EFC-16)*, define que los valores aceptables de relaciones de agrietamiento son:

%CLR \leq 15;

%CTR \leq 3;

%CSR \leq 1.5

Tabla 5. 5. Relaciones de agrietamiento: Prueba 1 del acero P110

Relación de agrietamiento	Sección				Promedio
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	
	1101	1102	1103	1104	
% CLR	22.49	11.00	0.75	0	8.565
% CTR	21.02	12.59	0.601	0	8.555
% CSR	4.72	1.38	0.0045	0	1.530
	1201	1202	1203	1204	
% CLR	47.713	0.588	4.876	3.599	14.194
% CTR	12.342	7.517	12.348	4.858	9.267
% CSR	5.233	0.044	0.602	0.174	1.513
	1301	1302	1303	1304	
% CLR	48.798	0	17.984	0	16.695
% CTR	15.39	0	20.868	0	9.065
% CSR	3.0824	0	2.893	0	1.494
	1401	1402	1403	1404	
% CLR	0	0	4.782	13.675	4.614
% CTR	0	0	5.206	0.901	1.526
% CSR	0	0	0.124	0.123	0.0618

Tabla 5. 6. Relaciones de agrietamiento: Prueba 2 del acero P110

Relación de agrietamiento	Sección				Promedio
	2101	2102	2103	2104	
Muestra 1	2101	2102	2103	2104	
% CLR	114.338	50.141	33.685	27.203	56.342
% CTR	71.669	34.593	10.219	12.40	32.222
% CSR	22.939	15.564	3.442	3.375	11.330
Muestra 2	2201	2202	2203	2204	
% CLR	12.664	33.105	11.179	14.43	17.84
% CTR	5.733	20.484	4.476	10.482	10.294
% CSR	0.726	3.527	0.500	1.513	1.566
Muestra 3	2301	2302	2303	2304	
% CLR	46.113	46.014	64.518	26.19	45.70932
% CTR	11.428	29.256	23.751	13.331	19.442
% CSR	5.270	13.462	7.645	1.179	6.88
Muestra 4	2401	2402	2403	2404	
% CLR	77.260	80.759	34.106	128.42	80.138
% CTR	19.77	59.057	14.202	71.67	41.17
% CSR	9.218	18.467	4.844	31.073	15.90

Tabla 5. 7. Relaciones de agrietamiento: Prueba 3 del acero P110

Relación de agrietamiento	Sección				Promedio
	3101	3102	3103	3104	
Muestra 1	3101	3102	3103	3104	
% CLR	100.91	22.61	70.17	0	48.42
% CTR	40.09	7.573	54.97	0	25.66
% CSR	12.48	0.99	18.16	0	7.91
Muestra 2	3201	3202	3203	3204	
% CLR	51.25	47.37	39.71	63.00	50.33
% CTR	8.33	25.52	19.42	56.06	27.33
% CSR	4.27	2.691	3.41	22.45	8.20
Muestra 3	3301	3302	3303	3304	
% CLR	31.96	60.68	74.43	76.54	60.90
% CTR	25.74	16.75	42.83	41.20	31.63
% CSR	2.67	4.357	5.74	11.43	6.05
Muestra 4	3401	3402	3403	3404	
% CLR	102.98	74.57	58.51	76.50	78.14
% CTR	60.44	40.87	41.73	65.23	52.07
% CSR	31.41	20.07	9.07	49.90	27.61

En las figuras 5.16, 5.17 y 5.18 se observan las gráficas que corresponden a la comparación de las relaciones de agrietamiento entre las pruebas a diferentes tiempos para el acero P110, que fue el único en presentar grietas, junto con el límite máximo establecido por la norma EFC-16 para aceptar un material que se encuentra expuesto a un ambiente con H₂S en solución acuosa.

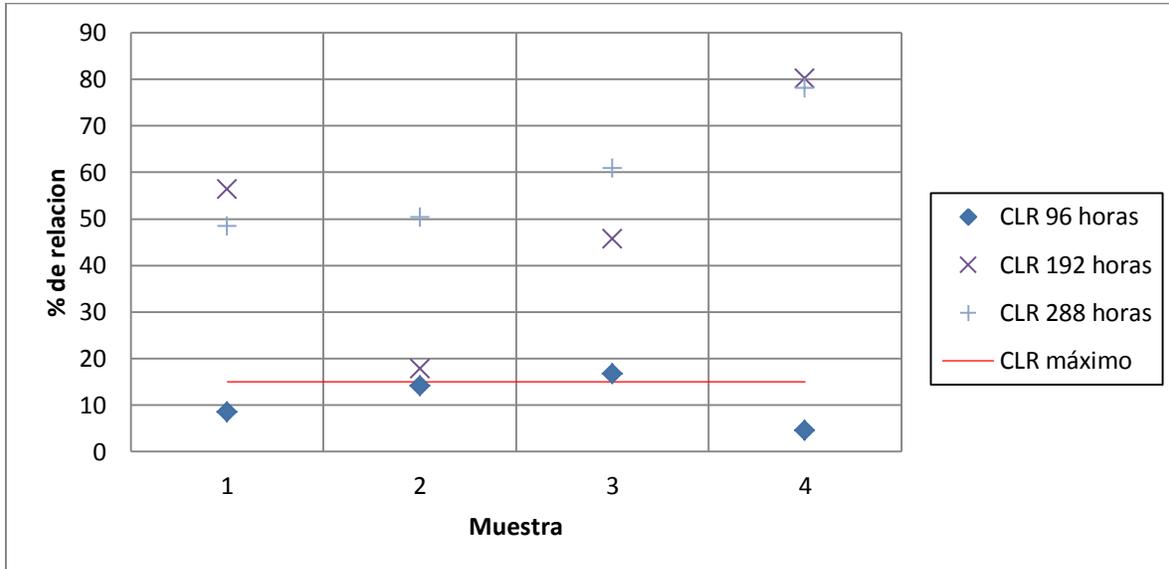


Figura 5. 16 Relación CLR de las 3 pruebas para el acero P110. Se muestra valor máximo por la EFC-16

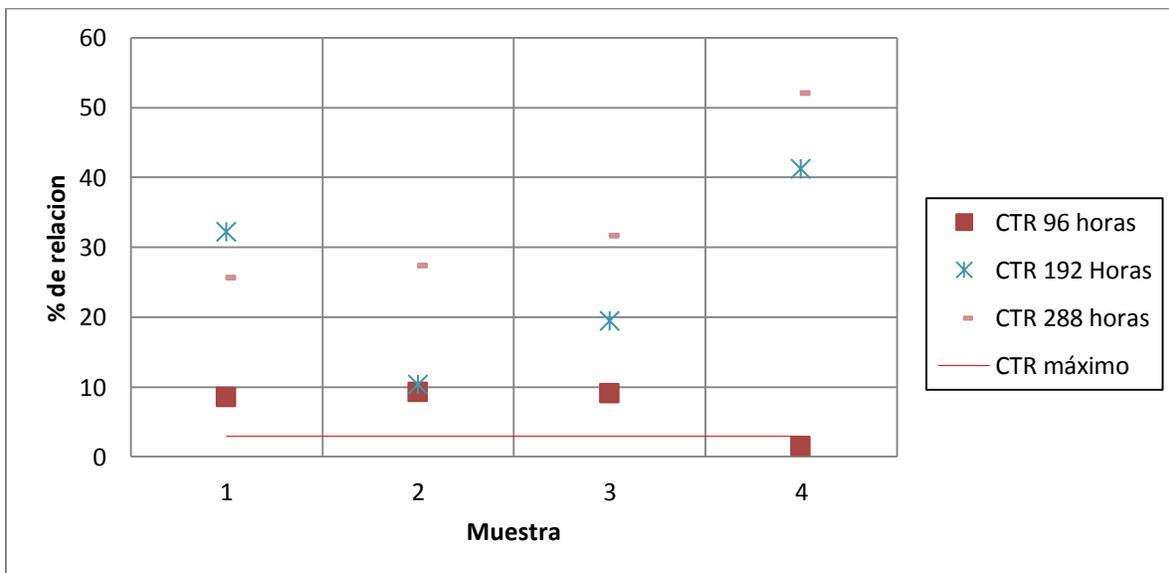


Figura 5. 17 Relación CTR de las 3 pruebas para el acero P110. Se muestra valor máximo por la EFC-16

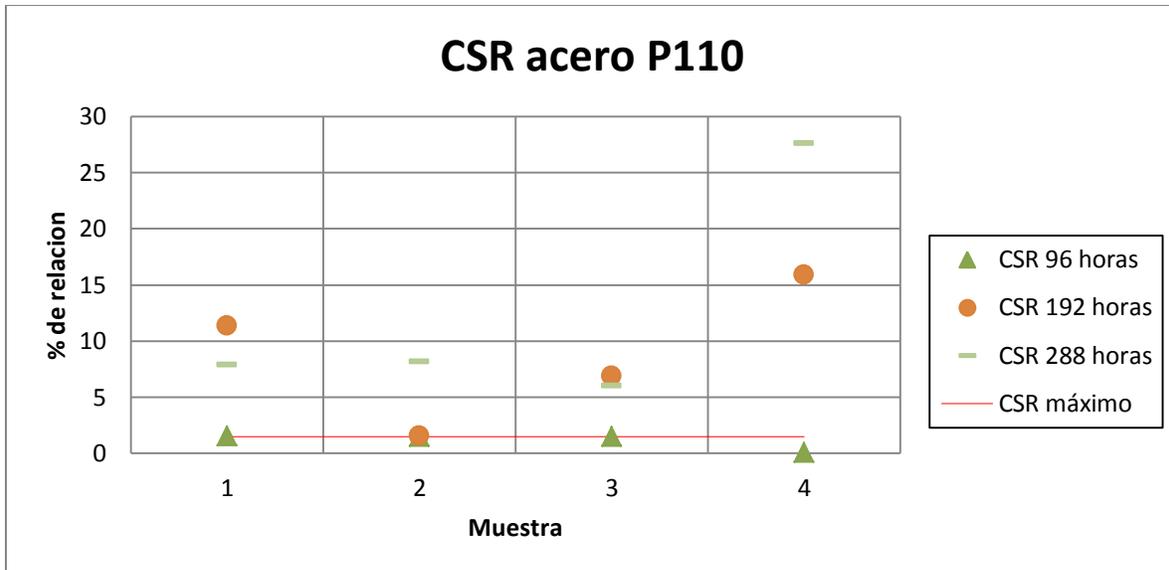


Figura 5. 18 Relación CSR de las 3 pruebas para el acero P110. Se muestra valor máximo por la EFC-16

En las muestras de los aceros P110 en todas las pruebas, al menos una de las secciones no satisface el valor marcado por la EFC16 para las relaciones de agrietamiento.

En el caso de los aceros T95 todas las muestras en todas las pruebas satisfacen estos requerimientos.

Observando las figuras 5.16 a 5.18, que representan los promedios de las 4 secciones en cada una de las 4 especímenes, en cada una de las pruebas, ninguna de las muestras en sus valores de CLR, CTR y CSR de las pruebas 2 y 3 satisfacen los criterios de aceptación. En la prueba 1, el valor CLR solo es superado en el espécimen 3 (con un valor de 17%), el CTR es superado en todas las muestras a excepción de la muestra 4 (con un valor de 1.4%) y el CSR es superado por las muestras 1 y 2 (con un valor de 1.56%) sin embargo en al menos un espécimen de la prueba 1 no se cumple con el requerimiento por lo que este material no sería aceptado bajo este criterio.

En todas las pruebas con el acero P110, al menos una de las secciones presentó agrietamiento; las imágenes de cada una de las mediciones se encuentran en el Anexo B para mayor referencia. Del acero T95 como se indicó, en ninguna de las pruebas se presentó agrietamiento.

V.3. Dureza

Las pruebas de dureza se hicieron sobre la cara ancha exterior y sobre el interno central de las secciones de las muestras. Se realizaron 7 medidas de dureza y se descartaron el valor mayor y el menor, de las 5 restantes se obtuvo el promedio de dureza para la cara exterior e interior de una sección de cada muestra por prueba.

La norma API 5CT en sus requerimientos para dureza establece un máximo de dureza de 25.4 Rockwell C para el acero T95, mientras que para el acero P110 no establece un máximo de dureza.

En estas pruebas también se evaluaron las tres muestras correspondientes a material que no se sometió a la prueba de HIC, que se denominaron como las pruebas "0".

Tabla 5. 8. Dureza HRC de Aceros P110

	Prueba-Muestra														
	0-1	0-2	0-3	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
Interno	30.2	29.2	28.7	29.3	29.3	28.1	28.4	28.6	29.5	30.2	29.4	30.1	28.7	28.7	29.2
Externo	28.5	28.5	29.4	27.9	28.2	28.4	28.2	28.4	28.4	28.4	29.2	29.8	28.5	28.7	28.9

Tabla 5. 9. Dureza HRC de Acero T95

	Prueba-Muestra														
	0-1	0-2	0-3	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
Interno	20.0	20.7	21.9	22.1	21.2	20.2	21.4	21.2	22.2	21.6	20.9	20.9	21.2	22.8	20.5
Externo	20.3	21.4	22.4	19.5	20.9	19.9	21.0	20.0	21.3	22.0	20.9	22.2	23.6	21.2	21.5

Se establece que las durezas del acero T95 están todas dentro de los valores correspondientes al máximo establecido por la norma, siendo el valor más cercano un 23.6 en una muestra de la prueba 3.

En los aceros P110 la dureza de las muestras que no fueron sometidas al HIC tuvieron un máximo de 30.2 y un mínimo de 28.5, mientras que la dureza de la prueba 1 tuvo un máximo de 29.3 y un mínimo de 27.9, tanto que en la prueba 2 un máximo de 30.2 y un mínimo de 28.4, y en la prueba 3 un máximo de 30.1 y un mínimo de 28.7, es así que la dureza no varió fuera de los límites de las muestras no sometidas a HIC con respecto a las que sí fueron sometidas.

Se determina que la prueba de HIC no tiene efecto alguno sobre las durezas de los materiales, que establece la norma API 5CT.

V.4. Prueba de tracción

Las pruebas de tracción se llevaron de acuerdo a la norma ASTM E8 en las muestras sometidas al HIC, así como en 3 muestras no sometidas a este tratamiento, (muestras etiquetadas como 0-1, 0-2 y 0-3 para ambos aceros), con el fin de tener valores de referencia del efecto de la prueba sobre las propiedades de esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo a la tracción.

Los valores mínimos y máximos para el esfuerzo de cedencia de acuerdo a la norma API 5CT para este tipo de aceros se muestran en la Tabla 5. 10.

Tabla 5. 10. Requerimientos de tracción según norma API 5CT.

Acero	Esfuerzo de cedencia MPa		Resistencia máxima a la tracción Mpa
	Mín.	Máx.	Mín.
T95	655	758	724
P110	758	965	861

Tabla 5. 11. Porcentaje de elongación mínima en la muestra de tracción según API 5CT.

Acero	% de elongación mínimo
T95	14
P110	12

Estos son los valores que deben obtenerse en las muestras originales y a partir de esos valores comparar el efecto de la prueba de HIC en los mismos. Además de estos valores la norma API 5CT también pide realizar la medición de porcentaje de elongación para observar el tipo de fractura que se tiene en el material.

La Tabla 5. 11 define estos requerimientos de elongación según la norma. También se midió la reducción de área en las muestras aunque este valor no está definido por la norma pero es útil para conocer el tipo de fractura que se tiene en la prueba.

Para estimar el porcentaje de elongación se tomó como referencia marcas pintadas con plumón indeleble al centro de la muestra y a partir de ella a 25 mm en ambos extremos se colocó otra marca como se muestra en la Fig. 5. 19, dando una longitud inicial de 50 mm. A partir de este valor se calculó el porcentaje de elongación de cada muestra (%El).

Para el porcentaje de reducción de área (%RA) se midió el área en la parte central de la muestra antes de realizar la prueba de tracción para tener el valor del área inicial, y el valor del área final se midió en el punto más cercano a la fractura (de en ambos lados de la fractura para obtener un promedio del área) y poder calcular la reducción de la misma. En la Fig. 5. 20 se observa la muestra 0-3 después de la prueba de tracción, y se señala el punto en donde se realizó la medición para la reducción de área.

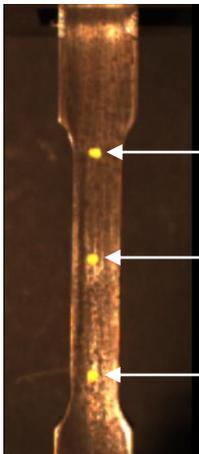


Figura 5. 19 Medición de % de elongación.



Figura 5.20. Medición de reducción de área.

En las curvas de esfuerzo-deformación se encuentra de pruebas al acero T95 que no existe una tendencia marcada en la disminución de sus propiedades. En las figuras 5.20 a 5.22, se observan las gráficas de las pruebas 1, 2 y 3 comparadas con una de referencia que corresponde a la muestra que no estuvo ensayada a HIC.

En la gráfica de la prueba 1 que corresponde a la prueba 1 del acero T95 no se observa una gran diferencia en la forma de las gráficas, se observa el punto del esfuerzo de cedencia una pendiente muy parecida, un punto máximo muy cercano, la estricción del material y su ruptura a esfuerzos muy similares, comparando las pruebas con la referencia.

En la prueba 2 y 3 se observa una disminución en la resistencia al esfuerzo máximo, de alrededor de 5 a 8 MPa, pero no se observaron diferencias significativas, en la forma de la gráfica, ni en la estricción ni en las pendientes de la zona elástica entre las pruebas y la muestra de referencia.

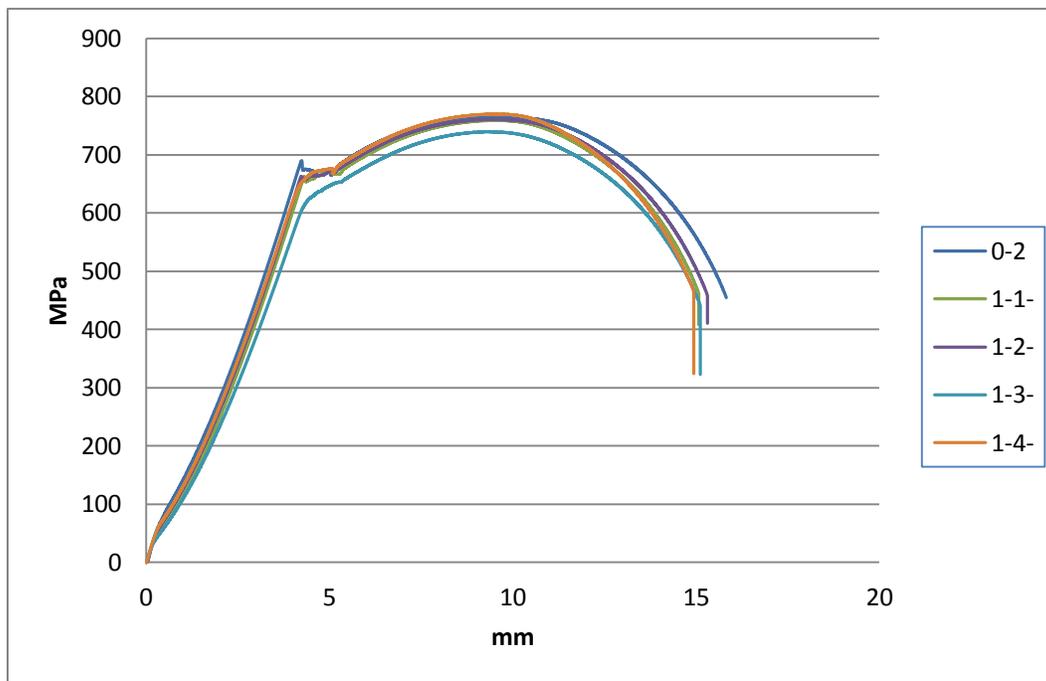


Figura 5. 21 Curva esfuerzo-deformación: Prueba 1(96horas) acero T95 serie 1 vs. referencia 0-2.

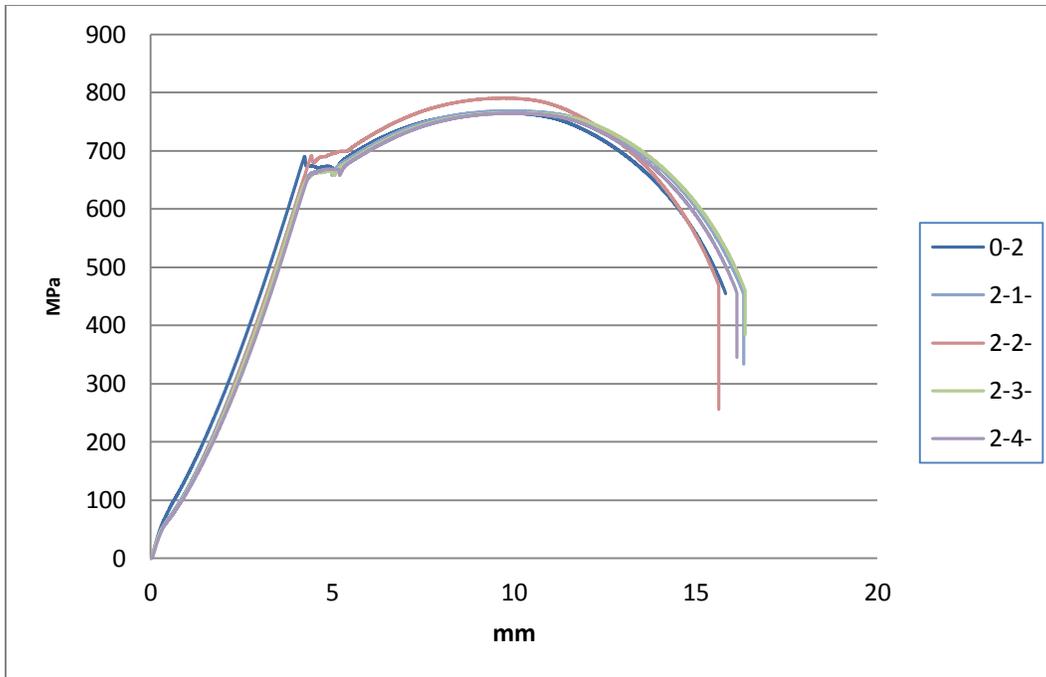


Figura 5. 22 Curva esfuerzo- deformación: Prueba 2(192 horas) acero T95 serie 2 vs. referencia 0-2.

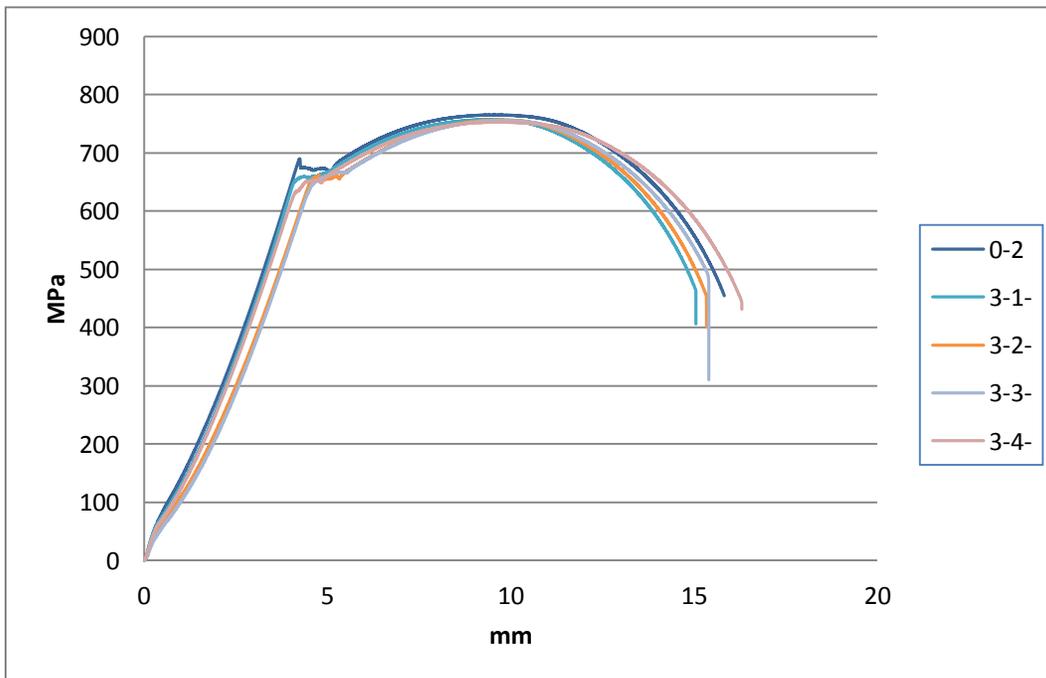


Figura 5. 23 Curva esfuerzo- deformación: Prueba 3 (288 horas) acero T95 serie 3 vs. referencia 0-2.

En las curvas del acero P110 se observa claramente que aunque se mantiene un valor del esfuerzo de cedencia arriba del mínimo, la resistencia máxima va disminuyendo hasta quedar fuera del mínimo

establecido por norma. En todas las gráficas de las pruebas al acero P110 se agregó una serie de datos correspondiente a la referencia sin HIC.

En la primera prueba se observa claramente una disminución tanto en el esfuerzo de cedencia como en la resistencia máxima, además en las combinaciones 1-1 y 1-3 la ruptura se dio a una deformación menor, dando por resultado un % de elongación y de reducción de área menores.

En la prueba 2 se observa la disminución tanto en los esfuerzos de cedencia como en la resistencia máxima, ya que sólo 1 de las 4 muestras presento estricción, las otras 3 muestras no alcanzaron a presentar este fenómeno de estricción que es cuando se empieza a formar la deformación de tipo cuello. En las imágenes de las superficies de fractura se observa el tipo de fractura que se presentó en el caso de la muestra sin estricción una fractura completamente frágil y en las otras tres muestras combinaciones de frágil y dúctil.

En la prueba 3 es muy clara la disminución de las propiedades del esfuerzo de cedencia así como de la resistencia máxima. Se observa que ninguna de las 4 muestras presento estricción y por ende la formación de un cuello, es por eso que los resultados de elongación y reducción de área son tan bajos.

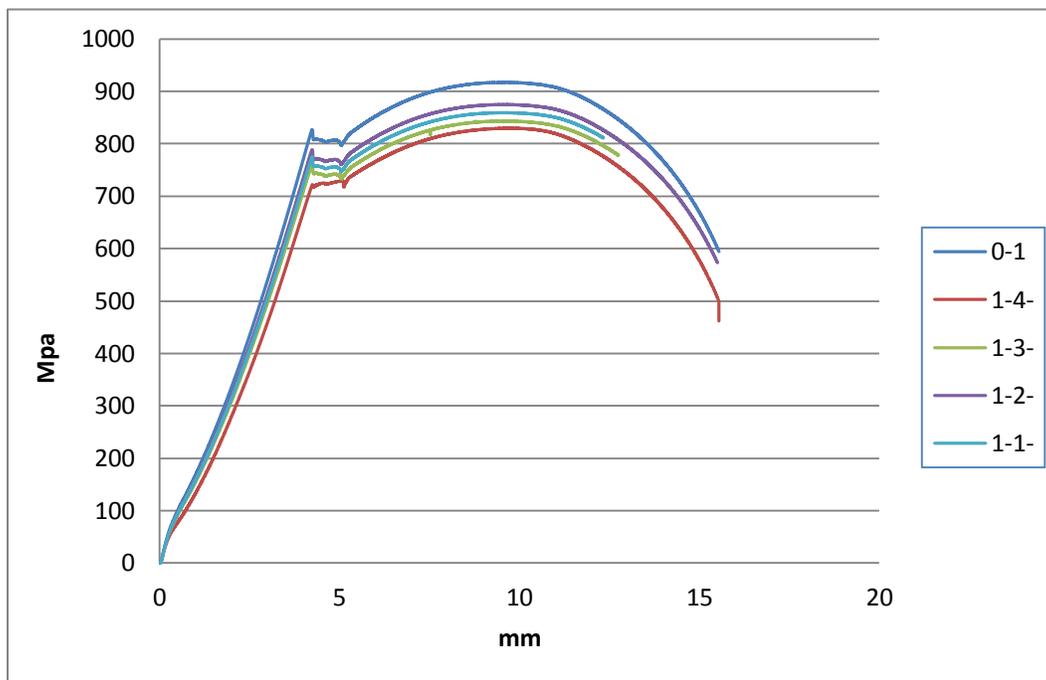


Figura 5. 24 Curva esfuerzo-deformación: Prueba 1 (96 horas) P110 serie 1 vs. referencia 0-1.

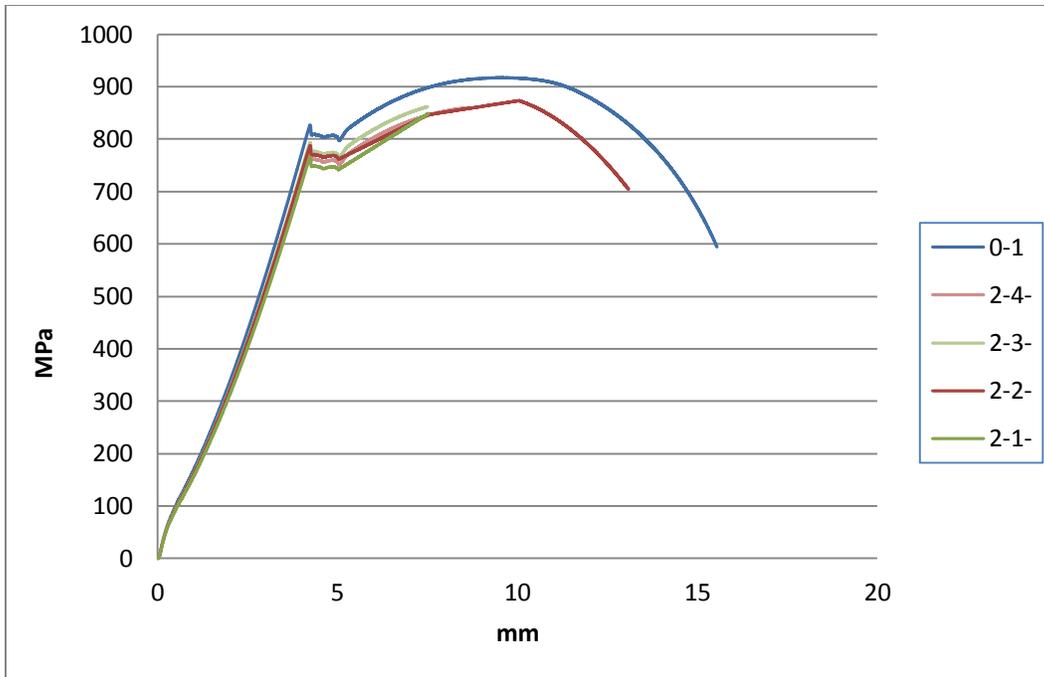


Figura 5. 25 Curva esfuerzo-deformación: Prueba 2 (192 horas) P110 serie 2 vs. referencia 0-1.

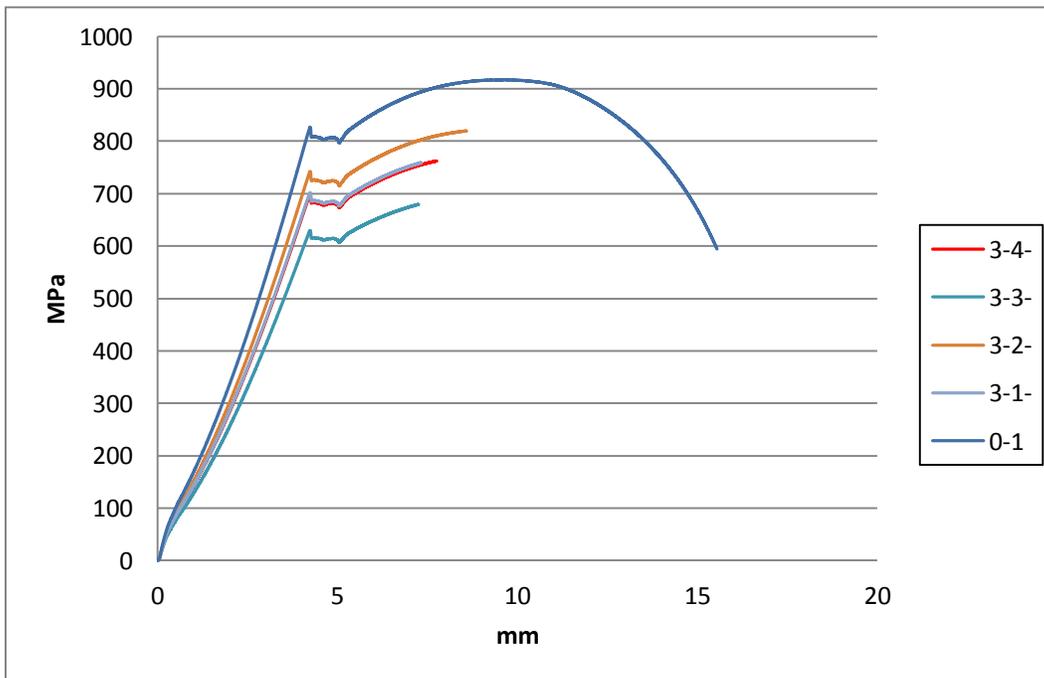


Figura 5. 26 Esfuerzo-deformación: Prueba 3 (288 horas) P110 serie 3 vs. referencia 0-1.

Las Tablas 5.12 y 5.13 tienen los valores obtenidos de las pruebas de tracción en las muestras de acero P110 y T95. Así como el porcentaje de elongación de cada muestra y el área de reducción de las mismas.

Tabla 5. 12. Propiedades de tracción del acero T95.

Prueba-Muestra	Esfuerzo de cedencia (0.2%) (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	%EL	%RA
0-1	666.24	765.79	32.0	53.9
0-2	707.98	785.32	34.6	54.7
0-3	663.58	762.78	32.4	54.7
1-1	662.78	759.00	30.2	52.4
1-2	663.04	760.6	30.0	50.7
1-3	665.84	739.44	28.3	54.7
1-4	676.32	769.89	29.6	52.1
2-1	667.21	768.48	27.0	52.2
2-2	691.33	790.38	24.7	53.9
2-3	664.97	765.24	28.1	52.1
2-4	668.53	764.32	28.3	52.0
3-1	659.23	757.00	25.7	50.6
3-2	660.89	756.49	22.9	50.2
3-3	696.84	789.31	25.7	49.4
3-4	659.54	752.85	28.6	52.3

Tabla 5. 13. Propiedades de tracción del acero P110.

Prueba-Muestra	Esfuerzo de cedencia (0.2%) (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	%EL	%RA
0-1	826.89	917.21	23.2	51.5
0-2	824.22	914.25	22.2	49.9
0-3	802.93	890.64	20.7	49.5
1-1	774.64	859.26	16.3	31.2
1-2	788.67	874.82	22.4	50.8
1-3	760.17	843.21	18.2	23.8
1-4	721.7	829.59	20.2	48.4
2-1	765.47	849.08	10.5	14.1
2-2	787.44	873.45	18.1	30.8
2-3	793.52	801.90	6.6	12.1
2-4	778.39	830.33	10.2	13.5
3-1	701.89	759.28	9.0	10.5
3-2	742.19	819.77	6.9	7.2
3-3	629.45	679.52	8.2	7.8
3-4	698.17	762.32	3.6	11.3

En las figuras 5.27 y 5.28 se muestran gráficos de los valores de las muestras del esfuerzo de cedencia y los límites establecidos por la norma, y en las figuras 5.29 y 5.30 los esfuerzos máximos de tracción y el mínimo establecido por la norma.

En las gráficas que corresponden al acero T95 se observa que no existe una tendencia de disminución o de aumento de los valores que corresponden al esfuerzo de cedencia a la resistencia máxima a la tracción, en la cedencia se observa que todos los valores están por arriba del mínimo al menos por 5 MPa y en la resistencia máxima se encontraron siempre por arriba del mínimo al menos por 12 MPa en todas las pruebas sin observarse tendencias en aquellos que fueron sometidos a las pruebas de HIC.

En tanto, en los porcentajes de elongación todas las muestras de todas las pruebas superan el mínimo establecido de 14%. Sin embargo, de las pruebas iniciales se tiene un % de elongación del 32%, en la prueba 1 disminuyó a 30%, en la prueba 2 a 27% y en la prueba 3 a un 26% se tuvo una reducción de 6% total entre las pruebas que fueron sometidas a las 288 horas con respecto a las que no fueron sometidas al HIC.

En la reducción de área la diferencia fue mucho menor en entre las pruebas originales del acero y las sometidas a la prueba de HIC; la diferencia solamente fue de alrededor de un 3% comparadas con la prueba de 288 horas.

En las gráficas que corresponden a las muestras del acero P110, se observa que las muestras sin HIC obtuvieron valores por arriba del mínimo en el esfuerzo de cedencia, y en las demás muestras se observa que éste empezó a disminuir. En las pruebas 1 y 2, los valores quedan cerca del mínimo y algunos por debajo de él mientras que en la prueba 3 todos los valores del esfuerzo de cedencia quedan por debajo de la norma.

En los valores de resistencia máxima a la tracción se observa una disminución conforme el tiempo de las pruebas aumenta, siendo que en las muestras sin HIC el valor está por encima del mínimo. Sin embargo ninguna de las pruebas de HIC ninguna prueba logró que todas las muestras alcanzaran el valor mínimo establecido por la norma.

En cuanto a los valores del porcentaje de elongación, las muestras originales sin HIC y las muestras de la prueba 1 superan el mínimo, pero las muestras de las pruebas 2 y 3 no superan el mínimo requerido por la norma, observándose un valor de 22 % en las muestras originales y una disminución a 19 % en la prueba 1, en la prueba 2 el promedio disminuye a 11 % y en la prueba 3 se obtienen un promedio del 7 %.

La reducción de área sufrió una disminución en los valores mucho mayor: de un valor de 50 % en el porcentaje de reducción de área a un 9 % en la última prueba la diferencia es muy marcada, esto se aprecia desde las gráficas de esfuerzo-deformación del material.

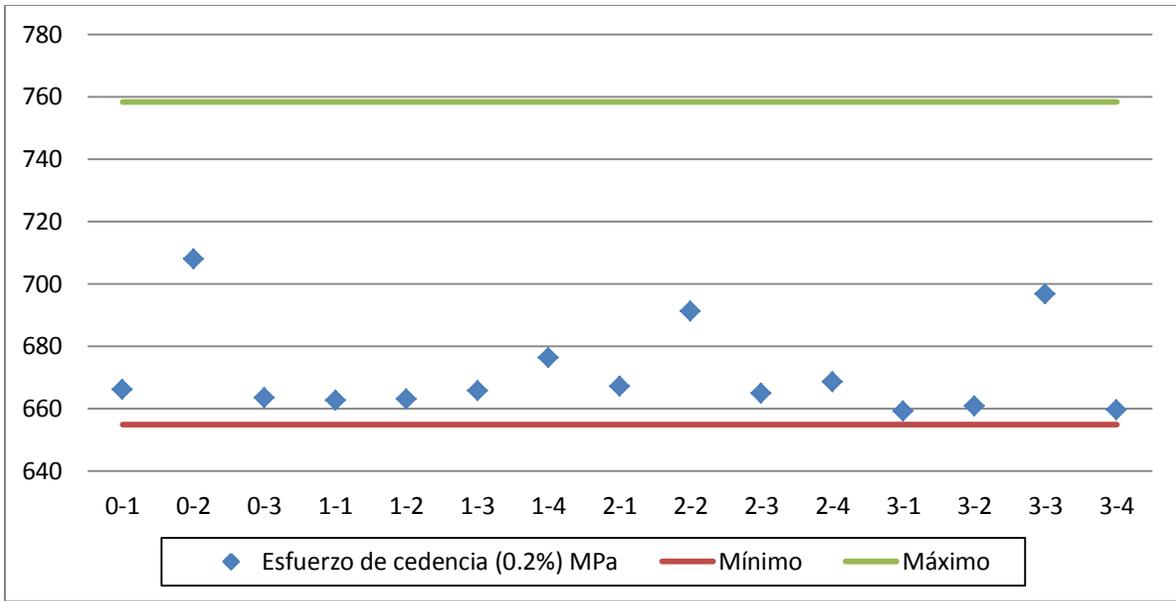


Figura 5. 27. Esfuerzo de cedencia del acero T95. Se muestran valores mínimo y máximo por norma.

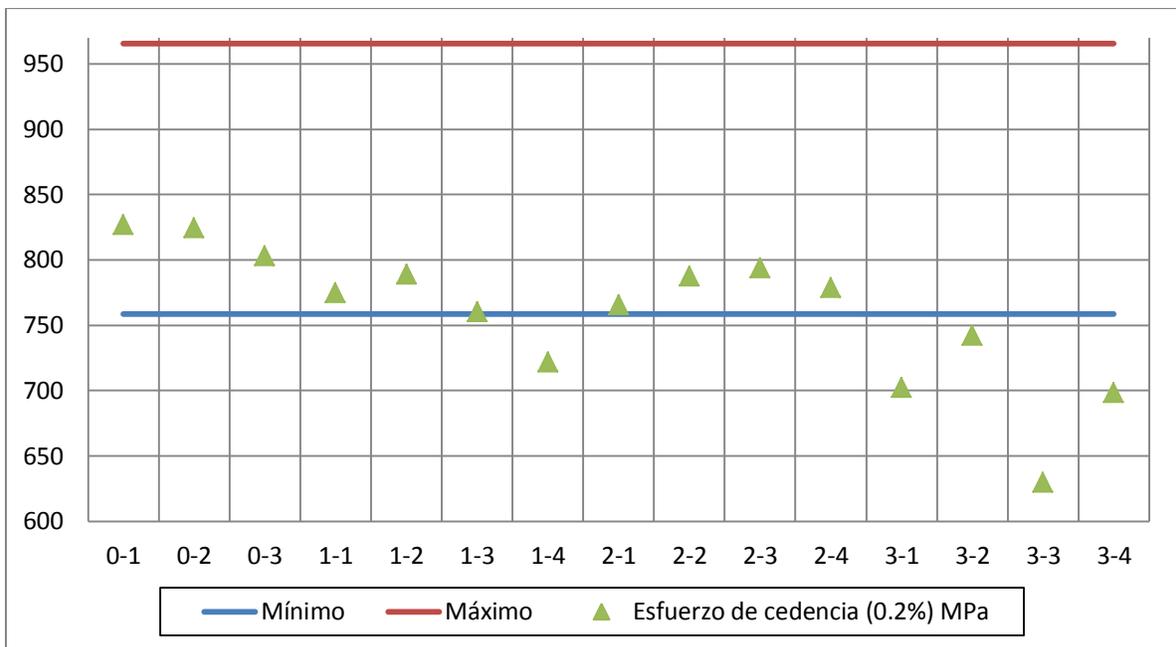


Figura 5. 28. Esfuerzo de cedencia del acero P110. Se muestran valores mínimo y máximo por norma.

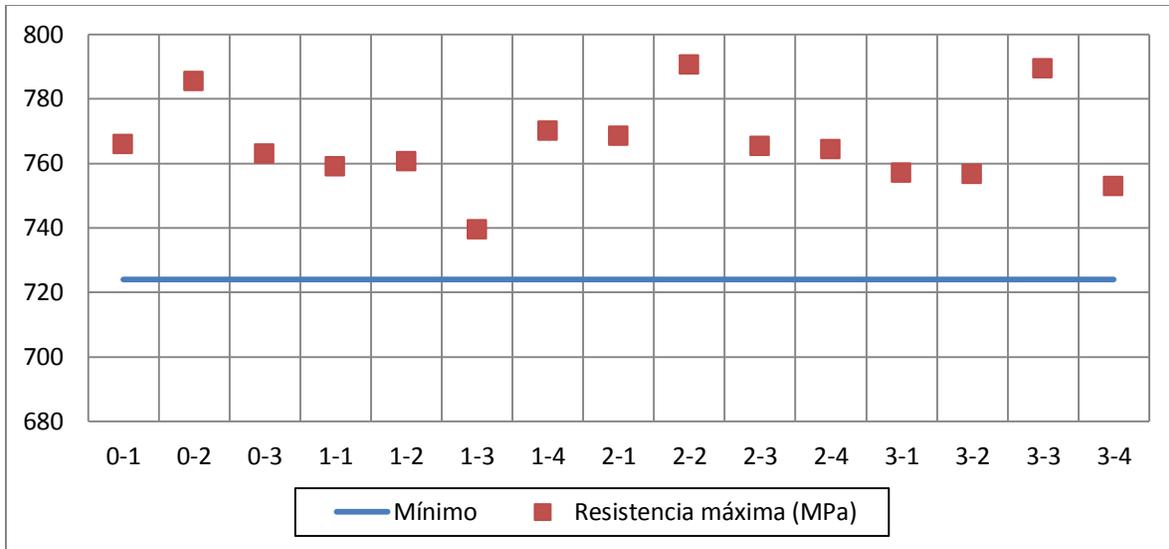


Figura 5. 29 Resistencia máxima a la tracción del acero T95. Se muestra el valor mínimo requerido por norma.

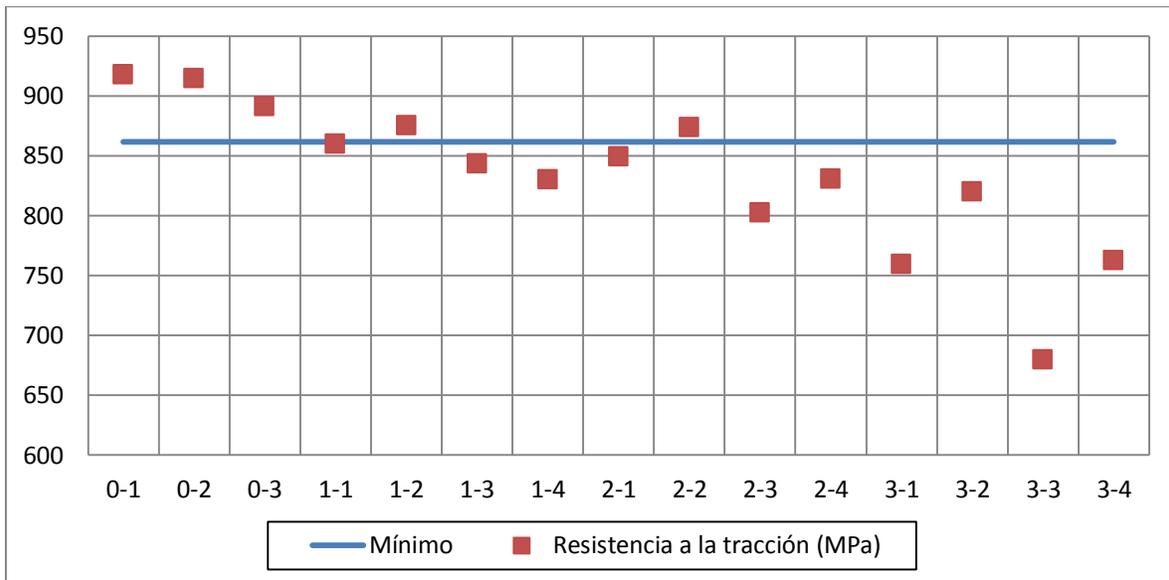
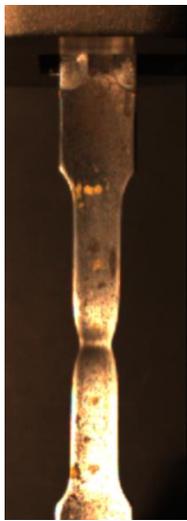


Figura 5. 30 Resistencia máxima a la tracción del acero P110. Se muestra el valor mínimo requerido por norma.

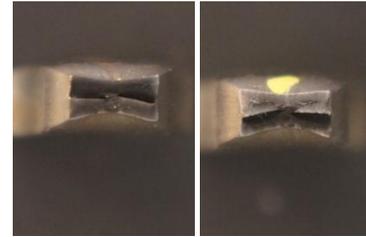
En cuanto a las superficies de fractura, se tomaron fotografías de todas las muestras provenientes de tracción. EL conjunto completo de imágenes se muestran en el Anexo C. Los incisos de la figura 31 son de las probetas originales sin HIC y los incisos de la figura 32 corresponden a la prueba 3 (288 horas) ambas del acero T95.



a) Formación del cuello durante prueba de tracción

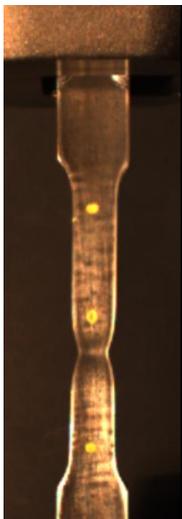


b) Probeta ensayada a tracción



c) Superficies de fractura

Figura 31. Muestra 0-3 del acero T95



a) Formación del cuello durante prueba de tracción



b) Probeta ensayada a tracción



c) Superficies de fractura

Figura 32. Muestra 3-4 del acero T95

En estas imágenes y en el resto de las muestras que corresponden al acero T95, se observó un tipo de ruptura estilo cono y copa, que se ve muchas veces en las fracturas de tipo dúctil. Además en todas las pruebas se observó la formación del cuello de estricción, típico de falla bajo carga uniaxial con una fractura dúctil.

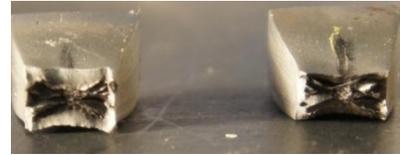
En los incisos de la figura 33 se observa el resultado de la prueba de tracción a la muestra 0-2 del acero P110. En ésta muestra, al igual que en las del acero T95, se observa la formación de un cuello debido a la estricción del material, en el acercamiento al punto de ruptura se apreció de igual manera una fractura de tipo copa y cono.



a) Formación del cuello durante prueba de tracción



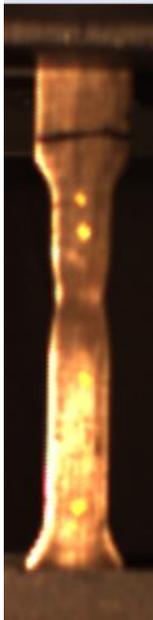
b) Probeta ensayada a tracción



c) Superficies de fractura

Figura 33. Muestra 0-2 del acero P110

En los incisos de la figura 34, se observa la muestra 1-1 después del ensayo de tracción se observa la formación de un cuello por la estricción sin embargo en el acercamiento de la muestra ensayada y la superficies de fractura se aprecia que la fractura no es completamente del tipo copa y cono, se observa una figura irregular que se analizó posteriormente con el microscopio electrónico de barrido (SEM).



a) Formación del cuello durante prueba de tracción



b) Probeta ensayada a tracción



c) Superficies de fractura

Figura 34. Muestra 1-1 del acero P110

En los incisos de la figura 35 que pertenecen a la muestra 2-4 del acero P110, se observa que en la prueba de tracción ya no existió la formación completa de un cuello de estricción. Esto corresponde a lo observado en las gráficas de esfuerzo deformación, en donde no se aprecia la caída típica que representa la formación de un cuello, en los acercamientos a la fractura se observa una fractura irregular, que será observado con el SEM, para determinar las características en la superficie de fractura.



a) Formación del cuello durante prueba de tracción



b) Probeta ensayada a tracción



c) Superficies de fractura

Figura 35. Muestra 2-4 del acero P110

En los incisos de la figura 36 se observan los resultados de la prueba de tracción de la muestra 3-2. Al igual que en la anterior muestra, no se observa la formación completa de un cuello en la prueba, que va acorde a lo observado en las gráficas de esfuerzo-deformación; también se observa que en el punto de fractura la misma es irregular y no corresponde a los tipos típicos de una ruptura dúctil.



a) Formación del cuello durante prueba de tracción



b) Probeta ensayada a tracción



c) Superficies de fractura

Figura 36. Muestra 3-2 del acero P110

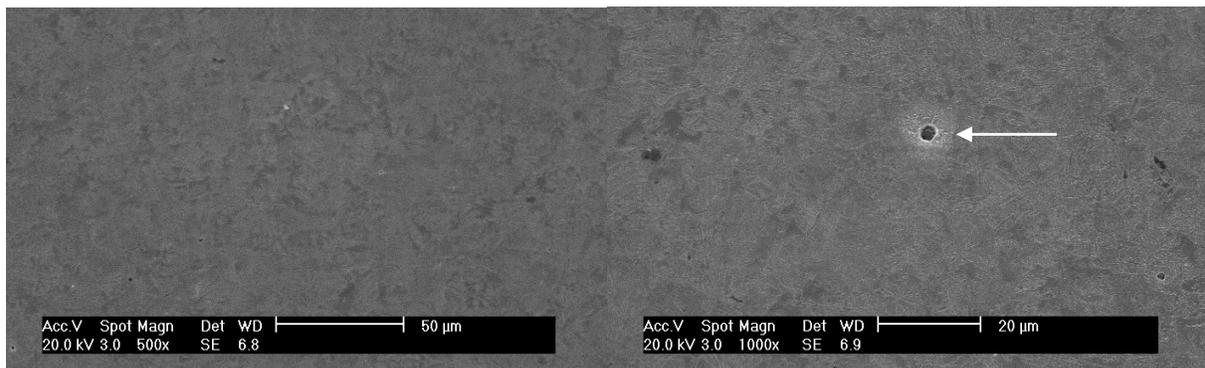
V.5. Microscopía electrónica de barrido

V.5.1. Muestras de relación de agrietamiento por HIC en acero T95

Se observaron con SEM secciones de cada una de las muestras correspondientes a las pruebas 1,2 y 3 del acero T95.

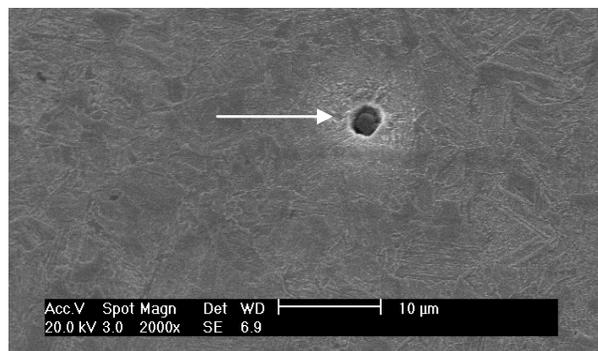
En los incisos de la figura 37 se observa una región de la muestra T95-101 de la prueba 1 a 500, 1000 y 2000 aumentos, en esta serie de imágenes se observa que el tamaño de las partículas es de aproximadamente $2.9\ \mu\text{m}$, y como se observa, no se identifican grietas a estas ampliificaciones por lo tanto, concuerda con los observado en el microscopio óptico al no encontrar grietas a 50 y 100 aumentos. En ellas se puede observar una estructura martensitica homogénea en todas las secciones del acero en cada una de las pruebas, en las mismas se observan precipitados, que a través de EDS se identificaron como partículas de Si, probablemente óxidos del mismo, sin embargo en ninguna de las muestras se observen grietas adjuntas a este tipo de inclusiones.

La martensita observada en estas muestras tiene un tamaño de grano de austenita madre con un promedio de $25\ \mu\text{m}$ lo que en la equivalencia ASTM corresponde a un tamaño de grano de 8, el tamaño de la austenita madre fue revelado a través de ataque químico con ácido oxálico y medido en microscopio óptico con ayuda de plantillas de ASTM.



a) 500X

b) 1000X



c) 2000X

Figura 5.37. Microestructura del acero T95-101 de la prueba 1 a:

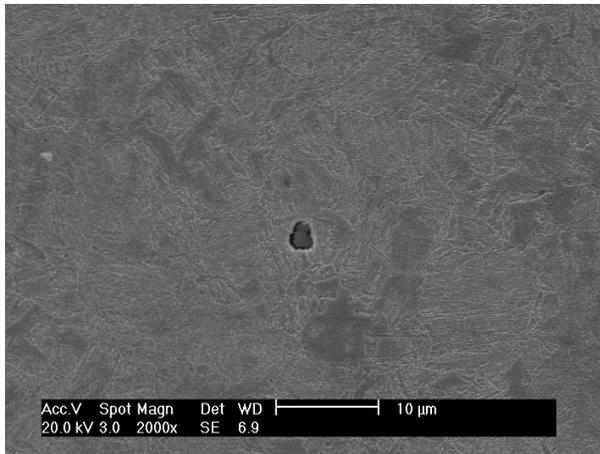


Figura 5.38. Microestructura de muestra T95-103 a 2000X

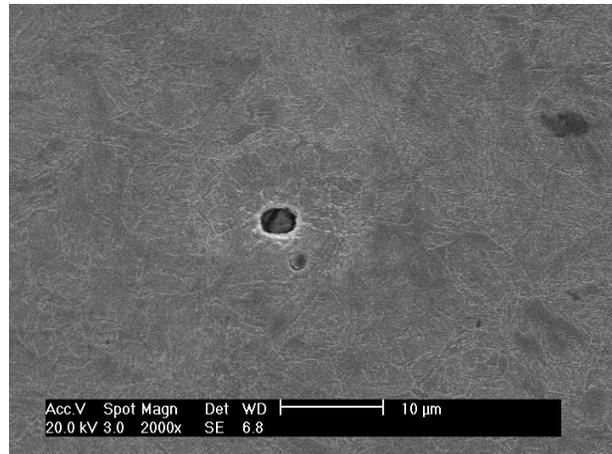
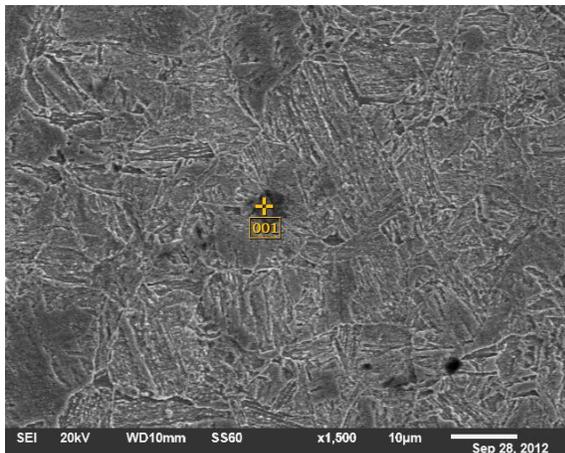


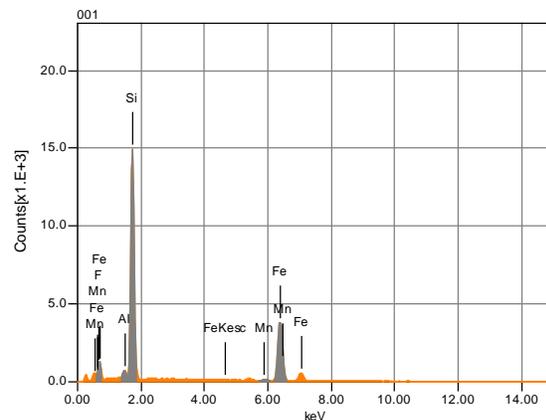
Figura 5.39. Microestructura de muestra T95-104 a 2000X

Se observaron 4 muestras de las 16 que representan a la prueba 1; en todas ellas se encontró el mismo tipo de inclusiones y con dimensiones similares. En las figuras 5.38 y 5.39 se muestran dos de las inclusiones de mayor tamaño encontradas (junto con la inclusión de la Fig. 537), con dimensiones de 3.1 µm y 0.88 µm, respectivamente.

En la Fig. 5. 40 se muestra el análisis por EDS de una de las inclusiones encontradas, todas las inclusiones analizadas presentaron composiciones químicas similares.



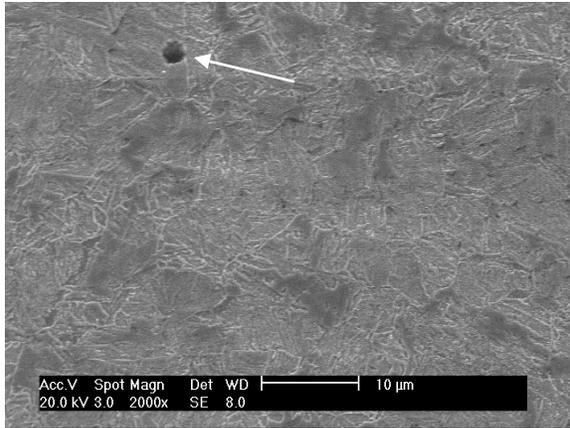
a) Microestructura de muestra de acero T95 a 1500X



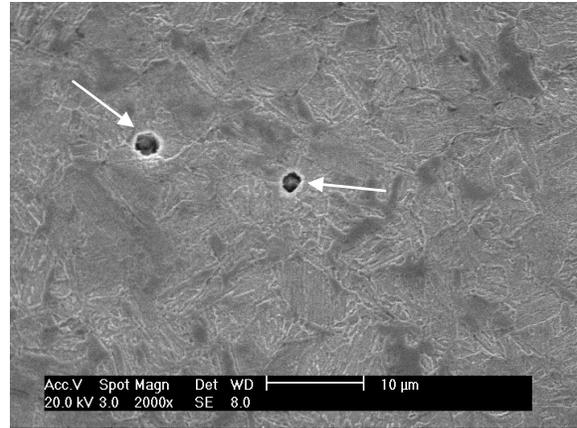
b) Análisis por EDS de la inclusión señalada en a)

Figura. 5. 40. Microestructura y Análisis de EDS de inclusión en T95 a 1500x

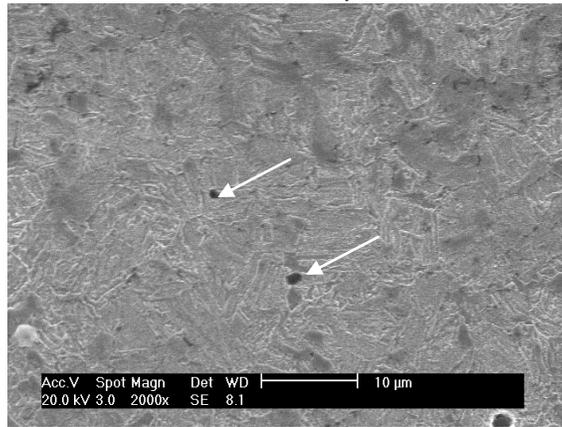
En las muestras correspondientes a la secciones de la prueba 2 se observa, de igual manera, homogeneidad en las estructura martensitica del material en toda la zona, desde la superficie hasta la parte central de la misma. Se encontraron inclusiones de silicio, de tamaños similares a los encontrados en las muestras de la prueba 1. Los incisos de la figura 5.41 muestran imágenes a 2000 aumentos de estas secciones con inclusiones de dimensiones de 1.24 hasta 2.77 µm, y el EDS revela que de igual manera son compuestos de Si.



a) Inclusión de Si en muestra T95-201 a 2000X.



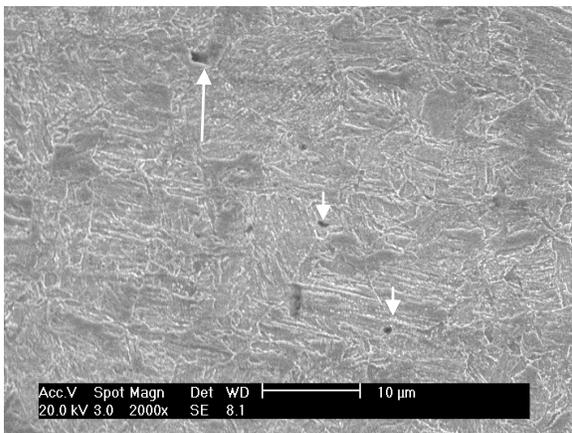
b) Inclusiones de Si en muestra T95-202 a 2000X.



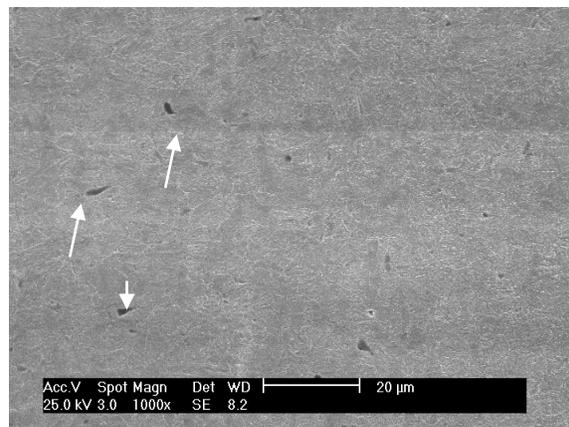
c) Inclusiones de Si en muestra T95-204 a 2000X.

Figura 5.41 Inclusiones en diversas muestras de la prueba 2 (192 horas) a 2000X.

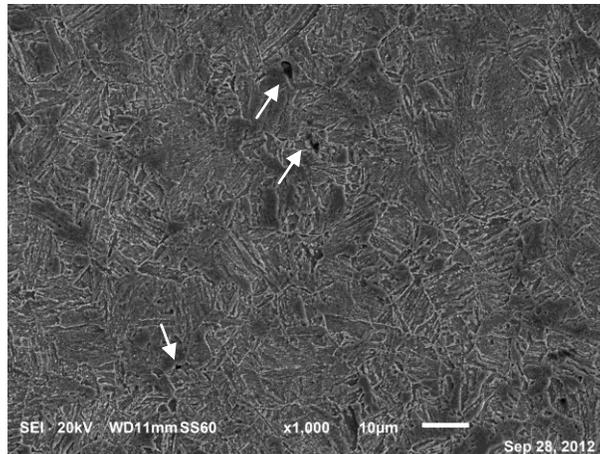
En los incisos de la figura 5.42, correspondientes a las secciones de la prueba 3, se observan pequeñas grietas en algunos de los campos de visión observados, cerca de inclusiones como lejos de ellas, estas pequeñas grietas podrían explicar la disminución que se observó para %EL y %RA en las pruebas de tracción, de estas secciones. El tamaño de las grietas señaladas en las figuras va de entre 1.5 μ m hasta 3.2 μ m



a) Grietas señaladas en muestra T95-301 a 2000X.



b) Grietas señaladas en muestra T95-302 a 1000X.



C) Grietas señaladas en muestra T95-303 a 1000X.

Figura 5.42 Grietas en muestras de acero T95 de la prueba 3 (288 horas).

V.5.2. Muestras de relación de agrietamiento por HIC en el acero P110

En las muestras de los aceros P110 se observaron principalmente las regiones donde las grietas terminan/empiezan para caracterizar con el EDS el tipo de compuestos en estas áreas y observar la microestructura presente en este acero.

La microestructura encontrada fue martensita en toda el área de la muestra, tanto en la parte central como en las partes cercanas a la superficie. En comparación con la martensita observada en el acero T95 y su austenita madre la del acero P110 es menos fina, con un tamaño de grano de austenita madre promedio de 40 μm que en escala ASTM corresponde a un tamaño de grano de 6, al igual que en la muestra del acero T95 la medición se realizó después de atacar las muestras con ácido oxálico para revelar el tamaño de grano de la austenita madre y realizar la medición en microscopio óptica y plantilla de ASTM.

En la primera prueba se observa una mayor cantidad de inclusiones y existen grietas cercanas a estas, así como una mayor cantidad de grietas pequeñas en todo el campo de visión. En la Fig. 5.43 se observa el final de una grieta y una gran cantidad de pequeñas grietas al alrededor, la Fig. 5.44 es un acercamiento a 4000X, donde se observa como las grietas se empiezan a unir a las pequeñas grietas cercanas a ella. En el inciso a) de la Fig. 5.45 se observa como una grieta comienza a crecer por la unión de las microgrietas y cerca de ella se observa una inclusión con aluminio, azufre, titanio y calcio.

En el inciso a) de la Fig. 5.46 se observa en una de las grietas la generación de una grieta secundaria en la cual el análisis de EDS muestra la presencia de Ca, S, y Al. En los análisis por EDS efectuados en zonas de fisura se encontró la presencia de Si, S, Al, Ca, lo cual es indicativo de la presencia de inclusiones.

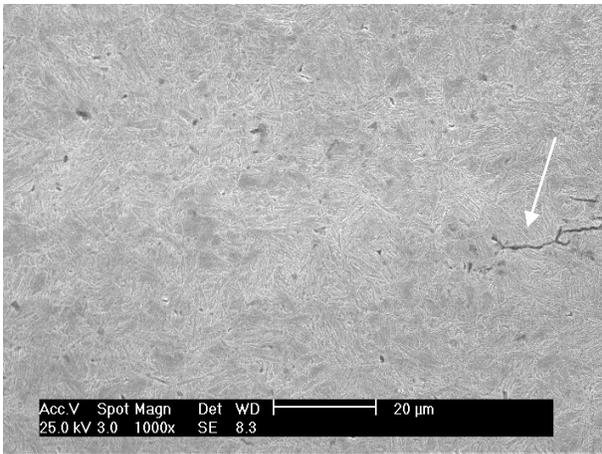


Figura 5.43. Fisura en muestra P110-103 a 1000X.

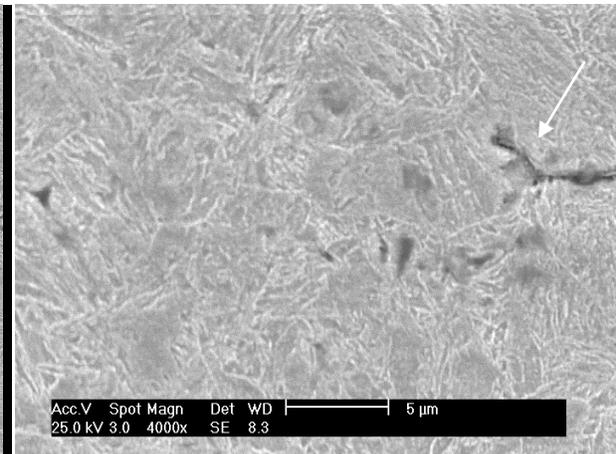
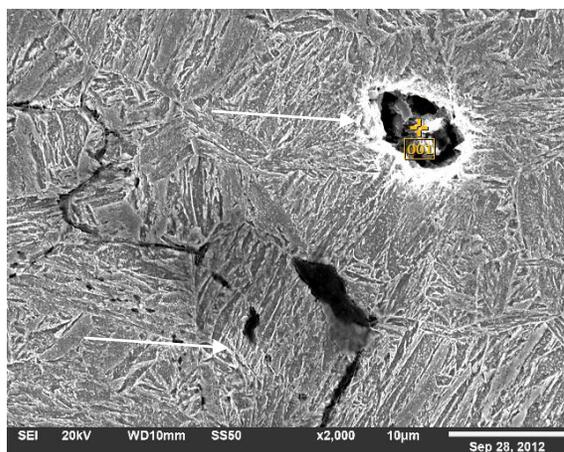
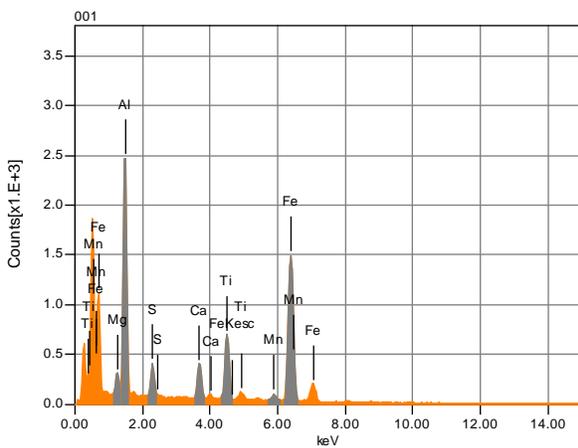


Figura 5. 44. Fisura en muestra P110-103 a 4000X.



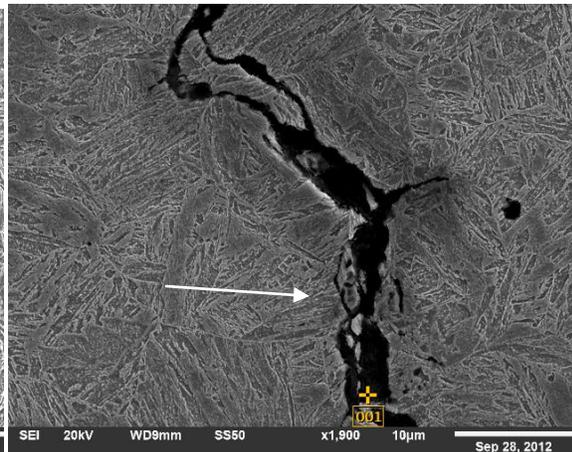
a)



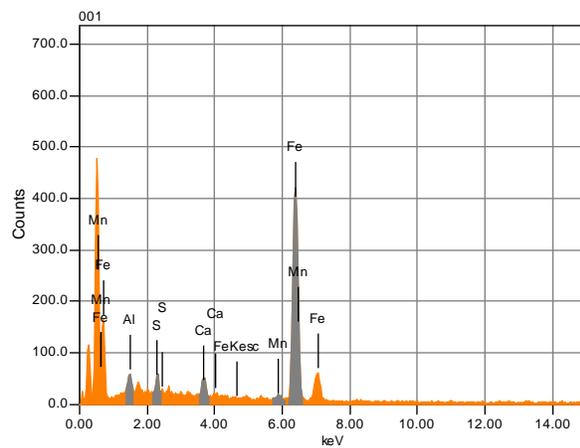
b)

Figura 5.45 a) Inclusión y fisuras en muestra P110-102, 2000X.

b) Análisis por EDS de la inclusión en a)



a)



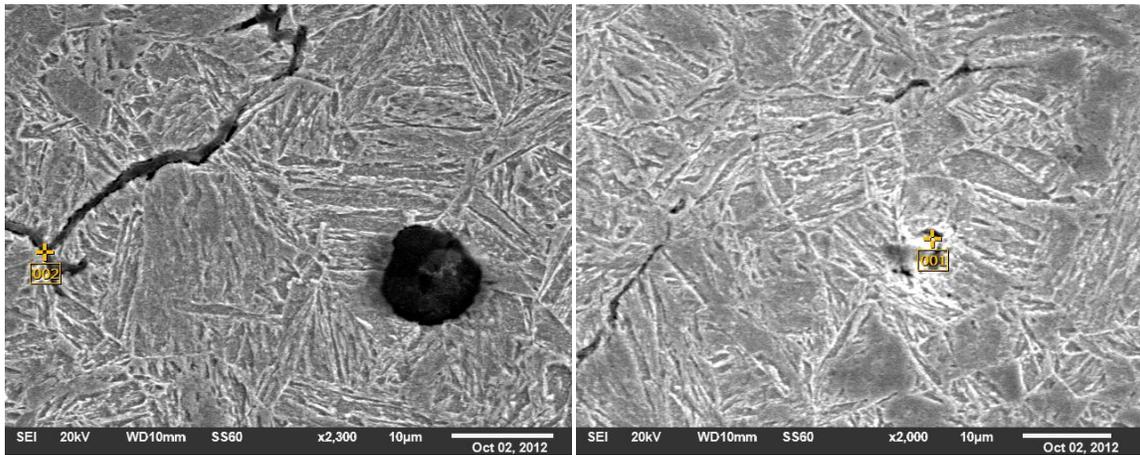
b)

Figura 5.46 a) Fisuras e inclusión en muestra P110-01, 1000X.

b) Análisis por EDS de la inclusión en a)

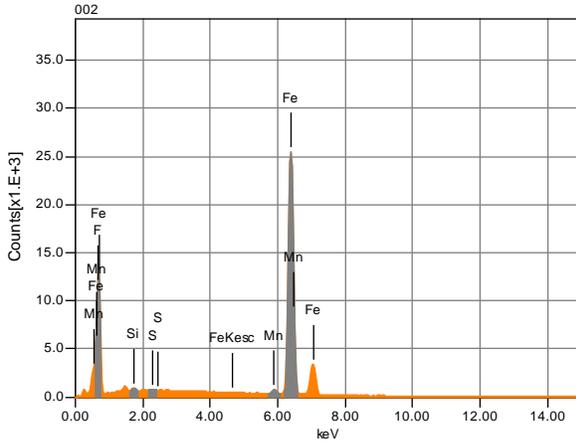
En las secciones analizadas de la prueba 2 se observa, la generación de grietas transcristalinas de tipo escalonada, así como microgrietas alrededor de la grieta primaria y la presencia de diversas inclusiones, que fueron analizadas con EDS para determinar la composición química de las mismas.

En los incisos a) de las figuras 5.47 y 5.49 en la sección donde una grieta y otra se unen se observa por el EDS la presencia de S, Si, Mn y la matriz de Fe, en el inciso a) de la Fig. 5. 48 se observa una inclusión de Ti, en el cual se empiezan a formar microgrietas en su interface.

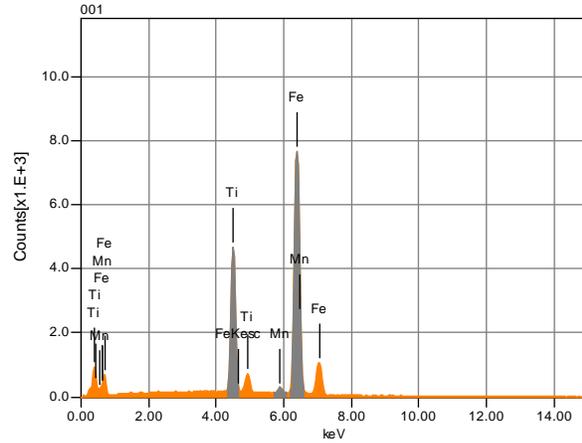


a)

a)



b)



b)

Figura 5.47 a) Inclusión y fisuras en muestra P110-201, 2000X. Figura 5.48 a) Fisuras e inclusión en muestra P110-202, 2000X.

b) Análisis por EDS de la inclusión en a)

b) Análisis por EDS de la inclusión en a)

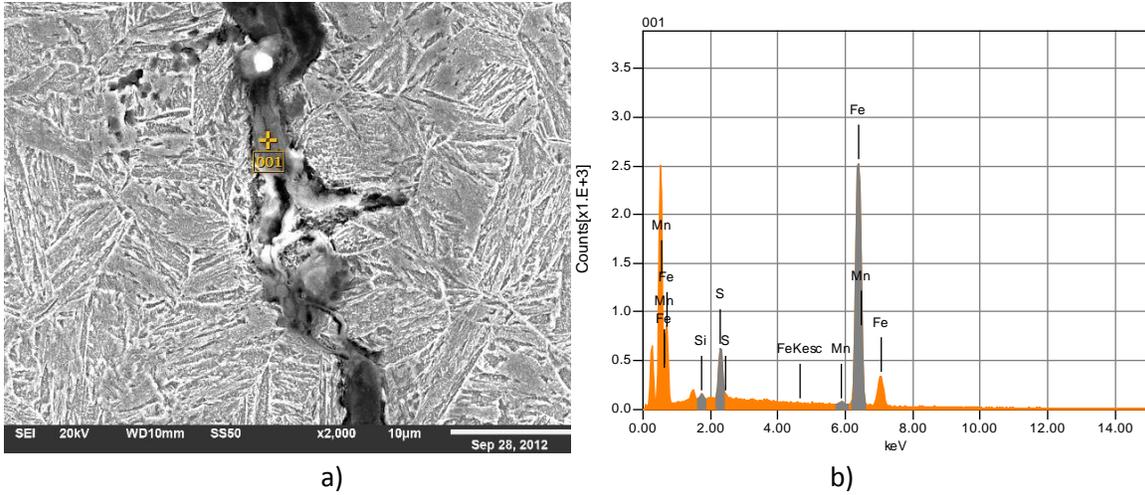


Figura 5.49 a) Fisuras e inclusión en muestra (fractura transcristalina) P110-204, 2000X.

b) Análisis por EDS de la inclusión en a)

En las muestras de la prueba tres (288 horas) se encontró la misma tendencia en la generación de las grietas, las pequeñas microgrietas comienzan a unirse a lo largo del material. En las figuras 5.50 a 5.52 se observa esta generación de grietas a lo largo de las fronteras de grano de la austenita madre.

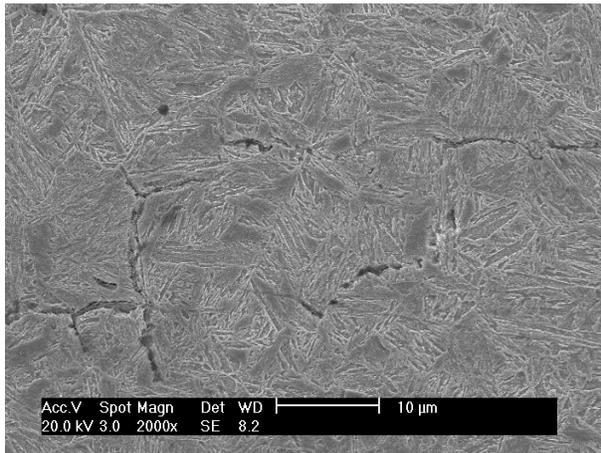


Fig. 5.50. Grietas en muestra P110-304 a 2000X.

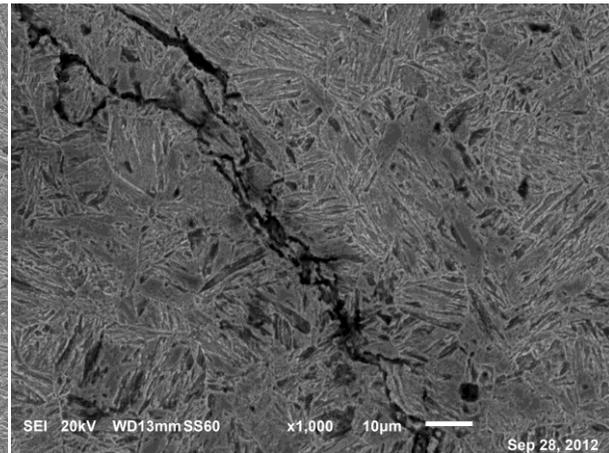


Fig. 5. 51. Grietas en muestra P110-301 a 1000X.

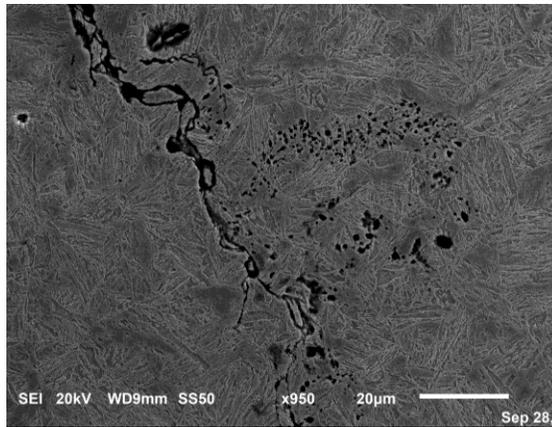
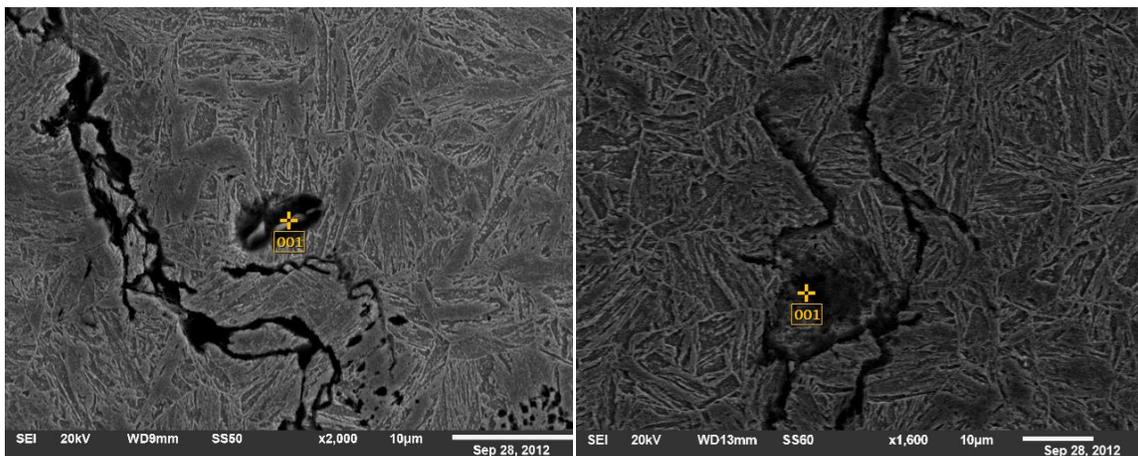


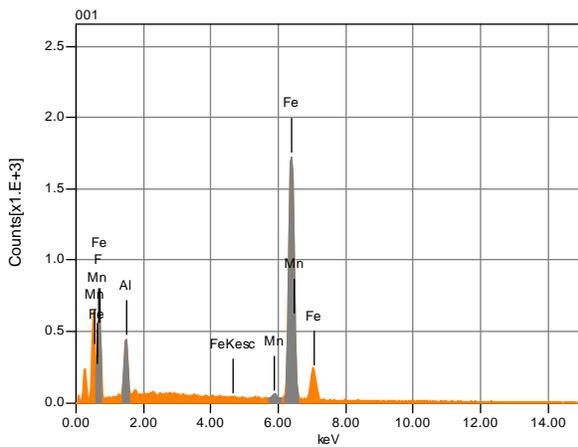
Fig. 5.52. P110-303 prueba 3 a 950X

De igual manera que en las grietas anteriores, se realizó el análisis de EDS en los puntos en donde se originan dos o más grietas, encontrándose la presencia de Al, S, Si y Mn, principalmente; en las cercanías de las grietas siempre se encontraba alguna inclusión de Si o Al, esto se observa en las figuras 5.53 a 5.55.

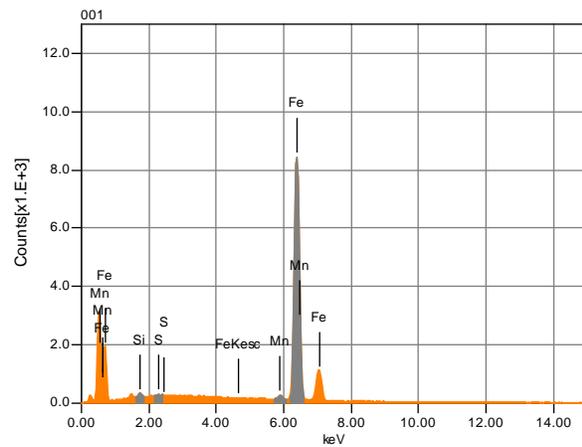


a)

a)



b)



b)

Figura 5.53 a) Inclusión y grieta en muestra P110-302, 2000X. Figura 5.54 a) Inclusión y grieta en muestra P110-304, 1000X.

b) Análisis por EDS de la inclusión en a)

b) Análisis por EDS de la inclusión en a)

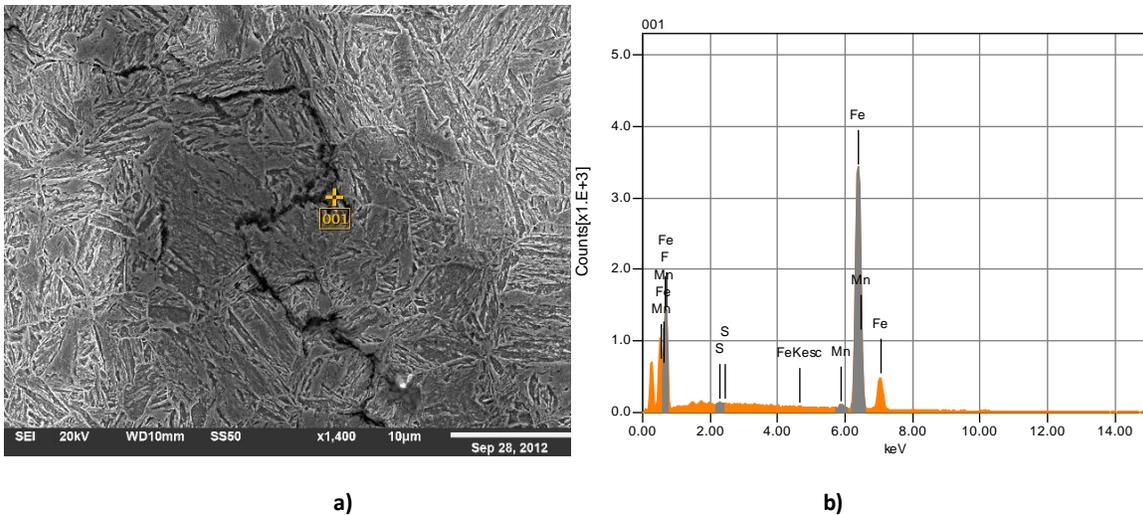


Figura 5.55 a) Grietas e inclusión en muestra (fractura transcrystalina) P110-301, 1420X.

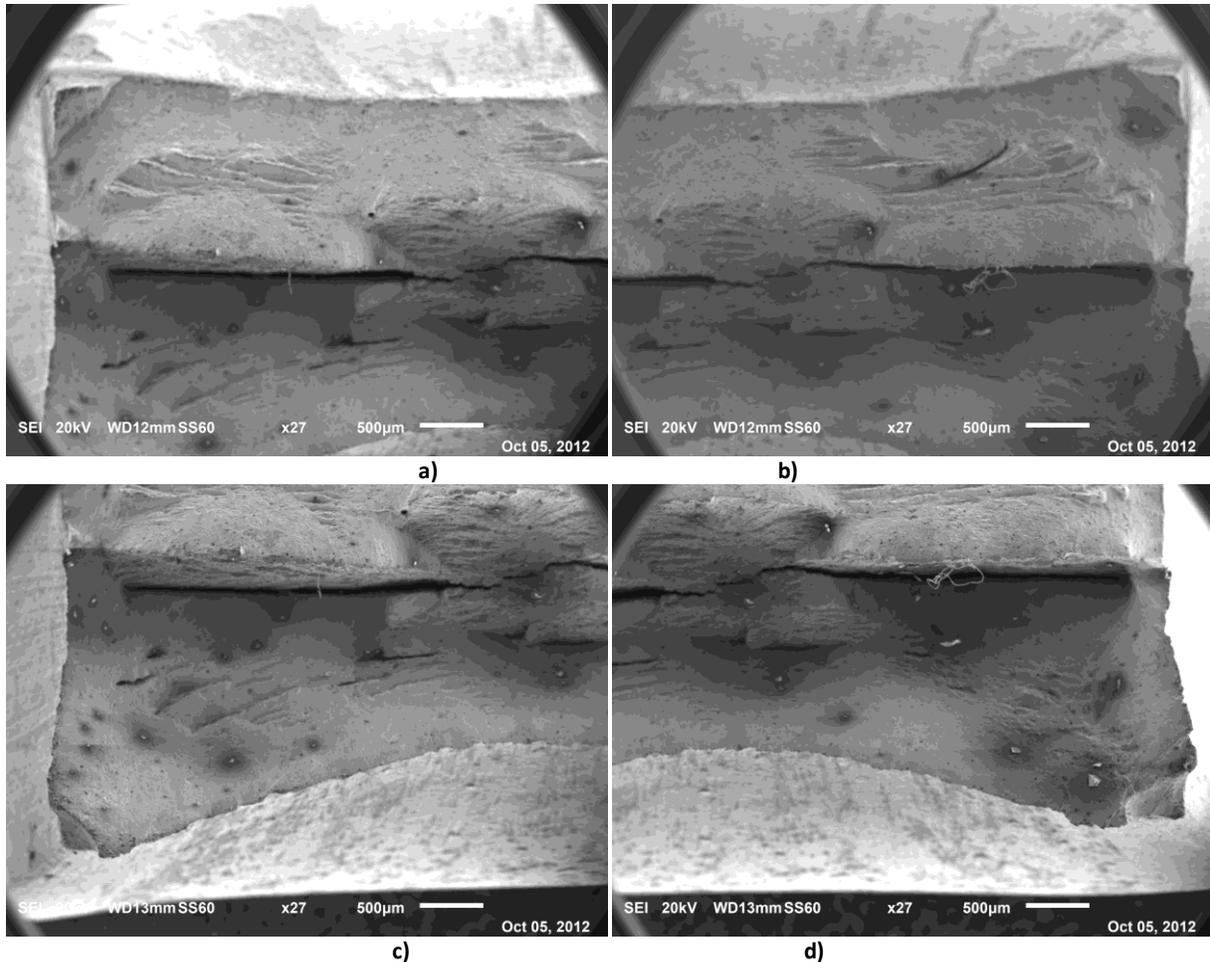
b) Análisis por EDS de la inclusión en a)

V.5.3. Superficies de fractura del acero T95

Al analizar detalladamente las curvas de esfuerzo-deformación del acero T95 se observa que en las 3 pruebas, todas las muestras se comportan de manera muy similar en cuanto a los valores obtenidos, las diferencias se deben principalmente a la calidad de la terminación de las muestras y a la propia variación interna del acero y la máquina de pruebas.

Por lo tanto se reportan en este trabajo solamente una de las muestras de cada una de las pruebas, incluyendo la prueba 0 que corresponde a las muestras del material original que no fue sometido a las condiciones de HIC.

En la prueba 0 como se puede observar en las figuras C1 a C3 del Anexo "C", las características morfológicas de la superficie de fractura son muy similares entre ellas como ya se mencionó anteriormente. En estas se puede observar el tipo de fractura conocida como de copa y cono, que representa una fractura dúctil. Las figuras de los incisos de la figura 5.56 corresponden a una de estas fracturas observadas a bajos aumentos, dividida en cuadrantes.



**Figura 5.56 a) Sección superior izquierda muestra T95-001, 27X.
 b) Sección superior derecha muestra T95-001, 27X.
 c) Sección inferior izquierda muestra T95-001, 27X.
 d) Sección inferior derecha muestra T95-001, 27X.**

En estas cuatro figuras se presentan las características de las superficies de fractura, microcavidades, estricción, zonas dúctiles, frágiles y discontinuidades; se observa la superficie exterior de la probeta mostrando la estricción del material.

El aspecto de la parte central de las probetas de tracción es la esperada, considerando que la falla se debe a tracción pura y que las superficies se forman por deslizamiento. De estas observaciones se concluye que la fractura se originó en el centro del material, característica de una falla dúctil.

En la Fig. 5.57 se presenta la parte cercana a la superficie exterior de la probeta mostrada en el inciso d) de la Fig. 5.56. En ésta figura se muestra que la superficie ha sido generada fundamentalmente por microcavidades, lo cual corresponde con una fractura dúctil.

La Fig. 5.58 corresponde a la parte central de la fractura, cerca de una de las grietas. En las partes cercanas se puede observar una superficie de igual manera con microcavidades, la dirección de la fractura se dirige hacia el centro de la pieza dónde se generó el mayor esfuerzo y posterior inicio de la misma.

La dimensión de las microcavidades fue en promedio de 4.2 μm , midiéndose 35 microcavidades en las 3 muestras del acero T95 sin efecto de HIC. Se realizó el estudio de EDS en estas partículas, observándose que son partículas con S y Ca, ver la Fig. 5. 59.

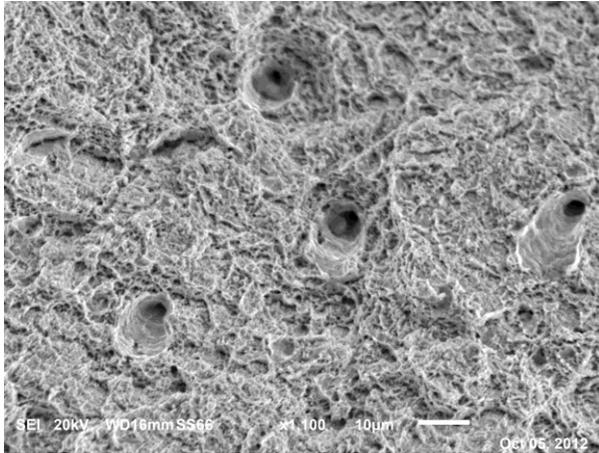


Fig. 5. 57 Sección E T95-001 a 1100X

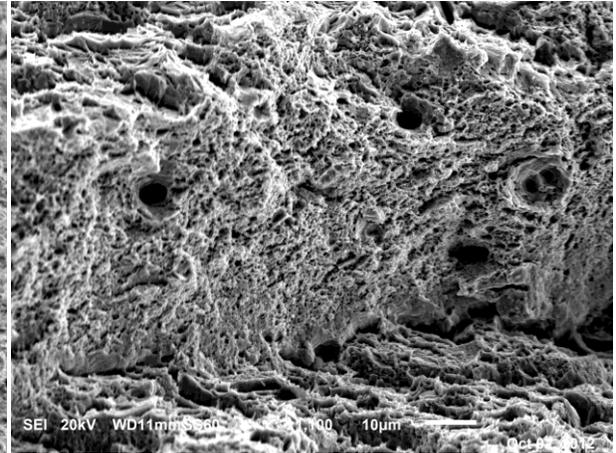
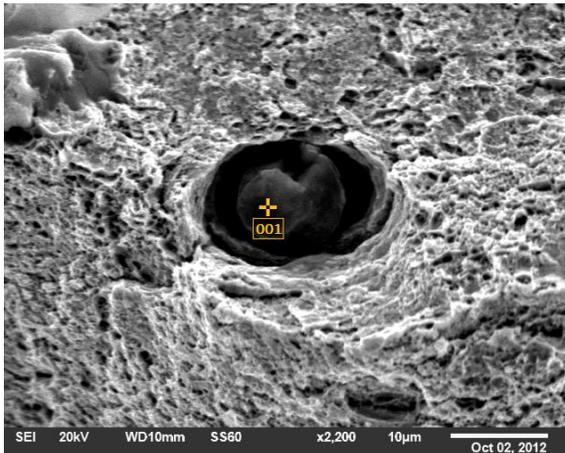
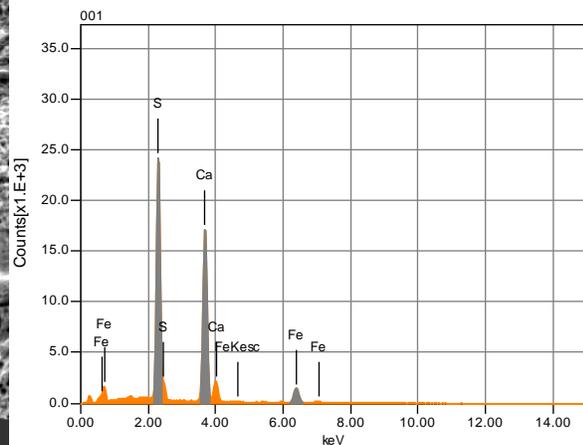


Fig. 5. 58 Sección Central de T95-001 a 1100X



a)

Figura 5.59 a) Inclusión dentro de la muestra de T95-001 a 2200X.

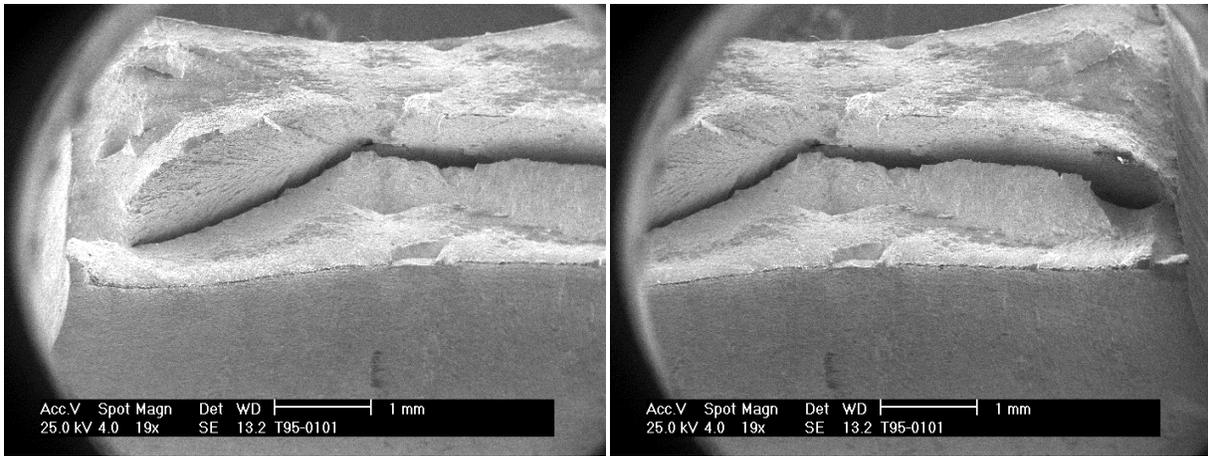


b)

b) Análisis por EDS de la inclusión en a)

Las figuras de los incisos 5.60 corresponden a la generalidad de las superficies de las muestras de la prueba 1. Al igual que en las muestras originales, se observa la curvatura generada por la estricción del material, en la parte central una fractura que abarca toda el material en sí y montículos en las esquinas, direccionados hacia el centro del material. En estas superficies se observa la existencia de componentes de deslizamiento y la fractura crece de acuerdo con los esfuerzos de corte dominantes.

En las figuras 5.61 y 5.62 que corresponden a los acercamientos a las zonas centrales de la muestra, se observa de igual manera una fractura de tipo de microcavidades equiaxiales y con el mismo sentido, revelando que la fractura se inició en el centro del material. Las microcavidades en el análisis de EDS presentaron partículas de Ca y S.



a) **Figura 5.60 a) Sección Izquierda de muestra T95-11 a 19X.**
 b) **Sección derecha de muestra T95-11 a 19X.**

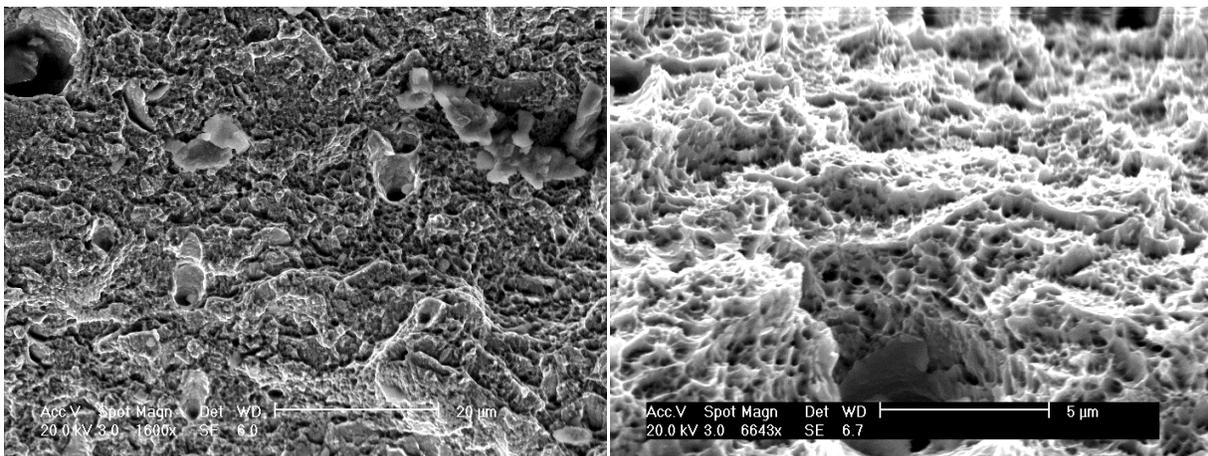
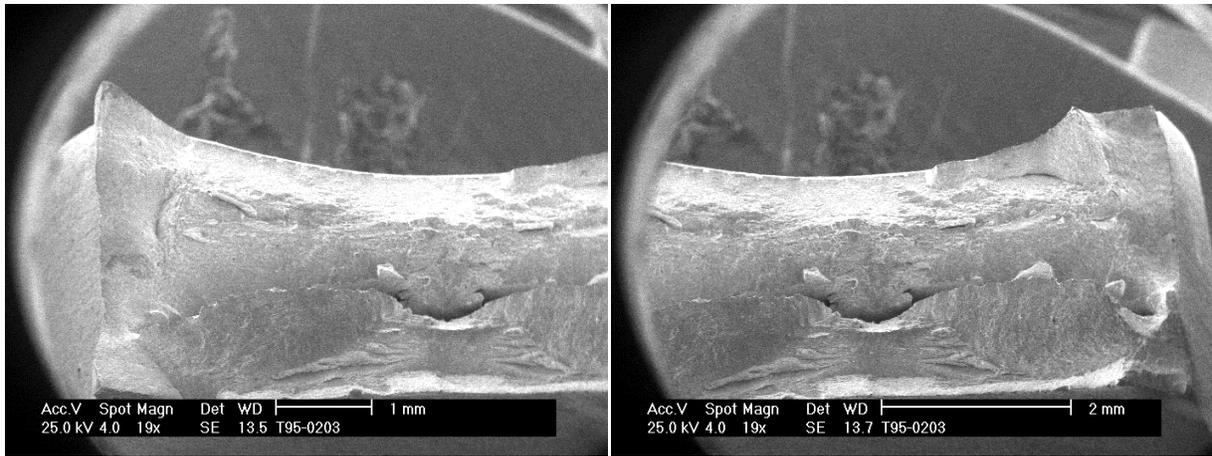


Figura. 5.61 Sección central de muestra T95-11 a 1600X.

Fig. 5.62 Sección exterior derecha de muestra T95-11 a 6643X.

Los incisos de la figura 5.63 corresponden a las características generales de las superficies de fractura de la prueba 2. En este material también se manifiesta claramente la curvatura en el material ocasionada por la estricción del material. La ductilidad del material es inferior a los casos antes vistos, de acuerdo a los datos obtenidos en la curvas de esfuerzo-deformación.

Las figuras 5.64 y 5.65 muestran la superficie de fractura a mayores ampliaciones. Resulta evidente la presencia de microcavidades en mucha menor concentración que en los casos previos; así mismo existen evidencias irrefutables de una mayor fragilidad como es la presencia de clivajes.



a) **Figura 5.63 a) Sección Izquierda de muestra T95-23 a 19X.**
 b) **Sección derecha de muestra T95-23 a 19X.**

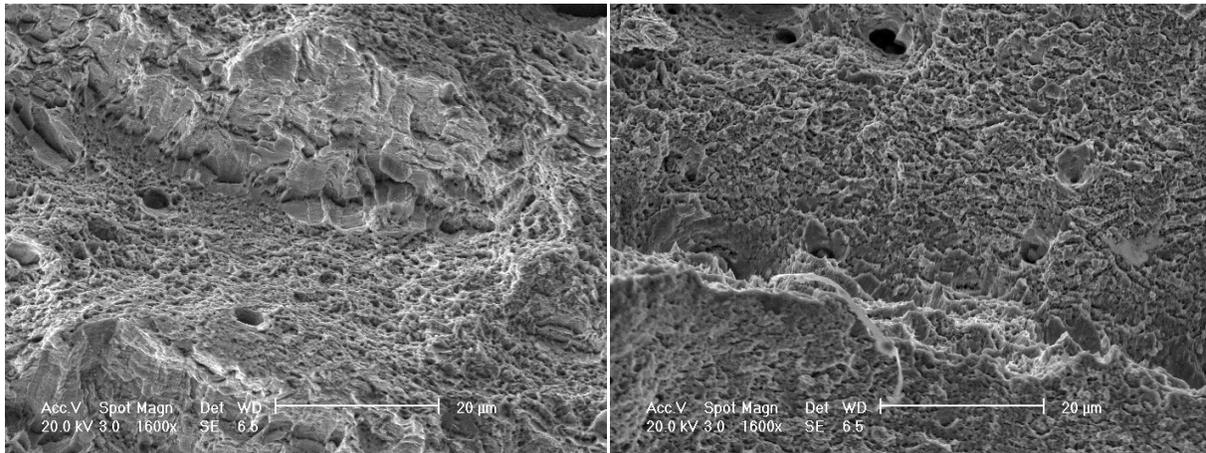
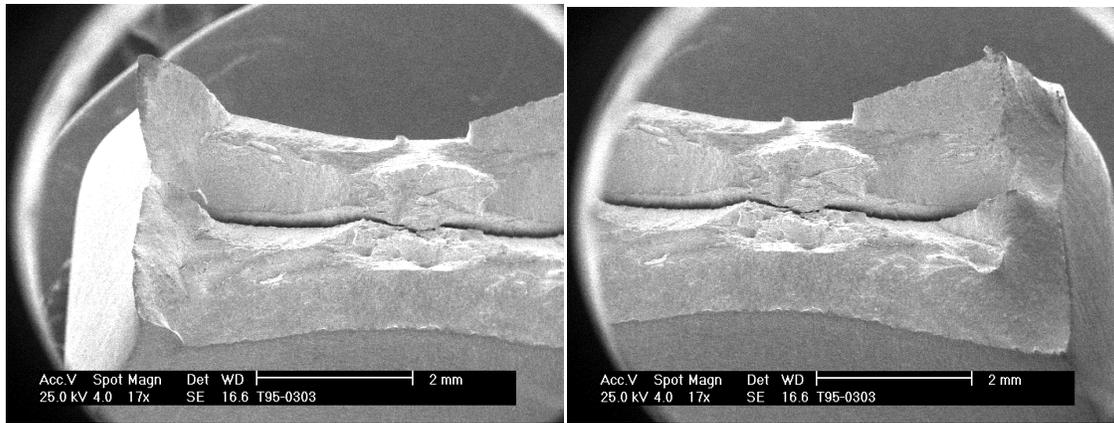


Fig. 5.64 Sección exterior derecha de la muestra T95-23 a 1600X. **Fig. 5.65 Sección central de la muestra T95-23 a 1600X.**

Las superficies observadas en los incisivos de la figura 5.66 corresponde a la vista global de la fractura de la prueba 3. En ella se observa la curvatura de la estricción; sin embargo, en la parte superior, se empiezan a ver ángulos más rectos en la superficie así como una superficie diferente en la parte derecha ya no tan uniforme como en los casos anteriores. A pesar de esto sigue siendo una superficie con una mayor parte de regiones con fractura dúctil.

A mayores aumentos en las figuras 5.88 y 5.89 se empiezan a observar algunos cambios, se observa la presencia de microcavidades, pero también mayor cantidad de zonas con apariencias de clivaje.



a) **Figura 5.66 a) Sección Izquierda de muestra T95-34 a 17X.**
 b) **Figura 5.66 b) Sección derecha de muestra T95-34 a 17X.**

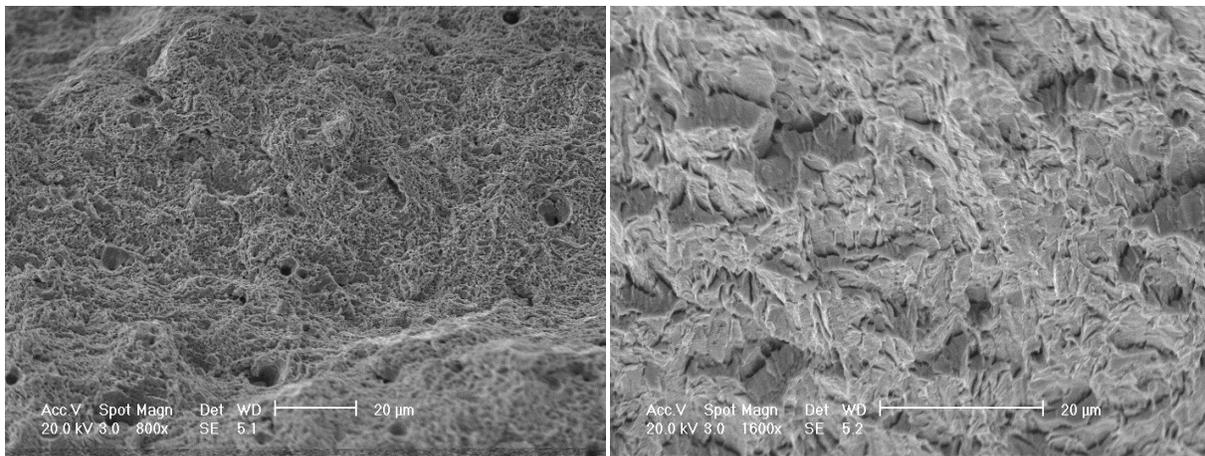


Figura 5.67 Sección central de la muestra T95-34 a 800X. **Figura 5.68 Grieta central de la muestra T95-34 a 1600X.**

V.5.4. Superficies de fractura del acero P110

En las superficies de fractura del acero P110, al igual que en las del acero T95, se observaron los gráficos de esfuerzo-deformación y a través de ellas analizar su relación con las superficies de fractura, al verse disminuido los esfuerzos de cedencia y de resistencia máxima. Sin embargo en la prueba 1 se observó que 2 de las 4 muestras presentaron mayor estricción, mostrando ambos casos en esta sección; de las muestras de la prueba 2 sólo se presenta una al igual que de las muestras de la prueba 3, ya que son representativas de su lote.

Los incisos de la figura 5.69 son imágenes de la superficie de fractura de la prueba 0 que corresponde al material sin tratamiento de HIC. En esta muestra se observa la estricción del material, al igual que en las muestras de acero T95, en el centro del material se inició la fractura.

En las figuras 5.70 y 5.71 se observan microcavidades equiaxiales y orientadas hacia el centro de la pieza, con dimensiones de entre 4 y 11 µm, comparando éstas con lo observado en el acero T95 se concluye que existen notables diferencias en la dimensión y densidad de las microcavidades. El aspecto de la superficie corresponde a una fractura dúctil.

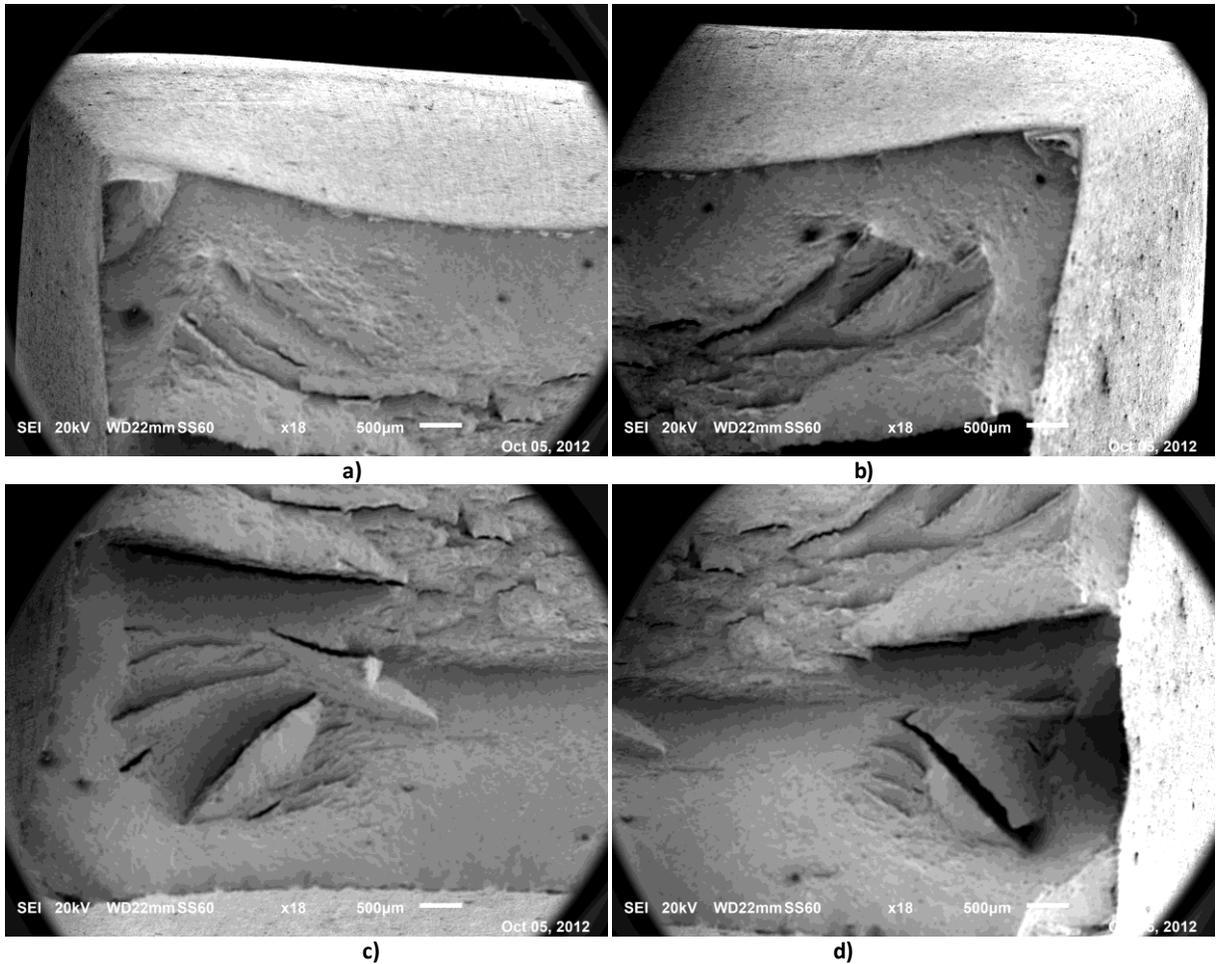


Figura 5.69 a) Sección superior izquierda muestra P110-03, 18X.
 b) Sección superior derecha muestra P110-03, 18X.
 c) Sección inferior izquierda muestra P110-03, 18X.
 d) Sección inferior derecha muestra P110-03, 18X.

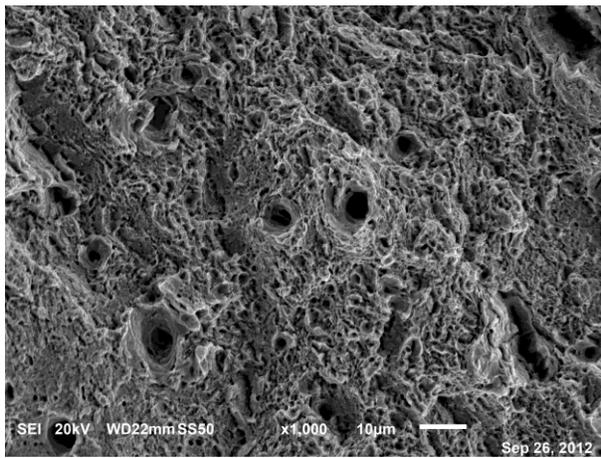


Figura 5.70 Sección central de la muestra P110-03 a 1000X.

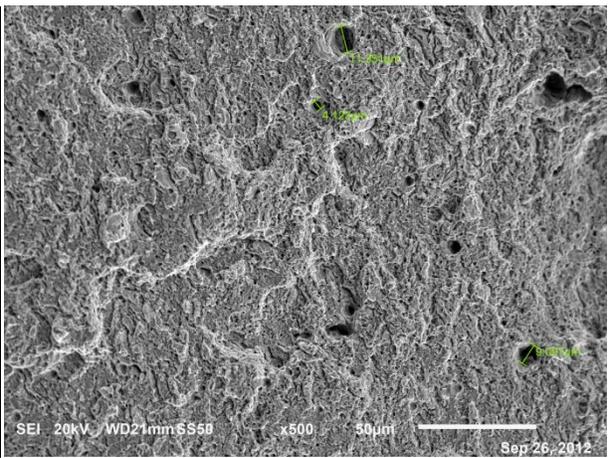
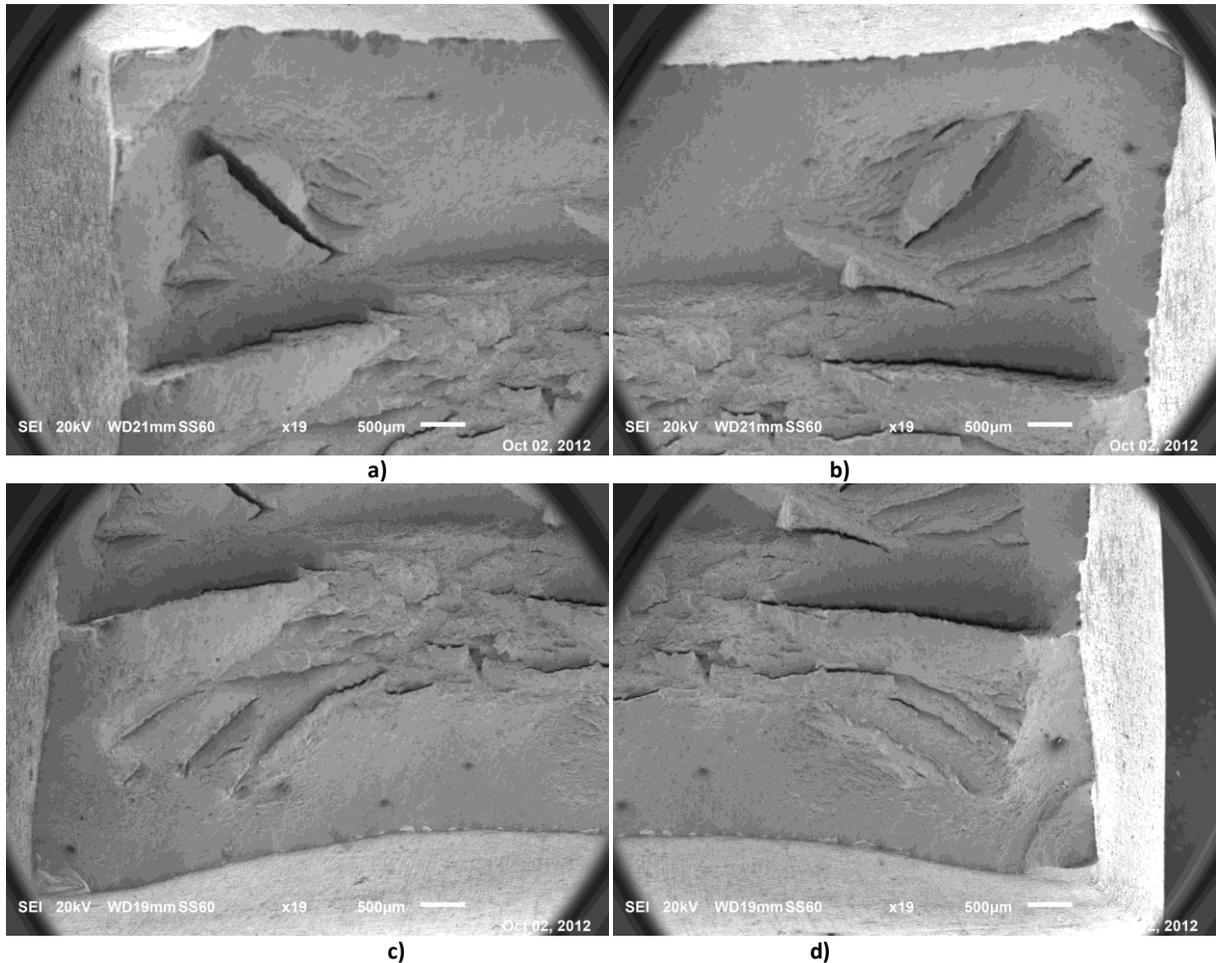


Figura 5.71 Sección exterior de la muestra P110-03 a 500X.

Los incisos de la figura 5.72, se muestra la totalidad de la superficie de fractura de una de las piezas que mostraron una fractura dúctil de la prueba 1. Se observa que la forma es muy parecida a la del material original, con el inicio de falla en el centro de la muestra.



**Figura 5.72 a) Sección superior izquierda muestra P110-14, 19X.
b) Sección superior derecha muestra P110-14, 19X.
c) Sección inferior izquierda muestra P110-14, 19X.
d) Sección inferior derecha muestra P110-14, 19X.**

En las figuras 5.73 y 5.74 se observan, de igual manera, las microcavidades equiaxiales en todas las regiones (tanto en la parte central como en las partes exteriores). Las microcavidades muestran en su interior compuestos de azufre y están direccionados hacia el centro de la pieza, presentando una fractura dúctil.

Los incisos de la figura 5.75 corresponden a muestras de la prueba 1 las que mostraron un comportamiento frágil, en las curvas esfuerzo-deformación. En estas imágenes se presentan superficies de fractura completamente diferentes a las observadas hasta el momento en los aceros T95 y P110.

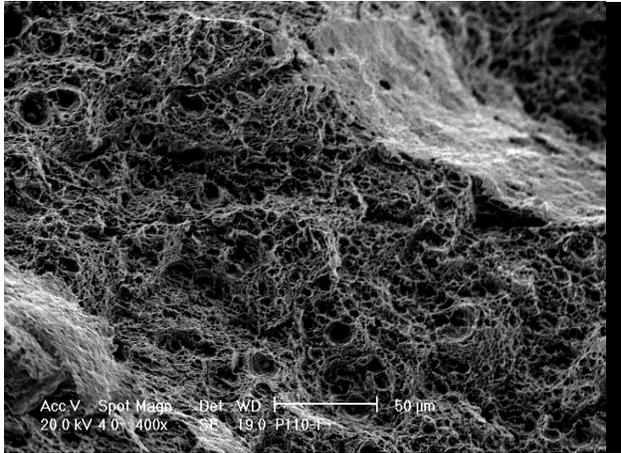


Figura 5.73 Sección central de la muestra P110-14 a 400X.

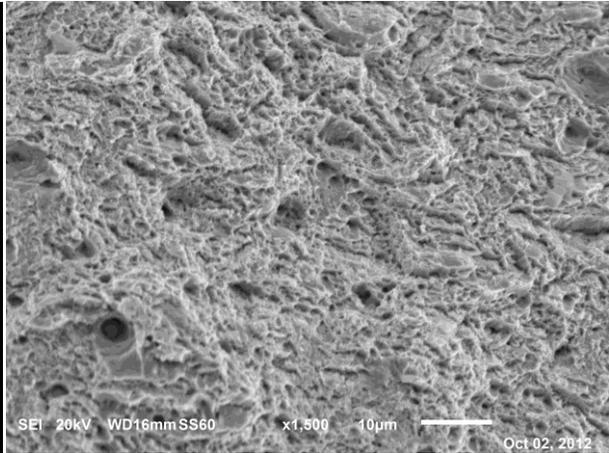


Fig. 5.74 Sección exterior de la muestra P110-14 a 1500X.

En la parte superior no se observa curvatura alguna ya que no existió estricción en el material y el punto de fractura se encuentra en el lado izquierdo superior, con un tamaño aproximado de 3.5mm, y un patrón circular al derredor de la misma.

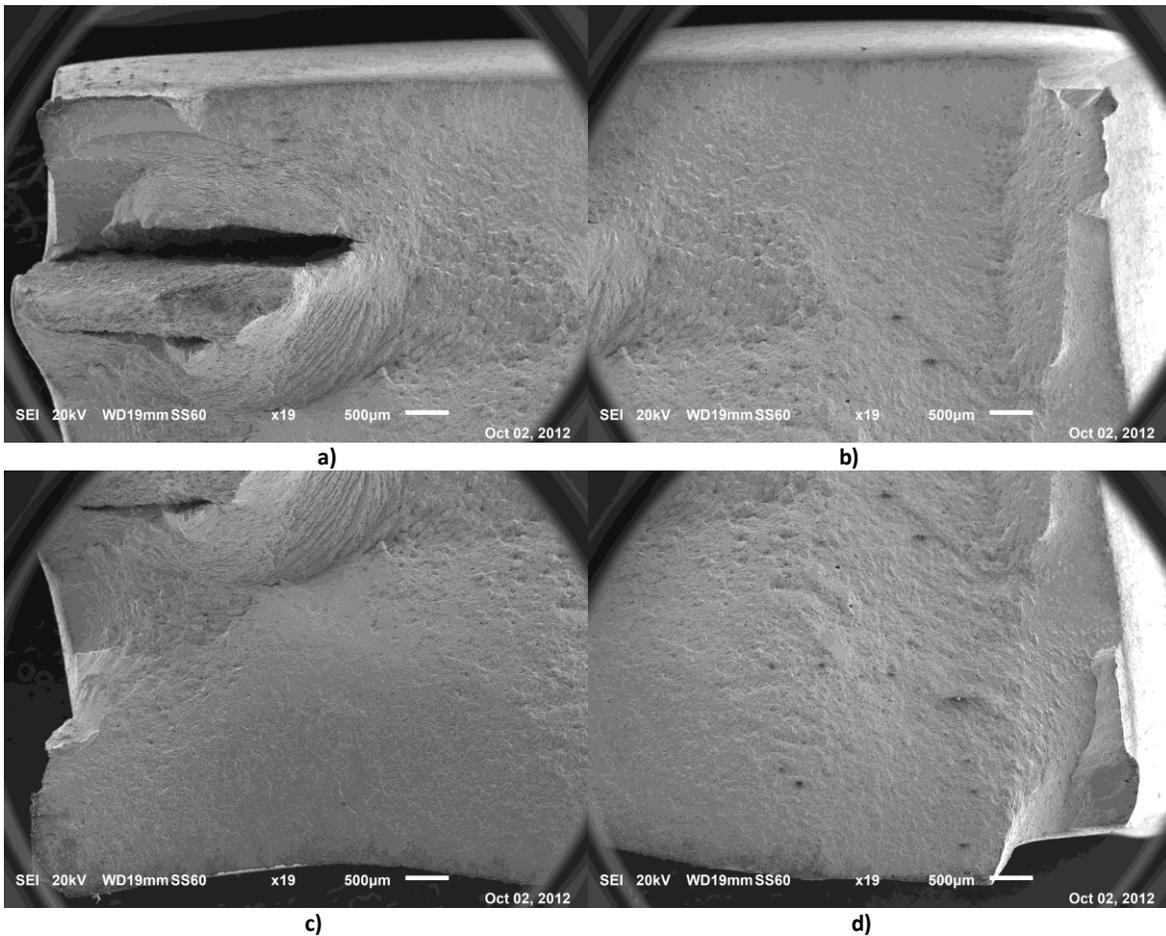


Figura 5.75 a) Sección superior izquierda muestra P110-13, 19X.
 b) Sección superior derecha muestra P110-13, 19X.
 c) Sección inferior izquierda muestra P110-13, 19X.
 d) Sección inferior derecha muestra P110-13, 19X.

En la Fig. 5.76, que corresponde a las zonas exteriores se observa un modo de fractura dúctil, con microcavidades en dirección de la fractura; conforme se aproxima a la zona con el patrón circular se observa un cambio en la morfología de la superficie la Fig. 5.77, con una zona de cuasi-clivaje, y ya en la fractura mostrada en la Fig. 5.78 se observa una fractura totalmente frágil de tipo intergranular, al igual que en la Fig. 5.79 que es la parte superior de la grieta, no se aprecian fracturas transgranulares.

Las muestras que presentan el modo de fractura frágil, corresponden a muestras en las que se observaron de relaciones de agrietamiento, superiores a los establecidos por la EFC-16, en CLR y CSR, ya que la muestra 1 tuvo valores mayores en el CSR pero menores en el CLR y presentó un modo de fallo dúctil.

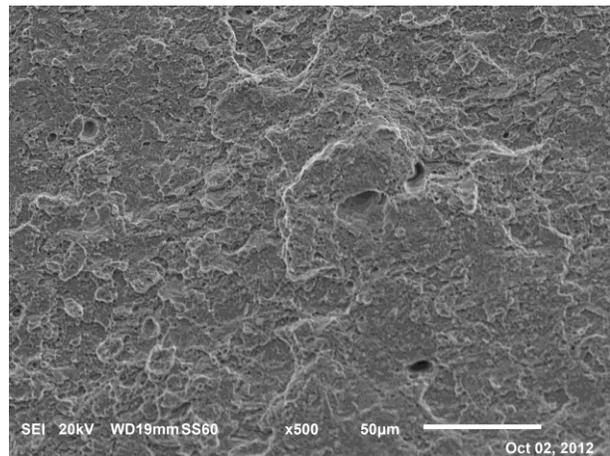
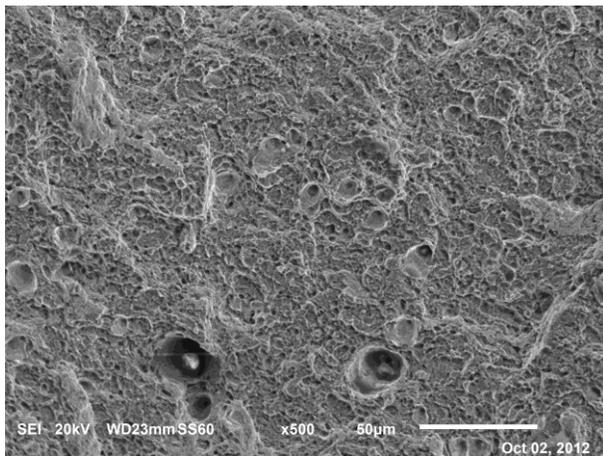


Figura 5.76 Sección exterior en muestra P110-13 a 500X. Figura 5.77 Sección de patrón circular en muestra P110-13 a 500X.

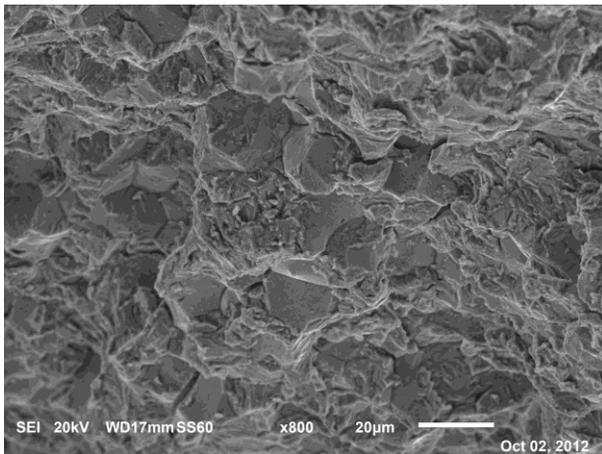
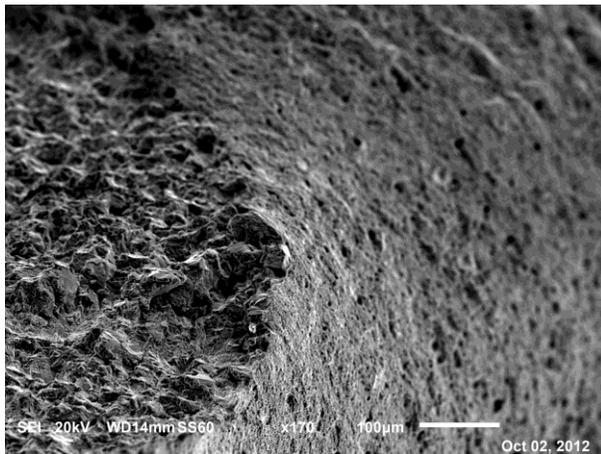


Figura 5.78 Sección de grieta en muestra P110-13 a 170X.

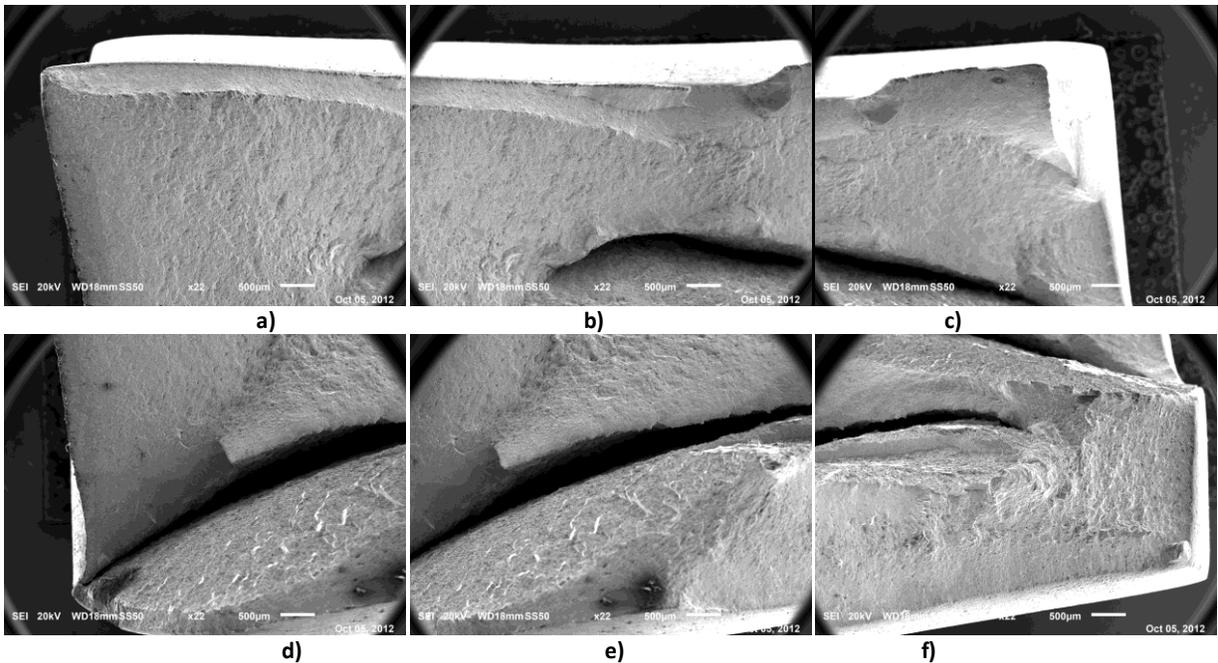
Figura 5.79 Sección de grieta en muestra P110-13 a 800X.

En los diagramas de esfuerzo-deformación de las muestras de la prueba 2 (192 horas) se observó que 3 de las 4 muestras presentaron comportamientos totalmente frágiles, donde la falla se presenta antes de que exista estricción en las probetas; en el mejor de los casos el cuello que se forma es muy limitado. Analizando las imágenes del Anexo "C" se constata una fractura frágil

Las imágenes que corresponden a los incisos de la figura 5.80 corresponden a la muestra P110-21. En ellas se observa que ya no existe adelgazamiento localizado y se presentan grietas en la parte baja de la muestra y en la parte central: dos grietas en forma de media luna con secciones características de una fractura intergranular.

Las grietas tienen una longitud aproximada de 9 mm (la inferior) y de 7.88 mm (la superior), cubriendo más del 50% del área total de la fractura. En estas regiones se observa una fractura intergranular; sólo en la parte superior se observa una fractura dúctil con microcavidades orientadas hacia las regiones de fractura.

Estas dos regiones se encuentran en la parte media del espesor de la pieza, lo que es consistente con la ubicación de las grietas encontradas en las muestras analizadas metalográficamente para la búsqueda de los valores de las relaciones de agrietamiento.



**Figura 5.80 a) Sección superior izquierda muestra P110-21, 22X.
b) Sección superior central muestra P110-21, 22X.
c) Sección superior derecha muestra P110-21, 22X.
d) Sección inferior izquierda muestra P110-21, 22X.
e) Sección inferior izquierda muestra P110-21, 22X.
f) Sección inferior izquierda muestra P110-21, 22X.**

En las figuras 5.81 y 5.82 se muestra la zona de las medias lunas dónde la fractura es completamente frágil observándose los granos y en algunas ocasiones el desprendimiento de los mismos. Se aprecia una falla intergranular y también transgranular.

La figura 5.83 es la región de cambio de la morfología de la superficie de fractura, en la figura 5.84 se observa la parte superior que muestra una zona de transición de dúctil-frágil, dada la presencia de microcavidades.

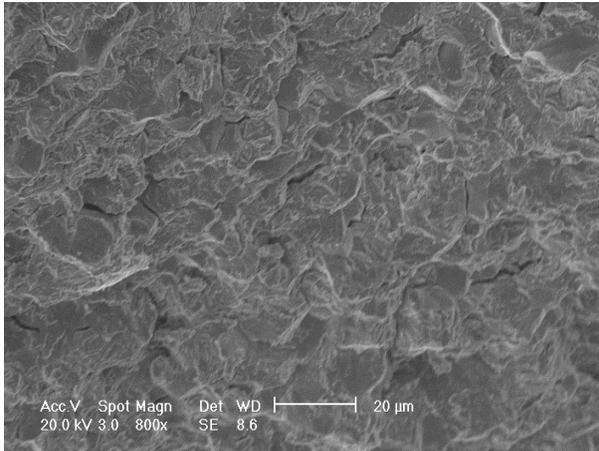


Figura 5.81 Grieta inferior en la muestra P110-21a 800X.

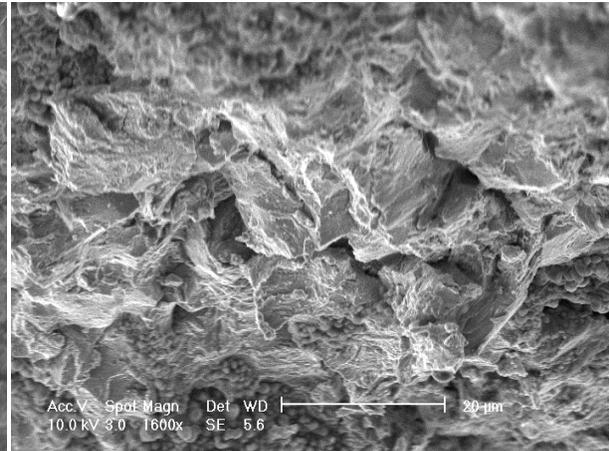


Figura 5.82 Grieta central en la muestra P110-21 a 1600X.

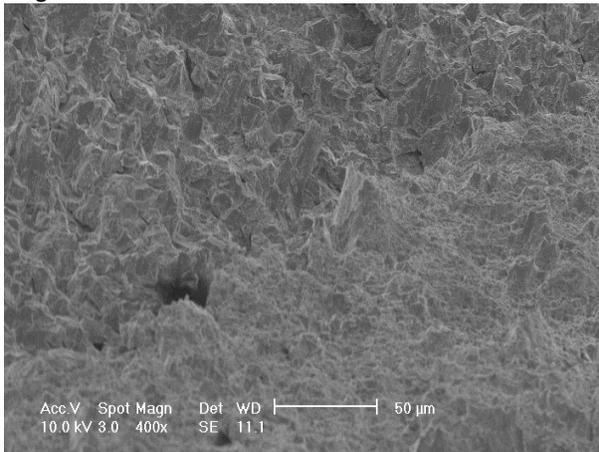


Figura 5.83 Región entre la grieta central y parte superior P110-21 a 400X.

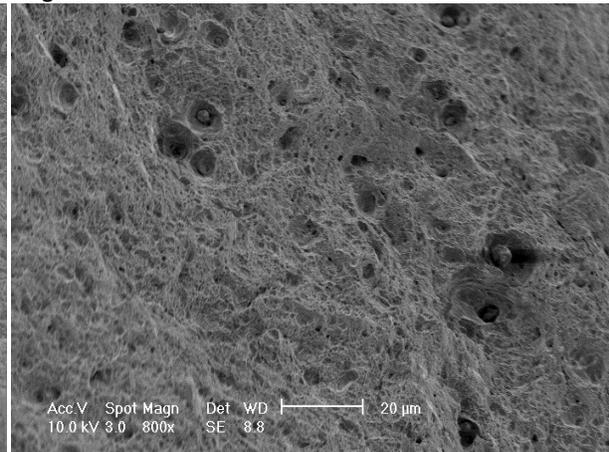


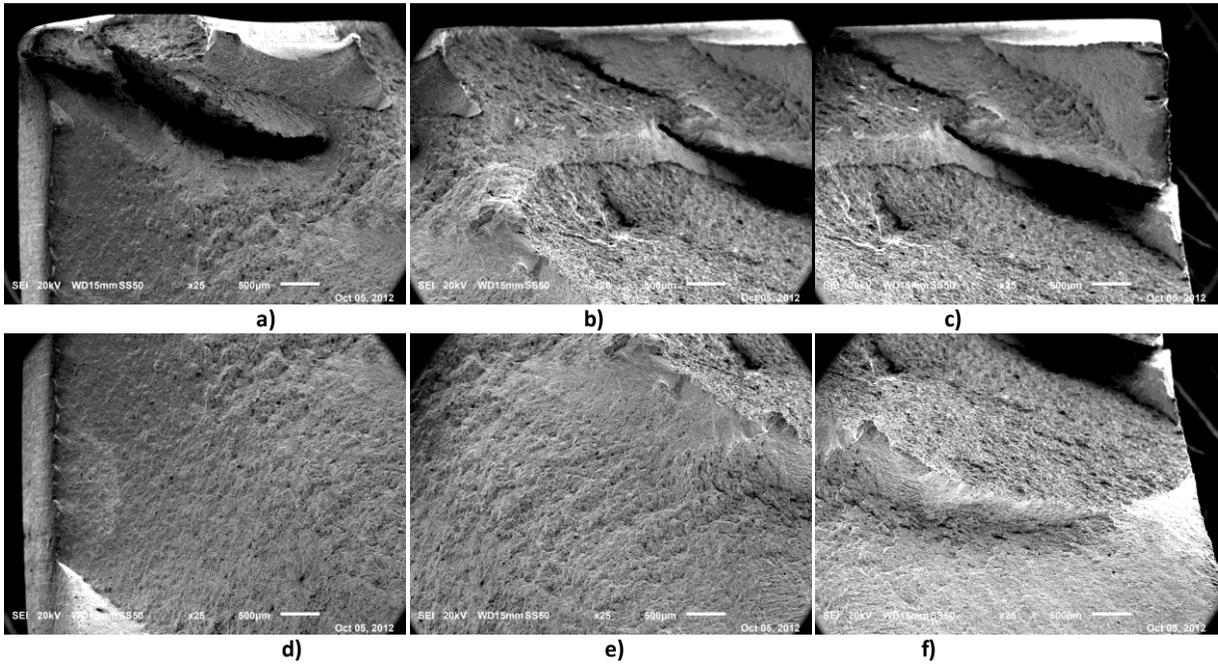
Figura 5.84 Región superior en la muestra P110-21 a 800X.

En todas las muestras de la prueba 2, se observaron que las grietas y regiones con fractura de tipo frágil cubren más de 50% en todos los casos de la superficie de fractura, generalmente es en las regiones exteriores donde se pueden ver modos de falla dúctil con microcavidades orientadas al origen de la fractura.

En todas estas muestras, la ubicación espacial de las fracturas con apariencia frágil corresponde a la ubicación y longitud de las fisuras encontradas en las muestras de las relaciones de agrietamiento. Las muestras con una mayor área de superficie de fractura frágil corresponden a las muestras con los valores de relaciones de agrietamiento mayores.

En la última prueba de tracción todas las muestras presentaron una fractura frágil, ya que ni una sola de las muestras en las gráficas esfuerzo deformación alcanzaron la zona de adelgazamiento localizado. Los incisos de la figura 5.85 presentan la muestra P110-34, en la cual se observan 3 grietas en media luna,

desde la parte superior bajan en diagonal hasta llegar al extremo contrario, en las superficies de estas grietas se observan una fractura frágil de tipo intergranular, y sólo un 35% de la muestra presenta dúctiles con microcavidades orientadas al origen de la fractura.



**Figura 5.85 a) Sección superior izquierda muestra P110-34, 25X.
 b) Sección superior central muestra P110-34, 25X.
 c) Sección superior derecha muestra P110-34, 25X.
 d) Sección inferior izquierda muestra P110-34, 25X.
 e) Sección inferior izquierda muestra P110-34, 25X.
 f) Sección inferior izquierda muestra P110-34, 25X.**

Las figuras 5.86 y 5.87 corresponden a las superficies de las grietas superiores en las que se aprecia el modo de falla frágil transcristalina e intergranular, con grietas perpendiculares a la fractura principal. Por su parte las imágenes 5.88 y 5.89 muestran zonas de transición dúctil-frágil con la presencia de microcavidades.

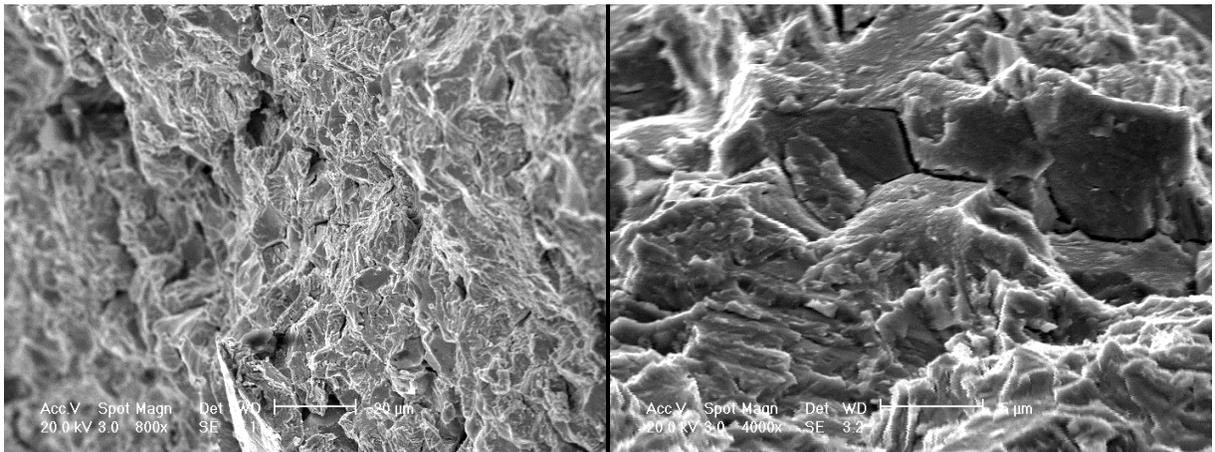


Figura 5.86 Fractura en región superior muestra P110-34, 800X. Figura 5.87 Grieta en región superior muestra P110-34, 4000X.

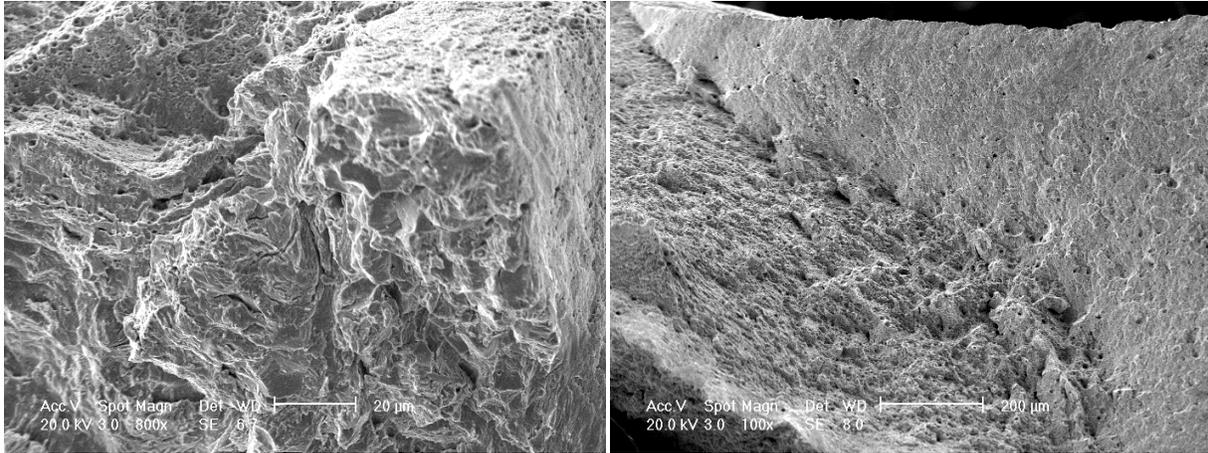


Figura 5.88 Falla en región media muestra P110-34 a 800X. **Figura 5.89** Falla en región inferior izquierda P110-34 a 100X.

Al igual que en las muestras de las pruebas anteriores la presencia de las grietas en media luna corresponde a la presencia de las grietas encontradas en las muestras de HIC, tanto en la orientación, como en la longitud de las mismas. En estas muestras el modo de falla frágil abarca casi un 70% de las superficies de falla, con solo el 30% correspondiente a un tipo de falla dúctil, y en estas zonas dúctiles se observa una mayor presencia de microcavidades a lo largo de toda la falla.

En todas las pruebas que corresponden al acero P110, se observaron en las regiones frágiles de tipo intergranular como transcristalina.

En las zonas con apariencia frágil corresponden espacialmente a las encontradas en las relaciones de agrietamiento, siendo estas a la mitad del espesor del material, comprobando el efecto de estas grietas en las propiedades macroscópicas del material.

VI. Discusión

La resistencia de los aceros al carbono de alta resistencia y baja aleación (HSLA) al fenómeno de agrietamiento inducido por hidrógeno están relacionadas por su microestructura, composición química, dureza, tenacidad. La resistencia por norma (NACE TM0284) está definida por las relaciones de agrietamiento de las ecuaciones uno, dos y tres, expuestas en este trabajo. Sin embargo en práctica se observa por el tipo de fractura que tiene un acero, ya sea dúctil mostrando una resistencia aceptable en el servicio de ambientes propicios al HIC o frágil cuando tiene una resistencia no aceptable.

En este trabajo se utilizaron dos de grado API, que se comprobó que pertenecen a esos grados a través de pruebas de composición química, dureza, resistencia a la tracción, y que cumplen los requerimientos establecidos por la norma API-5CT, como aceros de grado T95 y P110, para su uso como tubería de revestimiento para la extracción de hidrocarburos.

A través de las pruebas generadas en la celda fabricada para el análisis de HIC se observó el comportamiento de los aceros T95 y P110, siendo el T95 resistente al HIC cuando éste es generado por la presencia de H₂S en un medio acuoso, tanto en el tiempo marcado por norma (96 horas) como en las pruebas extendidas (192 y 288 horas), por su parte el acero grado P110 demuestra alta sensibilidad al fenómeno desde la primera prueba (96 horas) y se incrementa en las pruebas posteriores, observándose como un aumento en las relaciones de agrietamiento que definen al HIC: %CLR, %CSR y %CTR.

La composición química de ambos aceros es diferente como se aprecia en la tabla 5.1 es esta diferencia donde se puede explicar las demás propiedades como microestructura y por tanto dureza y resistencia a la tracción. Ambos aceros de acuerdo a lo observado por Albarran et.al. [31] que un porcentaje en peso de al menos 0.025% de carbono hacen a un acero susceptible al HIC, por lo tanto ambos aceros tanto el P110 como el T95 con 0.26% y 0.23% respectivamente deberían ser susceptibles a este fenómeno, sin embargo sólo el acero P110 resultó susceptible. Evidenciando que no sólo el porcentaje de carbono determina la susceptibilidad. Como se mencionó en el estado del arte Bessyo [36] los microaleantes principalmente Mn, Si, V, Mo, Ni, B, Cu, y Cr juegan un papel muy importante en la resistencia al daño por hidrógeno, en el caso de los aceros P110 y T95 son tres los elementos que contienen porcentajes diferentes en estos aceros, Mn, Cr y Mo.

El Manganeso, Cromo, Molibdeno, y es importante mencionar que ambos aceros tienen un porcentaje de azufre menor a 0.0025% siendo considerados por lo tanto aceros de bajo azufre, y considerados limpios en la industria como explica Domizzi [49].

El Mo y el Cr permiten incrementar la temperatura de revenido de acuerdo a Hansen [43] con lo que el acero T95, eleva su temperatura de Ac1 y Ac3 para poder obtener durezas bajas en revenidos a altas temperaturas en este caso a 670°C, y mantener una tenacidad aceptable para los fines de perforación en un pozo de extracción, tanto que la temperatura del revenido para el acero P110 es de 515°C.

En tanto el porcentaje en masa de Mo en el acero T95 es de 0.255% en el P110 es sólo de 0.012%, siendo el máximo por la norma API 5CT 0.85% y el recomendado por Grobner [40] de 0.75% y como él indica entre mayor es el porcentaje mejora las propiedades para la resistencia al HIC. El porcentaje en

peso de Cromo como indica Hansen [43] mejora las propiedades en un rango de 0.65% a 1.3%, dónde el acero T95 contiene un porcentaje de 0.81% y el P110 sólo 0.08%, que concuerda con los rangos encontrados en la literatura.

En el caso del Manganeso, el porcentaje en peso de este elemento en el acero P110 siendo mayor al contenido en el acero T95 mejora sensiblemente la tenacidad del mismo, sin embargo su presencia también aumenta las probabilidades de que se formen inclusiones globulares de MnS, esto es de acuerdo a lo publicado por Domizzi [49].

La microestructura es otra diferencia importante entre ambos aceros, ya que si bien ambos presentan una microestructura de martensita revenida, producto de los tratamientos termo mecánicos a los que se encuentran, el T95 tiene un tamaño de grano en la austenita madre menor, comparado con el P110, teniendo el acero T95 un tamaño de grano de $25\mu\text{m}$ que corresponde a un 8 en la escala ASTM, mientras que el acero P110 un tamaño de grano de $40\mu\text{m}$ o ASTM 6. Esta diferencia de tamaño de grano ayuda a la resistencia al HIC en el acero T95 ya que es congruente con los estudios de Ramírez [32] y Huang [50], dónde la microestructura más fina entre dos del mismo tipo, en este caso austenita madre y martensita revenida, la de menor tamaño de grano será la que tenga una mayor resistencia al HIC.

La composición química y la microestructura como dos variables, en cantidades establecidas de porcentaje de elementos y tamaño de grano, ayudan en el efecto de la resistencia al HIC, en este caso se observa que la composición química ayuda a través de poder refinar las microestructuras, siendo la microestructura menos fina la del P110 la más afectada por el hidrógeno, sin embargo se observó en la microscopia electrónica que el acero T95 en la prueba 3 empezaba a dar muestras de daño por hidrógeno en las fronteras de grano, demostrando que a pesar del refinamiento de grano el acero sigue siendo vulnerable, el daño en ambos aceros se observa que inicia sobre las fronteras de grano como indica Albarran et. al. [31].

En ambos aceros se encontró la presencia de inclusiones globulares de Si, Al, S, Ca y en algunas ocasiones Ti mostrándose con mayor evidencia los efectos del daño por hidrógeno en las zonas adyacentes a éstas, no se encontraron inclusiones elongadas en ninguno de los aceros, que de acuerdo a Pérez [17], son el tipo de inclusión más dañina, la presencia de las inclusiones globulares se debe en su mayoría a la adición de calcio en ambos aceros, ya que como indica Pérez, ambos aceros tienen una relación alta de Ca/S de 1.21 para el acero T95 y de 0.8, siendo el mínimo establecido en el trabajo de Domizzi [49] de 0.6 como aceptable para una buena resistencia de HIC.

Al ser observadas en el microscopio electrónico de barrido. En el caso del acero P110 se encontró que las regiones en donde una grieta se unen o bifurcan es usual la presencia de compuestos de S de acuerdo al análisis por EDS, así mismo también se encontraron grietas en regiones con compuestos de Si y Ca, siendo estos tres tipos de inclusiones las que en literatura [17], [47] y [48], son marcadas como las principales regiones en las que el hidrógeno tiende a acumularse, en las interfaces de la inclusión y el acero, para posteriormente empezar a generar las grietas dentro de los aceros a través del aumento de presión interna como indica Liou [41] en su trabajo.

La cantidad de inclusiones es mayor en el acero P110, sin embargo no lo suficiente como para explicar la gran diferencia entre la resistencia de ambos aceros, la explicación más razonable comparando la microestructura, las inclusiones y la composición química, radica en el tamaño de grano de la austenita madre y el tamaño de las inclusiones encontradas en las fronteras de grano de la misma, Kim [51] y Huang [50] indican que aun entre inclusiones globulares las de mayor tamaño serán las que ocasionen una mayor susceptibilidad al HIC.

En cuanto a la dureza y la tenacidad del acero observamos que el acero P110 tiene una mayor dureza que rebasa el límite establecido en la teoría [31] de 22HRC, que para este estudio tuvo un valor promedio de 29HRC, mientras que el acero T95 se encuentra en el límite de este valor con 21HRC, en cuanto a lo establecido por la norma API 5CT [58] el acero P110 también rebasa el límite establecido por esta para servicios amargos siendo el límite de 25.4 HRC, tanto que el acero T95 se encuentra a 5 HRC por debajo del límite, siendo de esta manera aceptado como una cero para su uso en ambientes que pueden ocasionar HIC.

La dureza de los aceros no ha sido estudiada como un factor importante a la resistencia al HIC, si no como un indicador de la misma, ya que la dureza depende de la microestructura y resistencia a la tracción de los aceros, ya que en la industria muchas veces se utiliza a la dureza para aproximar el valor de resistencia a la tracción que posee un acero, sin embargo con la evolución de los tratamientos térmicos y su efecto en las microestructura empieza a hacer más difícil hacer una relación entre dureza y resistencia a la tracción.

De acuerdo a sus valores de esfuerzo de cedencia ambos aceros sobrepasan el límite máximo teórico [31] para la resistencia al HIC, siendo el límite 620 MPa, el acero P110 tiene un esfuerzo mínimo por norma de 758 MPa y el acero T95 de 655 MPa, por lo tanto en esa categoría ambos aceros no deberían ser prácticos para servicios amargos de acuerdo a la literatura, la norma API 5CT no establecen un límite máximo para este valor y el uso en servicio amargo. Debido a estas diferencias el estudio individual de los aceros es necesario, ya que la teoría con respecto a la resistencia al HIC en cuanto a dureza y resistencia a la tracción ha quedado superada y actualmente es más importante realizar los ensayos de resistencia a la tracción y análisis de microestructura independientemente de la dureza y resistencia a la tracción que tenga un acero. La microestructura se ha vuelto un factor mucho mayor importancia para determinar si un acero es resistente o no a este fenómeno.

De acuerdo a los resultados de los ensayos de tracción el acero P110 que se sometió a ensayo de HIC, desde la prueba 1 no es adecuado para su servicio como el grado que está definido ya que en 2 de las 4 pruebas no alcanzó los valores mínimos de resistencia máxima a la tracción [58], tanto que el acero T95 en todas las pruebas se puede considerar que es apto para el servicio en ambientes propensos al desarrollo de HIC.

La norma NACE TM0284 no establece un criterio de aceptación o rechazo, de ahí que exista actualmente una mayor aceptación por otras normas como en el caso de la EFC-16, el problema radica en que muchos países aun no adoptan esta norma, sólo aquellos regidos por la Unión Europea y la actualización de la norma NACE ha sido lenta en comparación de otras como la NACE TM0177 [60], que establecen las

normas para otro tipo de daño por H₂S, siendo que el HIC es el más básico de ellos y precursor en su mayoría de los demás.

En cuanto a la efectividad de la norma EFC-16 para determinar el posible uso de un acero o no, es también deficiente, ya que la prueba 1 tuvo valores entre 8 y 16% para el CLR y de 0.06% a 1.53% para el CSR, la norma EFC-16 establece un límite de 15% para el CLR y de 1.5% para el CSR, dónde sólo una de las pruebas rebasa ambos límites en otros casos queda por debajo del límite y de acuerdo a esta norma el lote debería aprobarse. Tanto así que de usar solamente esta norma se pondría en riesgo el pozo ya que las pruebas de tracción el 50% no alcanzó lo establecido por la norma de operación API 5CT y la probabilidad de que se conviertan en parte de estadística de una falla es muy alta, tal como indican los reportes de Canadian Petroleum Safety Council [61].

Es por eso que algunas normas se refieren a una o más normas extras para mejorar las probabilidades de evitar una falla en servicio en este caso la norma API 5CT [58] establece que además de la prueba NACE TM0284 debe realizarse una prueba de SSC, que es una prueba de fragilización bajo un esfuerzo, y dónde seguramente el acero P110 habría dado como no apto para su servicio. Así que todas aquellas compañías que trabajan o clientes que utilizan la norma API 5CT tienen una menor probabilidad de recibir tubería no apta para servicio amargos.

VII. Conclusiones

- Se evaluó la susceptibilidad de los grados de acero API T95 y P110, de producción industrial y se comprobó la susceptibilidad del segundo tipo de acero al daño por hidrógeno en su forma de HIC, siendo que éste presentó el daño de acuerdo a la norma NACE TM0284, mientras que el acero T95 no mayor deterioro.
- La norma NACE TM0284 por sí sola no es un buen estándar para definir si un acero es propicio para el uso en servicios amargos, debido a que no establece un criterio de rechazo del mismo, sólo la susceptibilidad al HIC y no así el efecto de este fenómeno sobre las propiedades del material, es por lo tanto que se vuelve una prueba incompleta.
- El daño por hidrógeno en su modalidad de HIC no tiene un efecto en la dureza en un acero, pero sí un gran efecto en la resistencia a la tracción y al esfuerzo de cedencia del mismo, disminuyéndolos hasta en un 30%, este detrimento se puede explicar a través de la composición química y microestructural del acero.
- La microestructura de un acero es un factor muy importante en la resistencia de un acero al HIC, debido a que una estructura más refinada es más resistente a este fenómeno, observándose que el tamaño de grano de austenita madre del T95 es menor en 15 μm y la diferencia en resistencia al HIC es mayor. Este refinamiento de grano es posible a la composición química ya que los elementos microaleantes son capaces de modificar las temperaturas a las cuales se puede realizar tratamientos térmicos en estos aceros y mantener las propiedades mecánicas, esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo a la tracción, acorde a lo establecido por la norma API 5CT.

- Por último este proyecto ha permitido desarrollar todo el equipamiento necesario para que se puedan seguir realizando este tipo de estudios en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Todos los elementos que se han desarrollado permiten realizar este tipo de estudios de forma adecuada y segura, con todas las ventajas que esto representa para los proyectos por realizar.

VIII. Referencias

1. Schweitzer P., "Encyclopedia of Corrosion Technology", 2^oed, Marcel Dekker Inc., 2004.
2. Revie R., Uhlig H., "Corrosion and Corrosion Control", 4th ed. John Wiley, 2008.
3. J.P. Hirth and H.H. Johnson, Hydrogen Problems in Energy Related Technology, Corrosion, Vol 32, 1976.
4. European Federation of Corrosion Publications, " Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production", Maney Publishing, 2009.
5. T. Oakwood, "Corrosion of Alloy Steels", ASM Metal Handbook, Vol 13, 1997.
6. H. Bush, "Problems Encountered and Protective Measures" ASM Metal Handbook, Vol 13, 1997.
7. W. K. Kim, S. U. Koh, Y. Yang, Y. Kim, "Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels", Corrosion Science 50 (2008), 3336-3342.
8. A. J., McEvily "Metal Failures: Mechanisms, Analysis, Prevention", John Wiley, 2002.
9. P. R. Roberge "Corrosion Inspection and Monitoring", John Wiley, 2007.
10. B. Craig "Environmental Induced Cracking" ASM Metal Handbook, Vol 13, 1997.
11. Chillingar et al. "Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers" Gulf Publishing, 2008.
12. A. K., Dunlop "Causes of Corrosion" ASM Metal Handbook, Vol 13, 1997.
13. Alberta Energy and Utilities Board Guide 56, Energy Development Application Guide, Vol. 2, 2000.
14. J. Donham, "Corrosion in Petroleum Production Operations" ASM Metal Handbook, Vol 13, 1997.
15. Huang, F.; Liu, J.; Deng, Z.J.; Cheng, J.H.; Lu, Z.H.; Li, X.G., "Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel", Materials Science and Engineering A, 6997-7001, 2010.
16. R. A. Carneiro, R. C. Ratnapuli, V. Lins "The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking", Materials Science and Engineering A, 104-110, 2010.
17. T. E. Perez, H. Quintanilla, E. Rey "Effect of Ca/S ratio on HIC resistance of seamless line pipe", Corrosion, 1998.
18. Eliaz N., Shachar A., Tal B., Eliezer D. "Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high strength steels" Engineering Failure Analysis 9, 167-184, 2002.
19. M.A. Lucio-Garcia, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M. Casales, L. Martinez, J.G. Chacon-Nava, M.A. Neri-Flores, A. Martinez-Villafañe "Effect of heat treatment on H₂S corrosion of a microalloyed C-Mn Steel" Corrosion Science 51, 2380-2386, 2009.
20. Tenaris "Sour Service" www.tenaris.com/ja/Products/OCTG/SteelGrades/SourService.aspx, 2012.
21. H.-Y. Liou, R.-I. Shieh, F.-I. Wei, and S.-C. Wang, "Roles of Microalloying Elements in Hydrogen Induced Cracking Resistant Property of HSLA Steels", Corrosion 49, 1993.
22. G. A. Nagu, Amarnath, T. K. G. Namboodhiri, "Effect of Heat Treatments on the hydrogen embrittlement susceptibility of API X-65 grade line pipe steel.", Bull Materials Science, Vol 26, 443-439, 2003.
23. J. Kittel, V. Smanio, M. Fregonese, L. Garnier, X. Lefebvre. "Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage", Corrosion Science 52, 1386-1392, 2010.
24. J. Kittel, IFP-Lyon; J. W. Martin, BP Exploration Operating Co. Ltd; T. Cassagne, Total; C. Bosch, Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH., "Hydrogen Induced Cracking (HIC)- Laboratory Testing Assessment of low alloy steel linepipe.", NACE Corrosion, 2008.
25. Tenaris "Sour Service" www.tenaris.com/ja/Products/OCTG/SteelGrades/SourService.aspx, 2012.

26. J.I. Verdeja, J. Asensio , J.A. Pero-Sanz. "Texture, formability, lamellar tearing and HIC susceptibility of ferritic and low carbon HSLA steels", *Materials Characterization* 50, 81-86, 2003.
27. V. Venegas, F. Caleyó , T. Baudin, J.M. Hallen, R. Penelle. "Role of microtexture in the interaction and coalescence of hydrogen induced cracks" *Corrosion Science* 51, 1140-1145, 2009.
28. Hilton J. et al. "Susceptibilidad a grietas inducidas por hidrógeno en ambiente corrosivo de H₂S de juntas soldadas de acero API 5L-X80", *Revista metalurgia* 45, 267-276, 2009.
29. M. T. y Naumann J. " Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels", *International Journey of Hydrogen* 35, 821-832, 2010.
30. G. T. Park , S. U. Koh, H. G. Jung, K. Y. Kim, "Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of line-pipe steel". *Corrosion Science* 50, 1865-1871, 2008.
31. J. L. Albarran, L. Martinez, and H. F. Lopez. "Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel." *Corrosion Science* 41, 1037-1049, 1999.
32. E. Ramírez, J.G. González-Rodríguez , A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patiño, J.A. Juárez-Islas, "Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel", *Corrosion Science* 50, 3535-3541, 2008.
33. G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravarty, S.L. Wadekar, M.K. Totlani, R.N. Arya, R.K. Fotedar. "A study of internal hydrogen embrittlement of steels", *Materials Science and Engineering A286*, 269-281, 2000.
34. A.R., Troiano "The Role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals". *Trans. Am. Soc. Metall.* 52, 1960.
35. C. J. McMahon Jr.. "Hydrogen induced intergranular fracture of steels", *Engineering Fracture Mechanics* 68,773-788, 2001.
36. Ito Y. y Bessyo K.,IIW DOC IX-576-68, 1968.
37. Mendibide C. y Sourmail T. "Composition optimization of high strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement". *Corrosion Science* 51, 2878-2884, 2009.
38. H. Asahi, M. Ueno, "Effects of Ni addition on sulphide stress cracking resistance of low alloy tempered martensite steels", *ISIJ International* 34, 290-294, 1994.
39. H. Asahi, D. Hirakami, S. Yamasaki et al. "Hydrogen trapping behavior in vanadium alloyed steels", *ISIJ International* 43, 527-53, 2003.
40. P. J. Grobner, D. L Sponseller, and D. E. Diesburg "Effect of molybdenum content on the sulfide stress cracking resistance of AISI 4130 type steel with 0.035% Cb", *Corrosion* 35, 240-249, 1979.
41. H. Okada et al., "Copper containing structural steels" *Copper in Iron and Steel*, John Wiley Interscience, 1982.
42. S.F.Biagiotti, D.K. Matlock, G. Krauss, "Effect of nickel content and tempering temperature on SSC resistance in modified 4340 steels", *NACE Conference paper* 64, 1995
43. Hansen S.S., Vander Sande ,*Metall. Trans* 11, p411, 1980.
44. A. Ikeda A. "On the hydrogen induced cracking of line-pipe under wet hydrogen sulphide environment." *2nd International Cong. on hydrogen in metals.*1977.
45. E. Saldaña." Análisis de los procesos de fractura en presencia de hidrógeno de aceros resistentes al medio ácido"., *Anales de Mecánica de la Fractura*, Vol 18., 2001.
46. H. Lachmund; V. Schwinn; H. A. Jungblut "Heavy Plate production: demand on hydrogen control." *Iron Steelmaking* 27, 2000.
47. Xue H.B., y Cheng Y.F., "Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen induced cracking." *Corrosion Science* 53, 1201-1208, 2011.
48. M. Sozańska , J. Sojka, P.Beřáková, C. Dagbert, L. Hyspecká, J. Galland, M. Tvrđý, "Examination of hydrogen interaction in carbon steel by means of quantitative microstructural and fracture descriptions" *Materials Characterization* 46, 239-243, 2001.

49. G. Domizzi, G. Anteri, J. Ovejero-García., "Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels", *Corrosion Science* 43, 325-339, 2001.
50. F. Huang, X. G. Li, J. Liu, Y. M. Qu, J. Jia, C. W. Du., "Hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel.", *J. Materials Science* 46, 715-722, 2011.
51. W.K.Kim, K.Y.Kim and T.W.Yun et al. "The effect of metallurgical factors on SSC of high strength pipeline steel", *Nace Corrosion Conf, Paper 08496*, 2008.
52. M.-C. Zhao, , Y. Shan, F. R. Xiao, K. Yang, Y. H. Li. "Investigation on the H₂S resistant behaviors of acicular ferrite and ultrafine ferrite." *Materials Letters* 57, 141-145, 2002.
53. M.A. Arafin y J. A. Szpunar, "Effect of bainitic microstructure on the susceptibility of pipeline steels to hydrogen induced cracking." *Materials Science and Engineering A* 528, 4927-4940, 2011.
54. V. Venegas , F. Caleyó, J.L. González, T. Baudin, J.M. Hallen, R. Penelle "EBSD study of hydrogen induced cracking in API 5L X46, pipe line steel.", *Scripta Materialia* 52, 147-152, 2005.
55. A. Ciszewski, T. Radomsk, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", *NACE*, 1977.
56. H. Y. Liou, A. C. Wang, R. I. Hsieh, "Effects of microstructures on hydrogen embrittlement and absorbed energies in a low carbon steel.", *China Steel Technical Report*, No. 10, 22-31, 1996.
57. NACE, " NACE TM 0284; Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking", *NACE International* 2003.
58. API, "API Specification 5CT; Specification for Casing and Tubing", 2006.
59. API, "API Specification 5L; Specification for Line Pipe", 2006.
60. M. G. Hay, "Fitness for Purpose Material Testing for Sour Gas Service- An Overview." *Corrosion Engineering Section, Corrosion* , 2011.
61. M.G. Hay, D. Belczewski, "Development of recommended practices for completing and producing critical sour gas wells- materials requirements." *Corrosion Expo*, paper. 03105, 2003.

A. Anexo A Método de Titulación Iodométrica para determinar concentración de ppm de H₂S en una solución

Este método es el recomendado por la norma NACE TM0284-2003 para la determinación de ppm de H₂S en una solución de prueba, este método es una forma indirecta para la determinación de ppm, este método es para determinación de ppm en solución con concentración entre 2300 a 3500 ppm.

Reactivos y material utilizado:

- Solución estándar de iodo (0.1N)
- Ácido clorhídrico concentrado 37% en peso. (HCl)
- Solución de almidón
- Solución estándar de tiosulfato de sodio (0.1N)

Procedimiento:

Se debe pipetear 25mL de la solución estándar de iodo (0.1N), para después acidificarla con 5mL de HCl, en un matraz de 250mL. De la solución muestra de Solución A con el H₂S saturado después de la hora de saturación, se extraen 50 mL y se descartan los primeros 25 mL y el resto se colocan en un vaso de precipitados limpio. De estos 25mL se extraen 10 y se descartan, los siguientes 10mL se mezclan en la solución de iodo, a esta solución se agregan 2mL de solución de almidón, se titula la solución con la solución estándar de tiosulfato de sodio, hasta que la solución vire de un color azul fuerte a un color paja claro.

En las figuras A1 a A3 se observa la variación de color de la solución durante la titulación

Se calcula la concentración de H₂S con la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración de H}_2\text{S ppm: } \frac{[(A-B) \times \text{Factor}]}{C} \times 17,300$$

Dónde:

- A: Normalidad de la solución de iodo x volumen usado (mL)
- B: Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio x volumen usado (mL)
- C: Volumen de la muestra analizada
- Factor: El factor de estandarización de la solución de iodo.

Si el factor de la solución de iodo están dentro de los límites de 0.95 a 1.05 se utiliza este factor en la fórmula de concentración, en caso contrario hay que volver a preparar solución de iodo.

La estandarización de las soluciones de tiosulfato de sodio y de iodo (0.1N) se hace una titulación de una con otra y el valor de factor se obtiene como la relación

Factor: $\frac{F}{G}$ donde:

- F: Normalidad de la solución de iodo x volumen utilizado (mL)
- G: Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio x volumen utilizado (mL)

En las pruebas de este trabajo en la tabla A.1 se ponen los valores de cada uno de los componentes de estas formulas.

Tabla A.1 valores del método de titulación

Prueba	A	B	C	Factor	F	G	ppm
1	2.5	1.1	10	0.996	2.5	2.49	2374.66
2	2.5	1.05	10	1.02	2.5	2.55	2518.78
3	2.5	1.05	10	1.04	2.5	2.6	2568.12

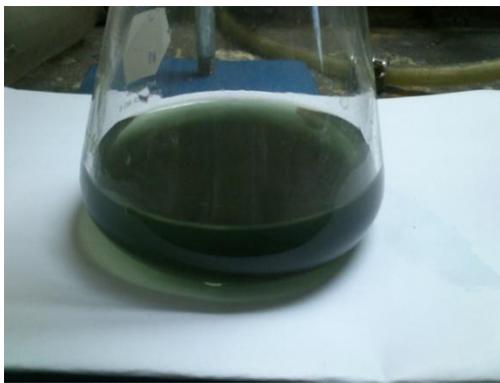


Fig. A1 solución en color azul oscuro

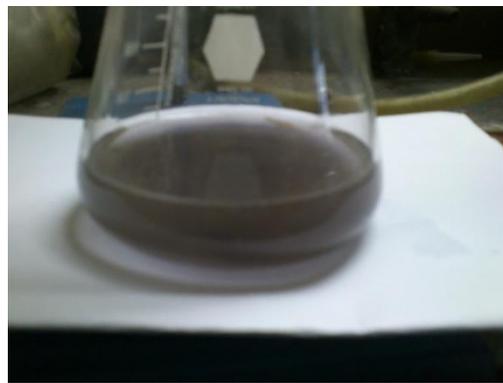


Fig.A2 solución a punto de viraje



Fig. A3 solución con viraje completo

B. Anexo B Susceptibilidad a la fragilización por Hidrógeno HIC

En este anexo se agregan las imágenes de todas las secciones de las muestras del acero P110, que presentaron grietas en la superficie, no se agregan las imágenes del acero T95 debido a que ninguna de las secciones de las 4 muestras en las 3 pruebas se observó una grieta debido al HIC en este material.

En la tabla B1 y B2 se colocan las dimensiones de las muestras de cada una de las secciones de las muestras que se sometieron a la prueba de HIC, tanto de los aceros P110 como del T95.

Tabla B1. Medidas de secciones de muestras de acero P110

Muestra- Sección	Ancho (W) mm	Espesor (T) mm	Muestra- Sección	Ancho (W) mm	Espesor (T) mm	Muestra- Sección	Ancho (W) mm	Espesor (T) mm
1101	20.25	9.06	2101	20.14	8.97	3101	20.05	9.01
1102	20.41	8.81	2102	20.03	9.09	3102	20.41	8.71
1103	20.31	9.02	2103	20.06	8.88	3103	20	9.07
1104	20.69	8.78	2104	20.08	8.99	3104	20.39	8.69
1201	20.15	9.21	2201	20.31	8.62	3201	20.35	8.89
1202	20.28	9.2	2202	20.28	8.79	3202	20.59	8.57
1203	20.27	9.09	2203	20.32	8.78	3203	20.11	8.89
1204	20.03	9.22	2204	20.56	8.63	3204	20.19	8.59
1301	20.51	8.9	2301	20.05	8.75	3301	20.21	8.78
1302	20.36	8.77	2302	20.03	8.96	3302	20.38	8.52
1303	20.4	8.82	2303	20.23	8.81	3303	20.75	8.56
1304	20.27	8.95	2304	20.26	8.91	3304	20.07	8.78
1401	20.18	8.96	2401	20.35	8.77	3401	20.52	8.88
1402	20.7	8.67	2402	20.32	8.99	3402	20.14	9.09
1403	20.22	8.98	2403	20.49	8.73	3403	20.04	9.02
1404	20.88	8.66	2404	20.22	9	3404	20.25	8.85

Tabla B2. Medidas de secciones de muestras de acero T95

Muestra- Sección	Ancho (W) mm	Espesor (T) mm	Muestra- Sección	Ancho (W) mm	Espesor (T) mm	Muestra- Sección	Ancho (W) mm	Espesor (T) mm
1101	20.11	6.5	2101	20.13	6.64	3101	20.09	6.41
1102	20.48	6.47	2102	20.56	6.75	3102	20.32	6.46
1103	20.06	6.57	2103	20.07	6.79	3103	19.85	6.3
1104	20.35	6.54	2104	20.3	6.79	3104	19.94	6.46
1201	20.05	6.76	2201	20.39	6.86	3201	20.47	6.72
1202	20.07	6.77	2202	19.98	6.76	3202	20.16	6.43
1203	20.29	6.58	2203	20.06	6.76	3203	20.64	6.55
1204	20.22	6.51	2204	20.25	6.89	3204	19.92	6.5
1301	20.6	6.56	2301	19.91	6.5	3301	20.03	6.89
1302	20.01	6.67	2302	20.4	6.67	3302	19.89	6.86
1303	20.08	6.65	2303	20.6	6.77	3303	20.51	6.87
1304	20.5	6.77	2304	20.05	6.58	3304	20.15	6.88
1401	20.21	6.86	2401	19.76	6.49	3401	20.5	6.86
1402	20.08	6.67	2402	19.76	6.74	3402	19.89	6.69
1403	20.63	6.79	2403	20.08	6.54	3403	20.51	6.81
1404	20.12	6.77	2404	20.36	6.69	3404	19.86	6.76

B.1. Acero P110

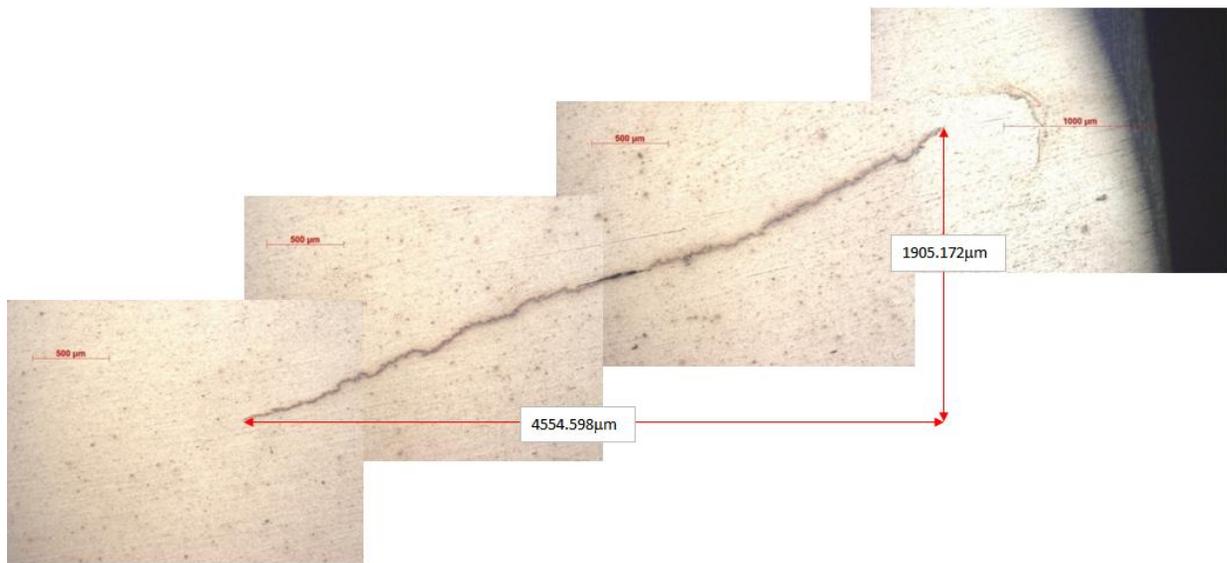


Fig. B1 Grietas en sección 1101



Fig. B2 Grietas en sección 1102

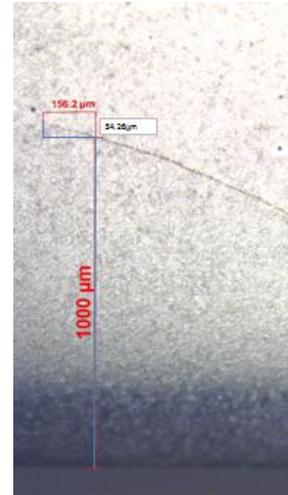


Fig. B3 Grietas en sección 1103

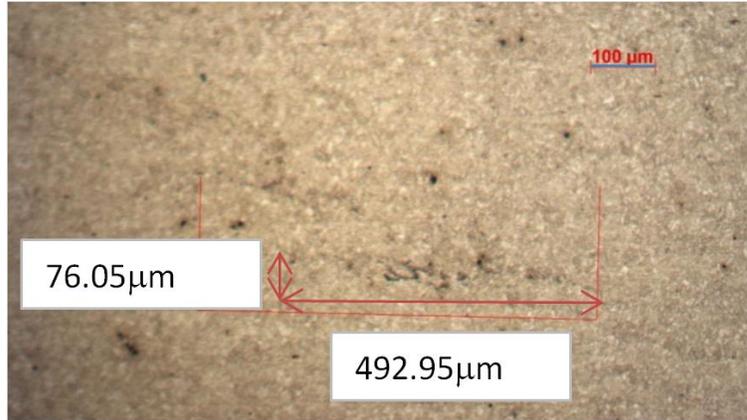


Fig. B4 Grieta 1 en sección 1201



Fig. B5 Grieta 2 en sección 120

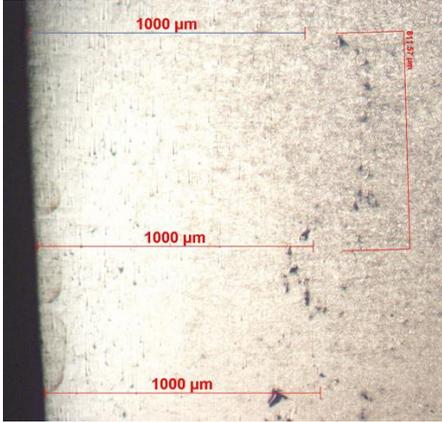


Fig. B6 Grieta en sección 1202

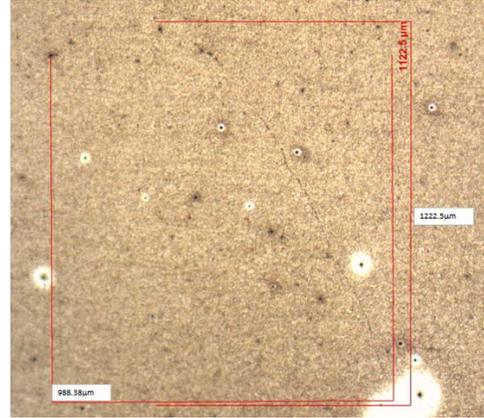


Fig. B7 Grieta en sección 1203

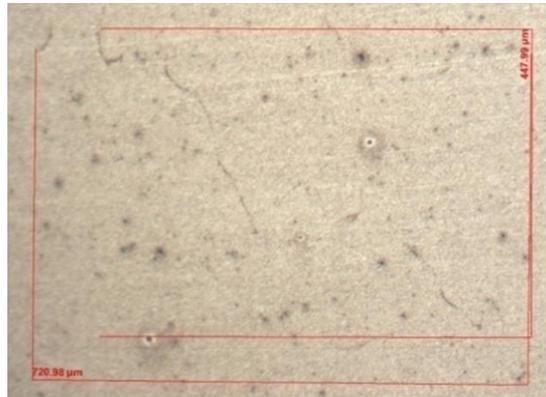


Fig. B8 Grieta en sección 1204

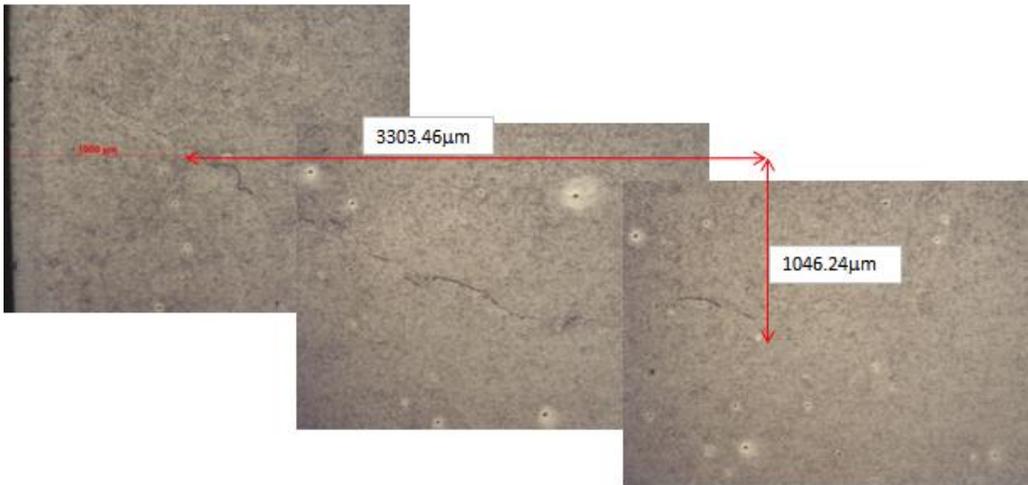


Fig. B9 Grieta 1 en sección 1301

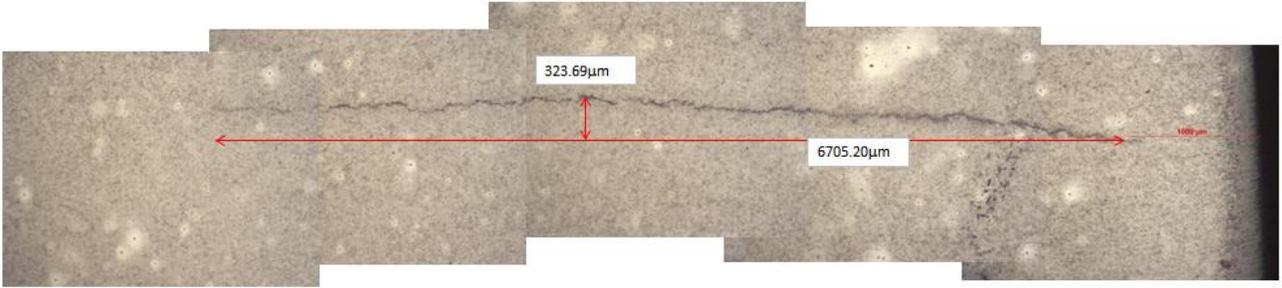


Fig. B10 Grieta 2 en sección 1301

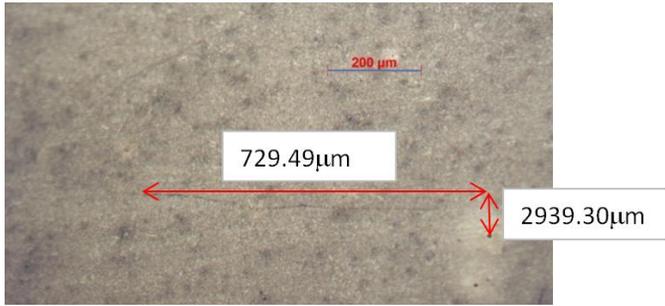


Fig. B11 Grieta 1 en sección 1303

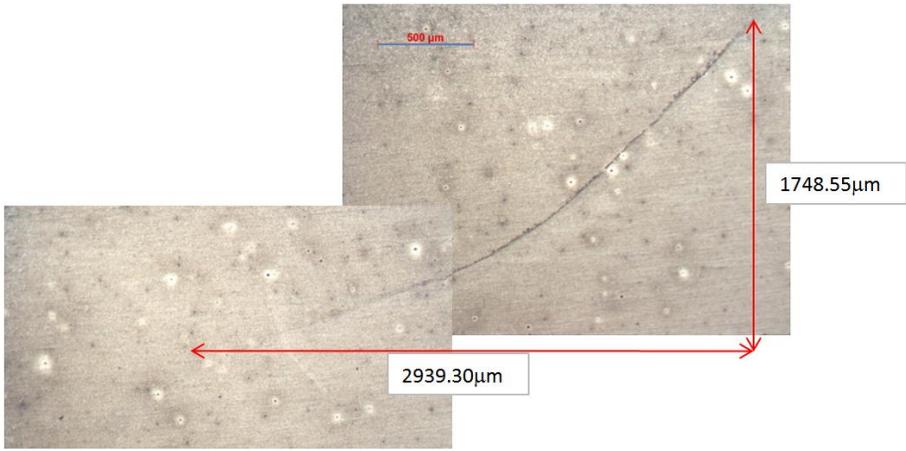


Fig. B12 Grieta 2 en sección 1303

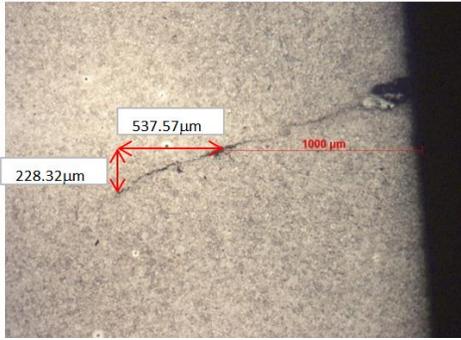


Fig. B13 Grieta 1 en sección 1403

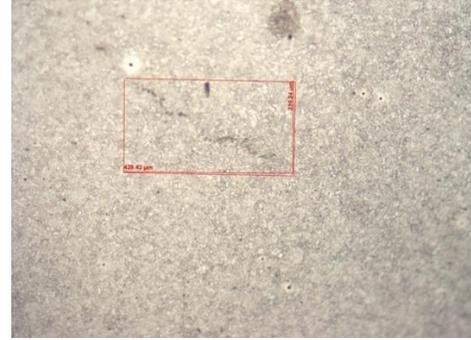


Fig. B14 Grieta 2 en sección 1403

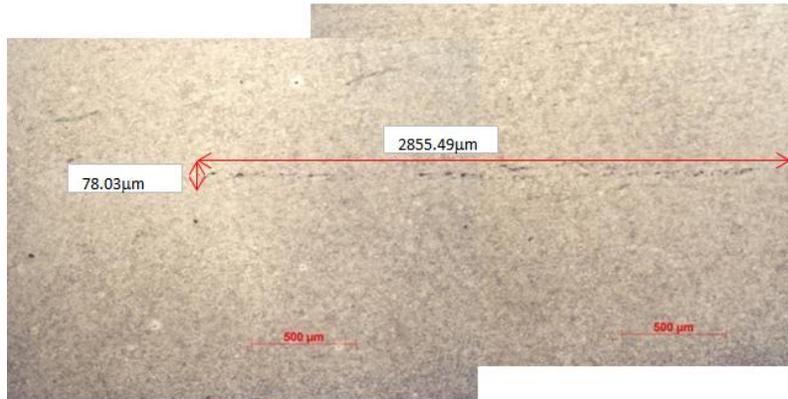


Fig. B15 Grieta en sección 1404

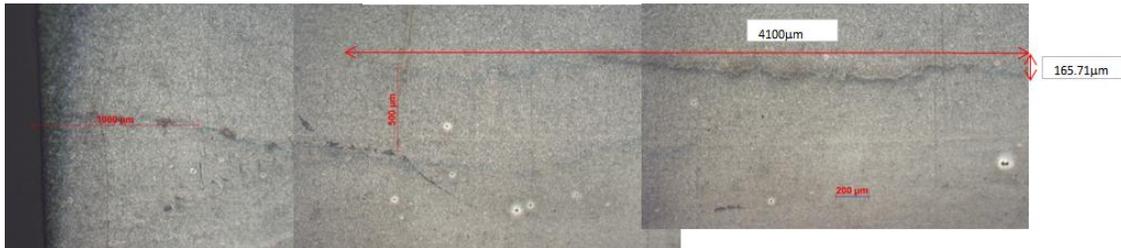


Fig. B16 Grieta 1 en sección 2101

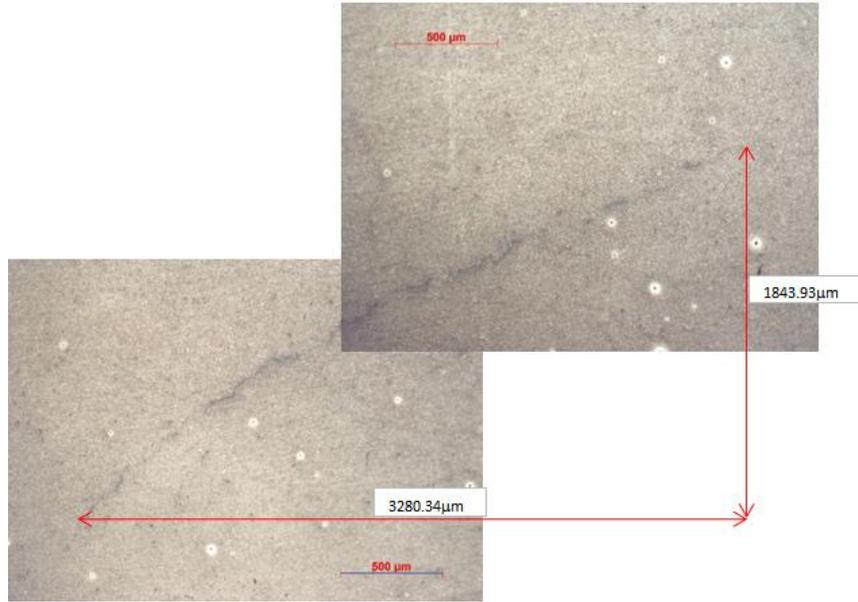


Fig. B17 Grieta 2 en sección 2101

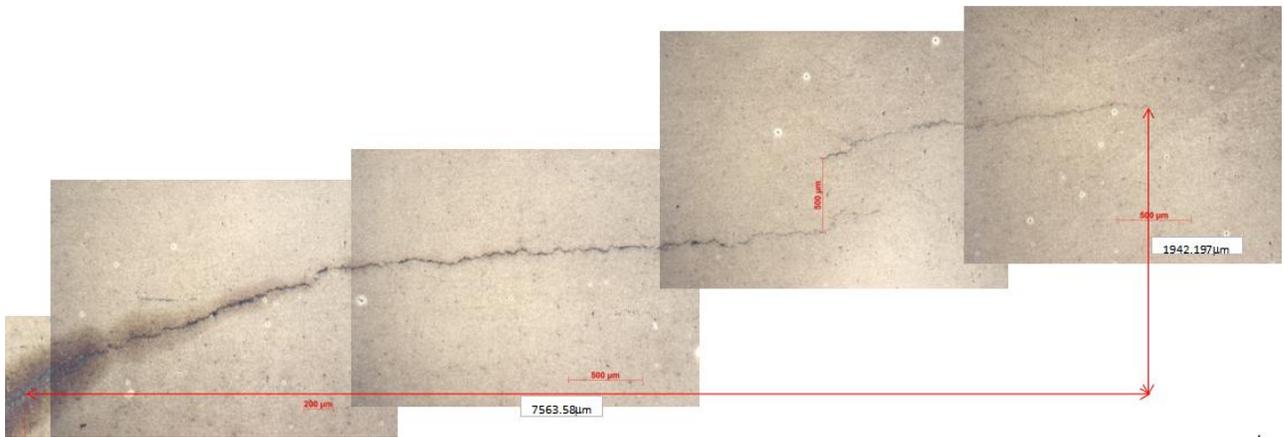


Fig. B18 Grieta 3 en sección 2101

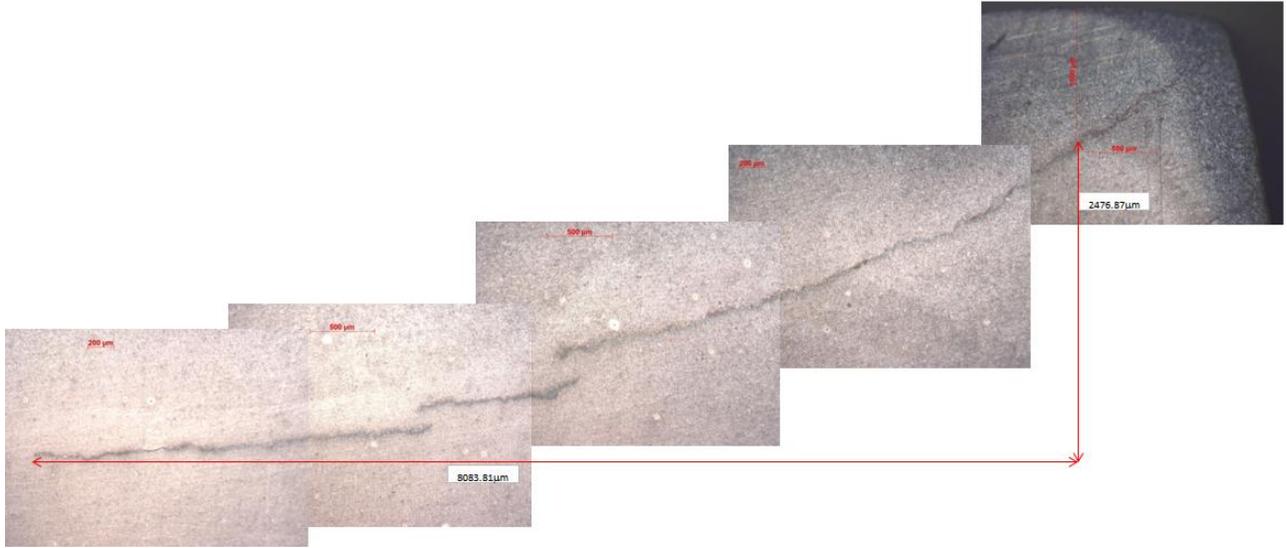


Fig. B19 Grieta 4 en sección 2101

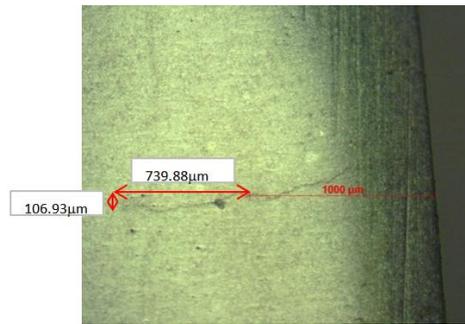


Fig. B20 Grieta 1 en sección 2102



Fig. B21 Grieta 2 en sección 2102

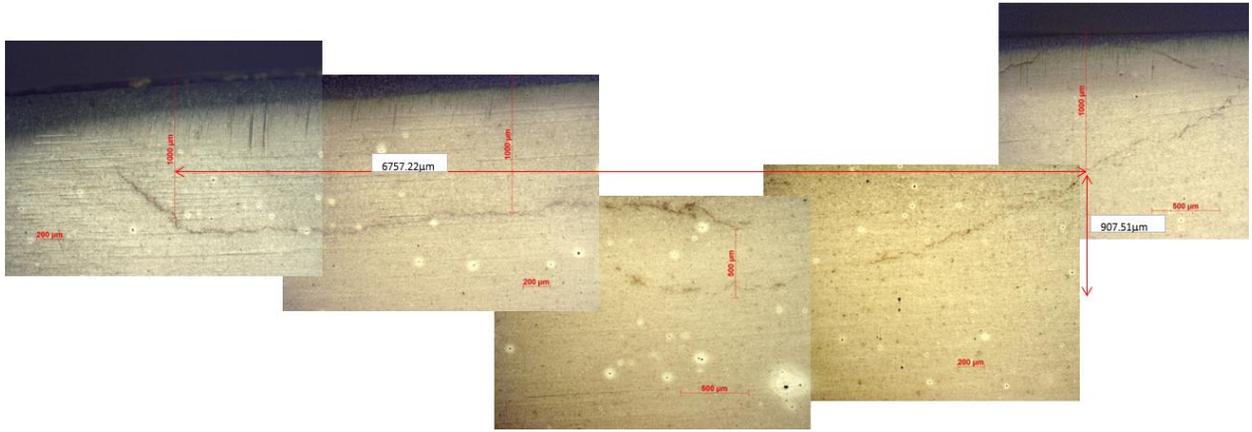


Fig. B22 Grieta en sección 2103



Fig. B23 Grieta en sección 2104

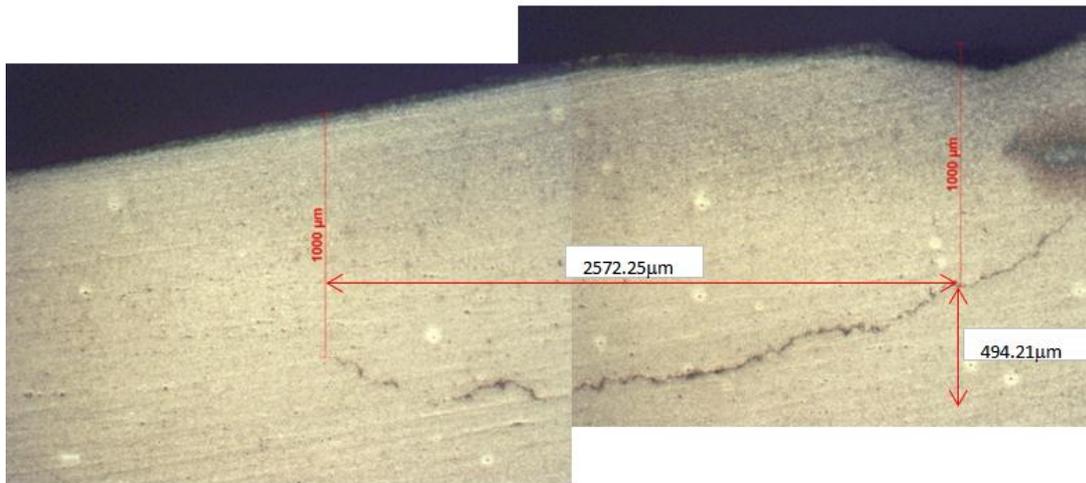


Fig. B24 Grieta en sección 2201

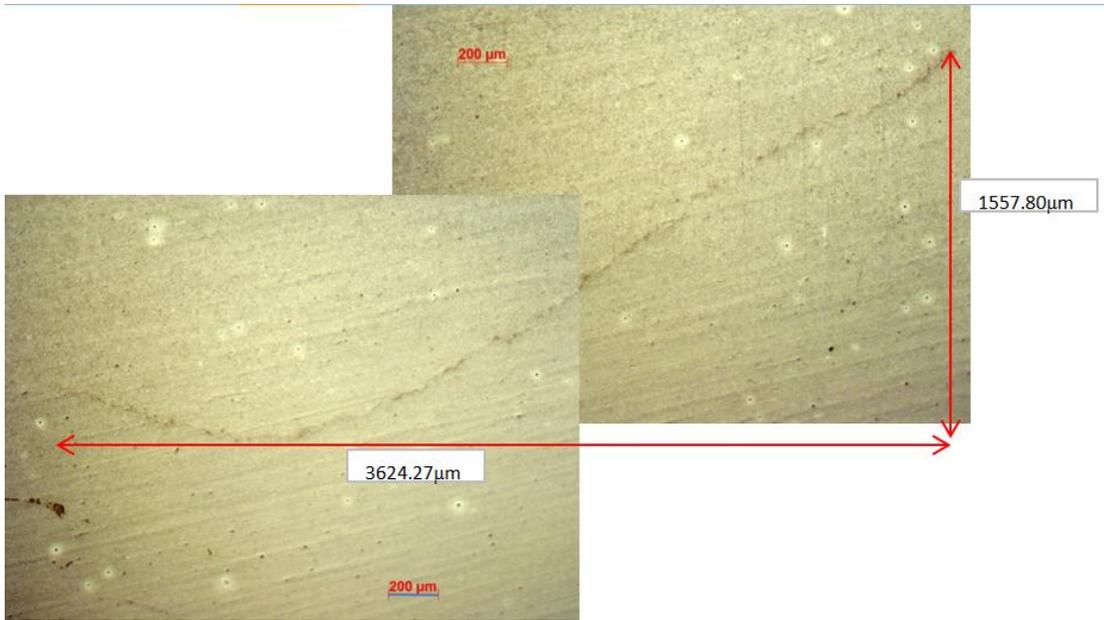


Fig. B25 Grieta 1 en sección 2202

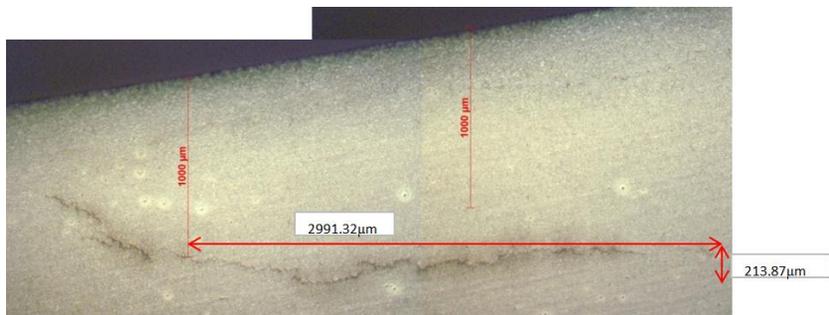


Fig. B26 Grieta 2 en sección 2203



Fig. B27 Grieta en sección 2203

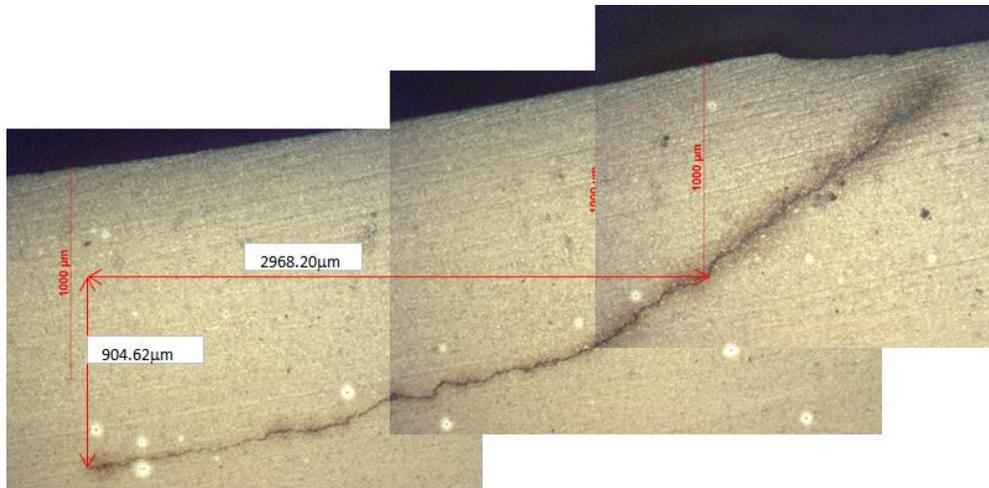


Fig. B28 Grieta en sección 2204

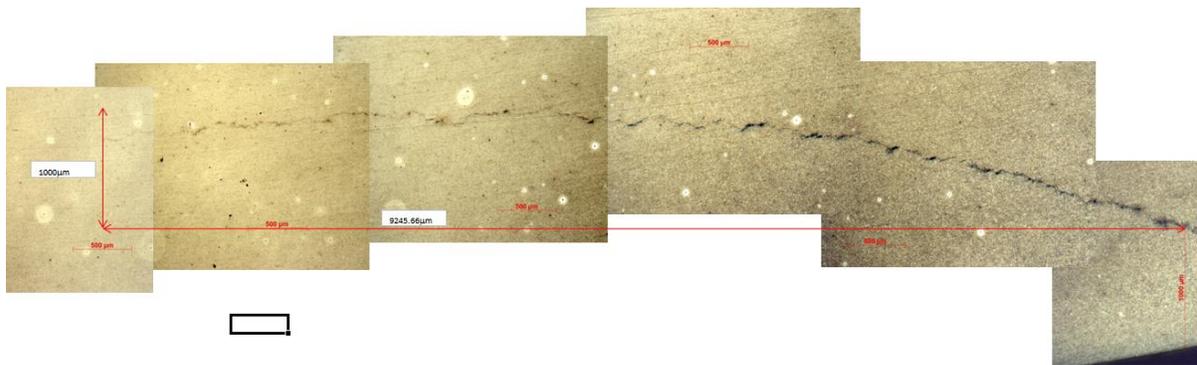


Fig. B29 Grieta en sección 2301



Fig. B30 Grieta en sección 2302

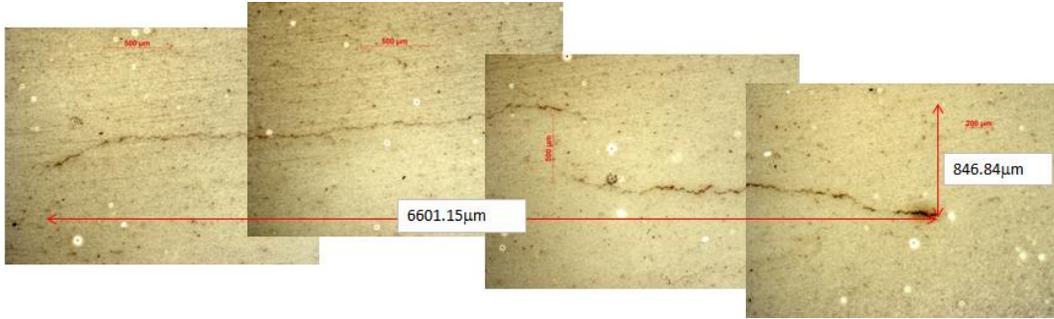


Fig. B31 Grieta 1 en sección 2303

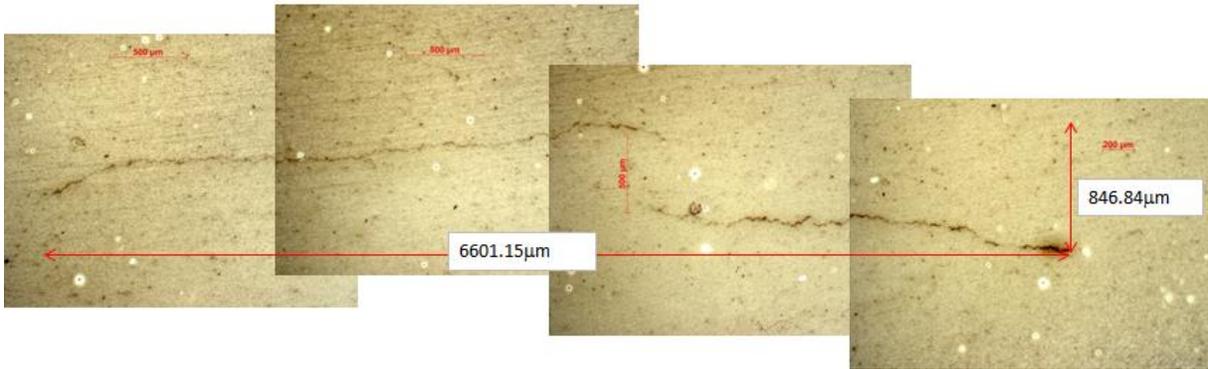


Fig. B32 Grieta 2 en sección 2303

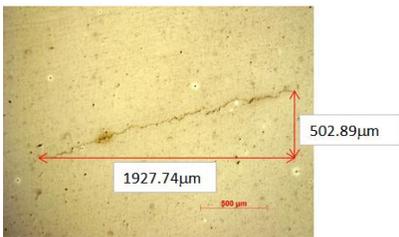


Fig. B33 Grieta 1 en sección 2304

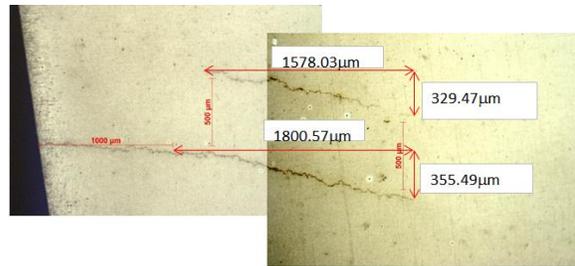


Fig. B34 Grieta 2 y 3 en sección 2304

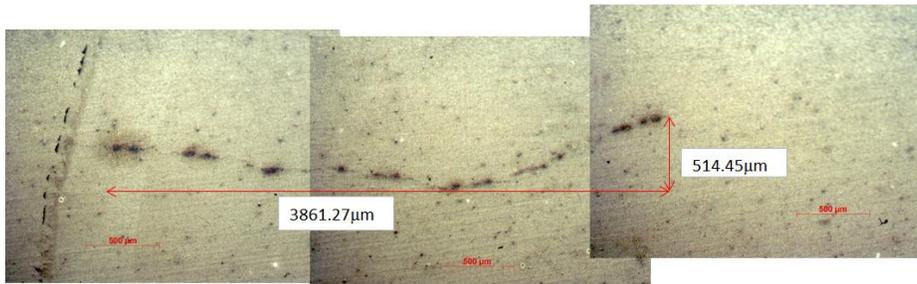


Fig. B35 Grieta 1 en sección 2401

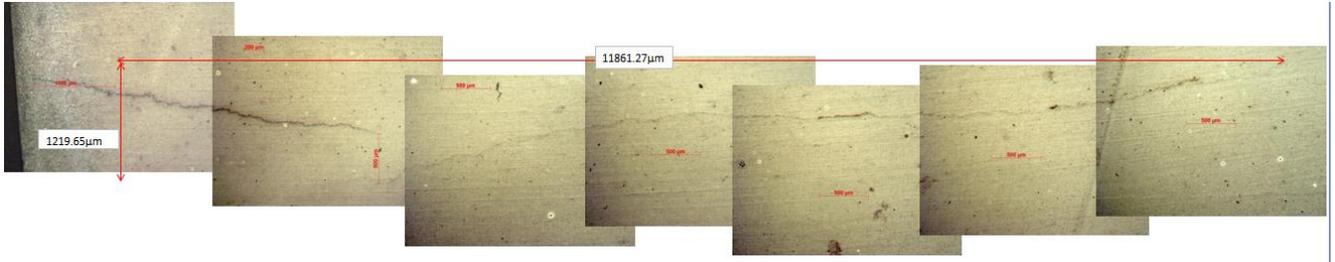


Fig. B36 Grieta 2 en sección 2401

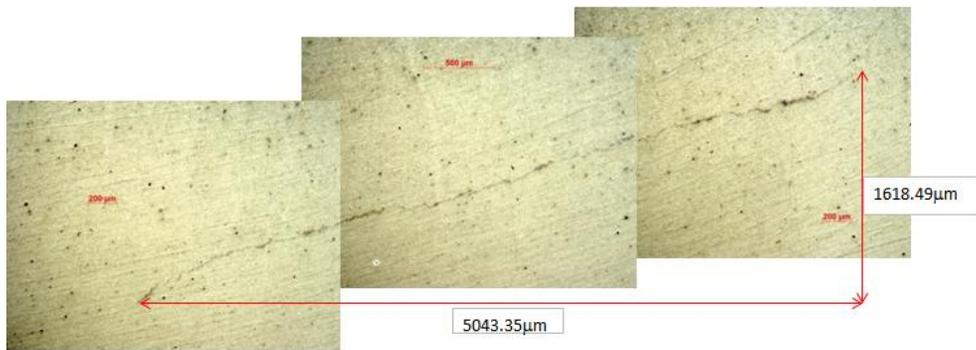


Fig. B37 Grieta 1 en sección 2402

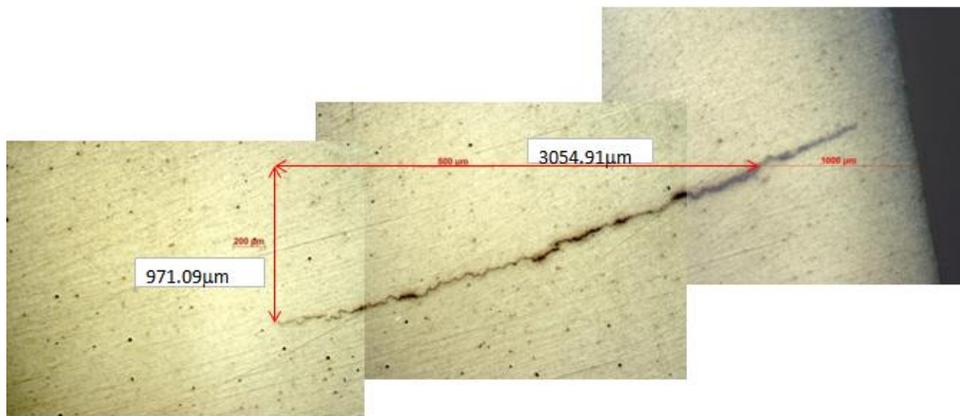


Fig. B38 Grieta 2 en sección 2402

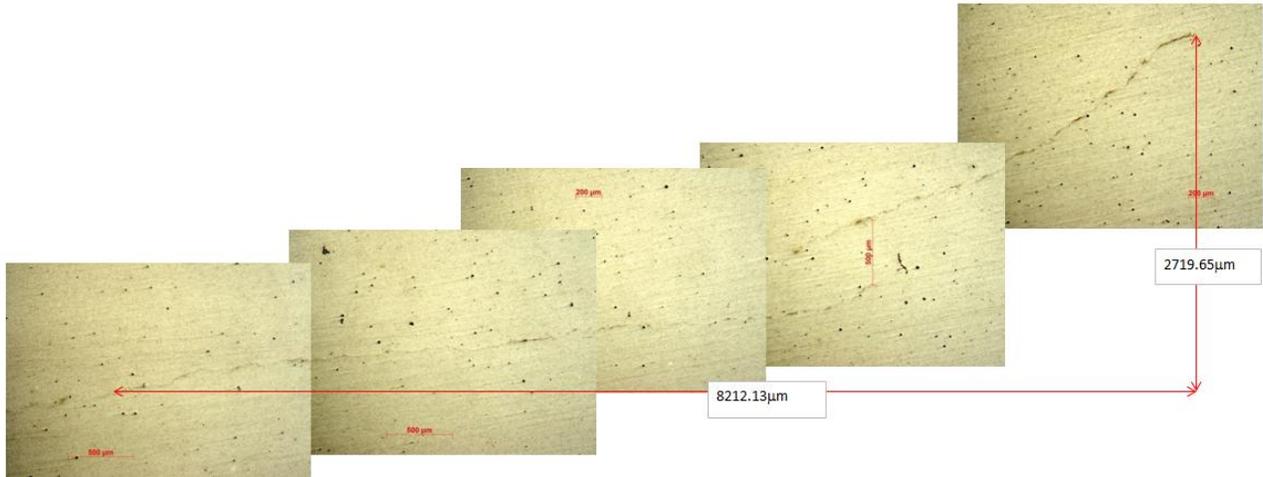


Fig. B39 Grieta 3 en sección 2402

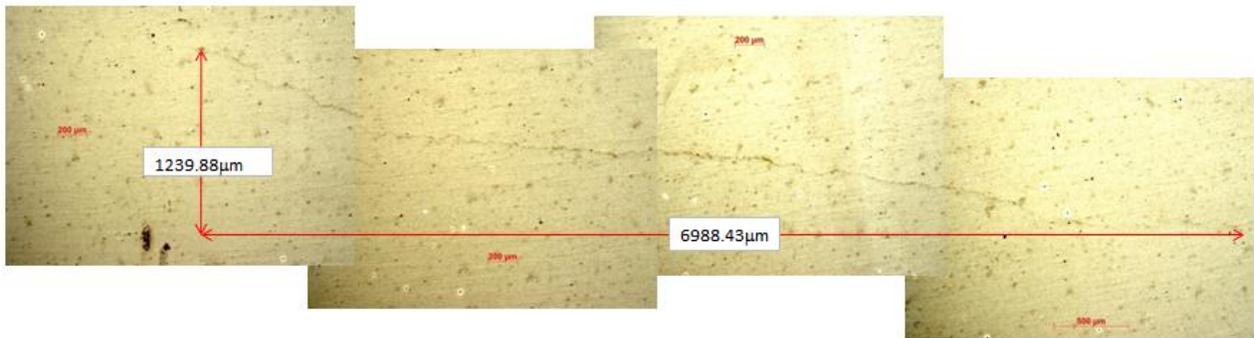


Fig. B40 Grieta en sección 2403

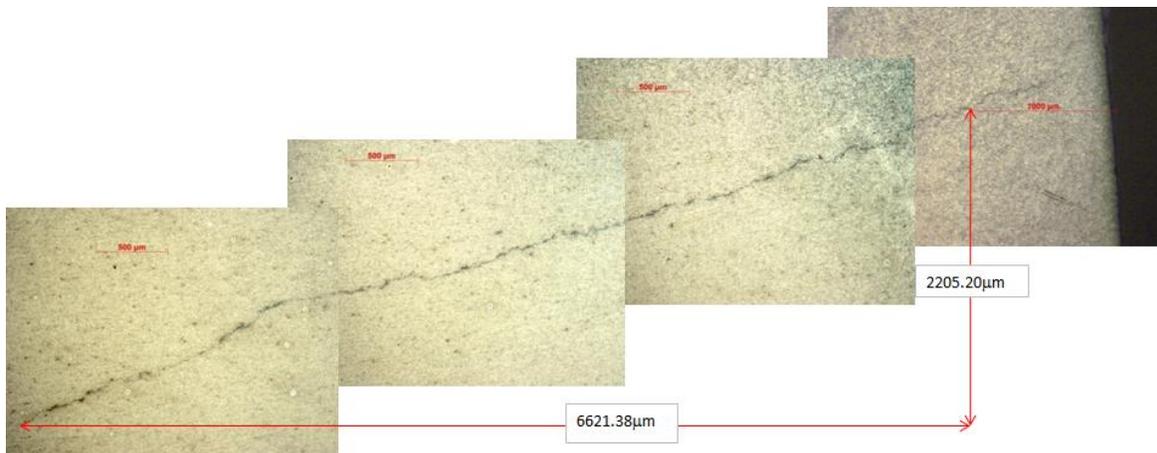


Fig. B41 Grieta 1 en sección 2404

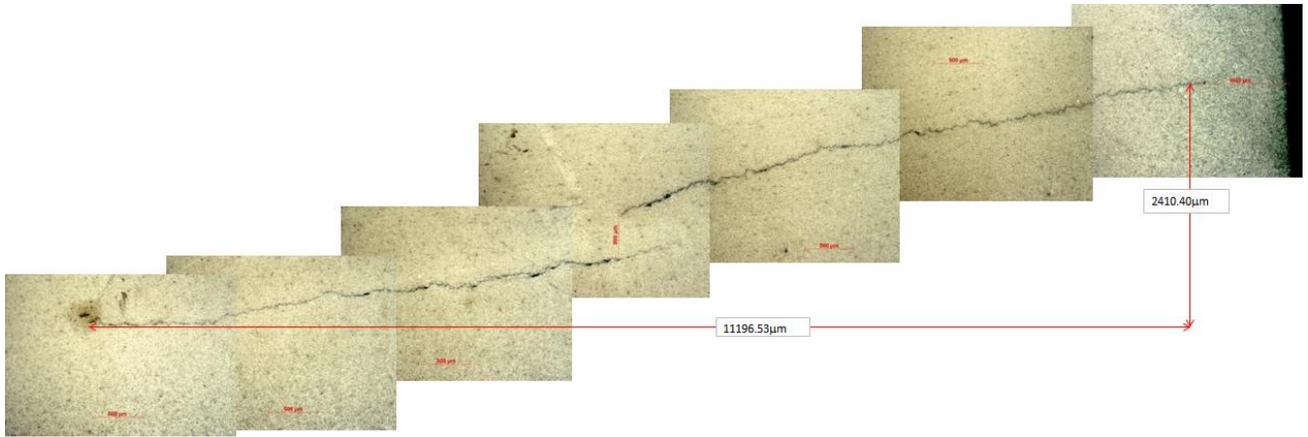


Fig. B42 Grieta 2 en sección 2404

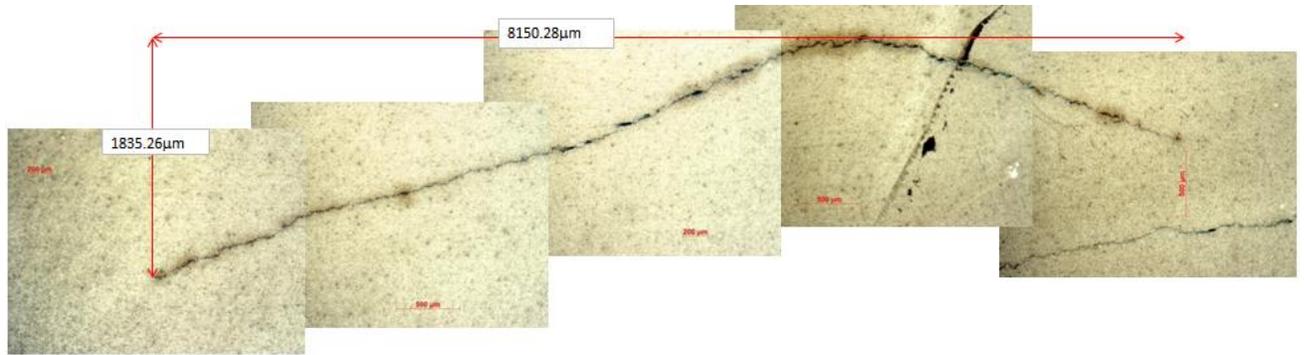


Fig. B43 Grieta 3 en sección 2404

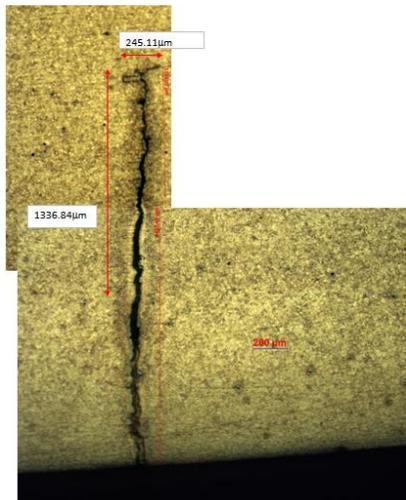


Fig. B44 Grieta 1 en sección 3101

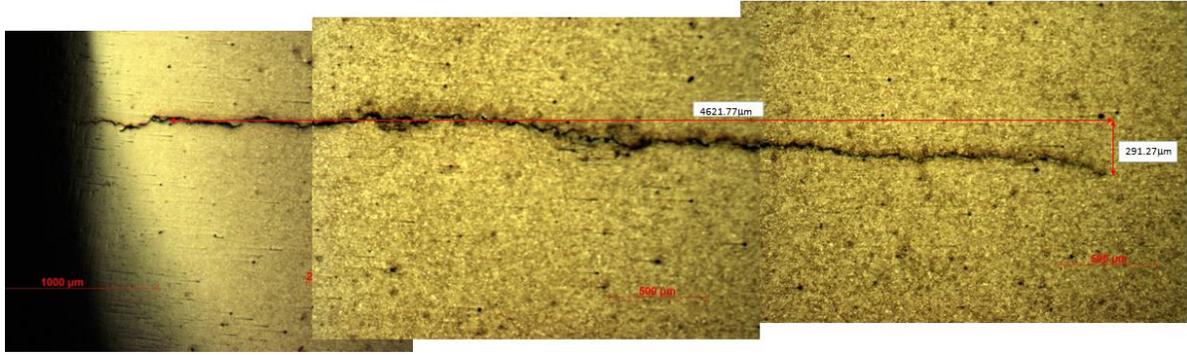


Fig. B45 Grieta 2 en sección 3101

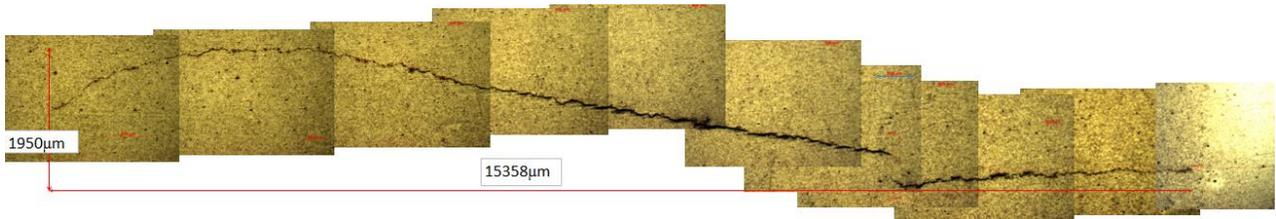


Fig. B46 Grieta 3 en sección 3101

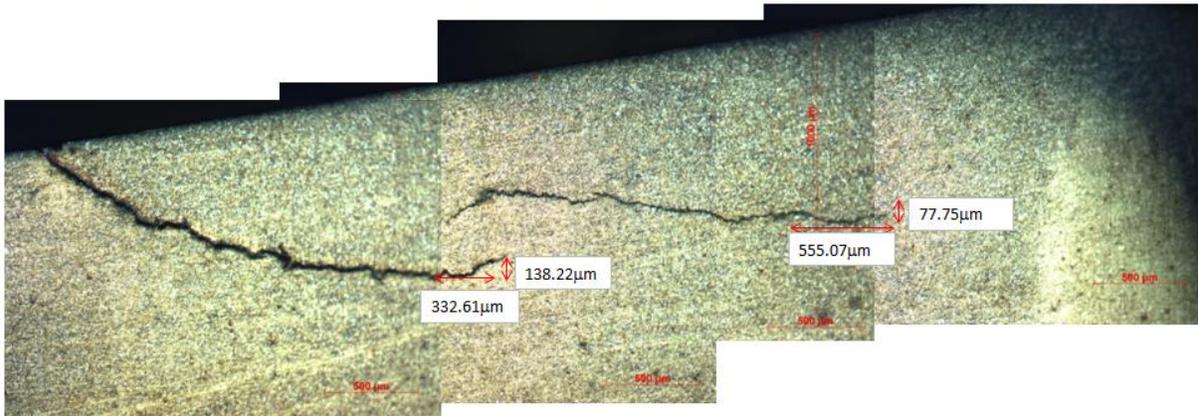


Fig. B47 Grieta 1 en sección 3102

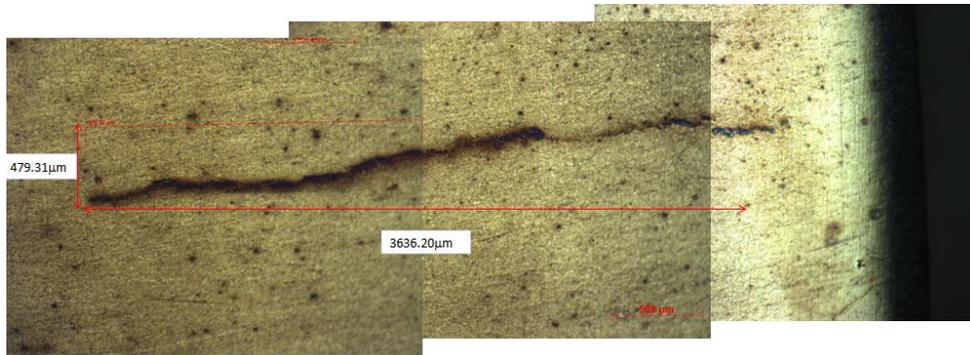


Fig. B48 Grieta 2 en sección 3102

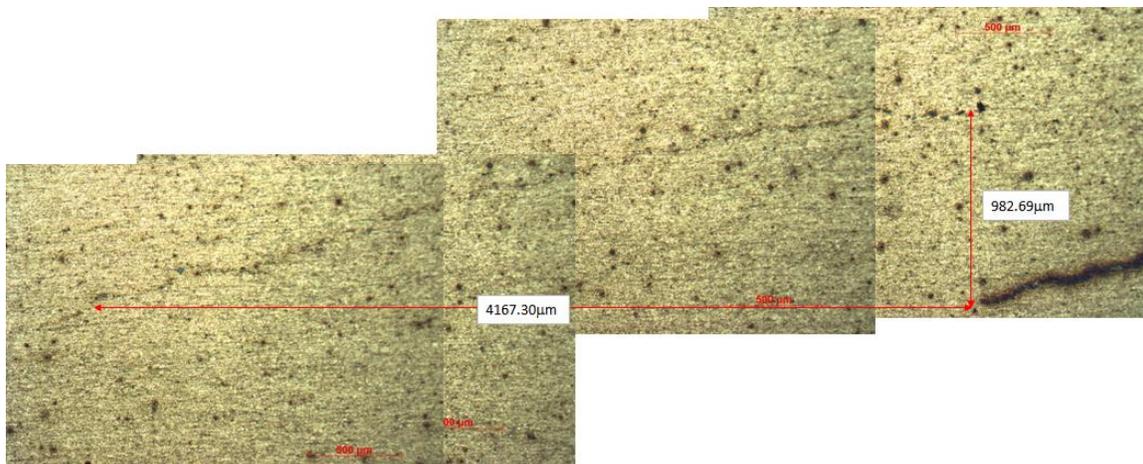


Fig. B49 Grieta 1 en sección 3103



Fig. B50 Grieta 2 en sección 3103

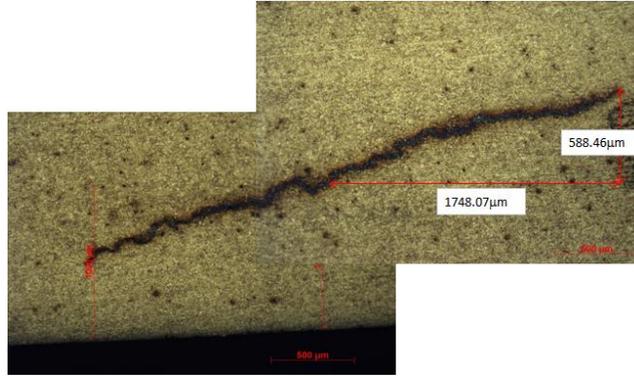


Fig. B51 Grieta 3 en sección 3103

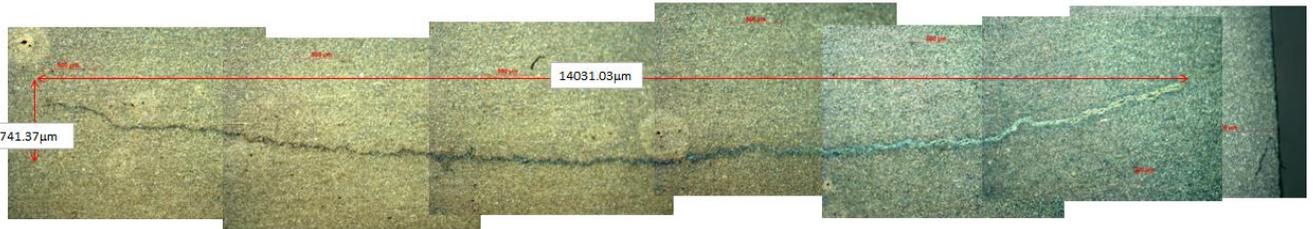


Fig. B52 Grieta en sección 3201

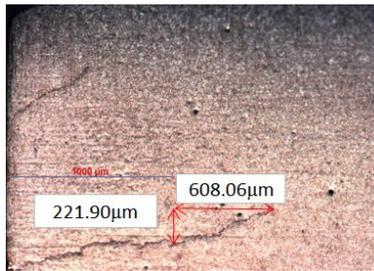


Fig. B53 Grieta 1 en sección 3202

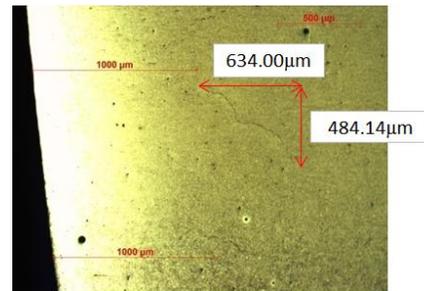


Fig. B54 Grieta 2 en sección 3202

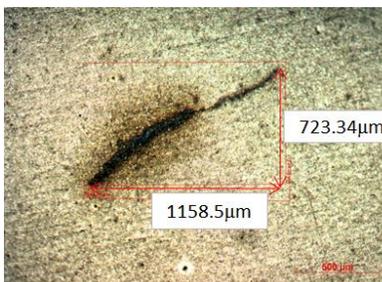


Fig. B55 Grieta 3 en sección 3202

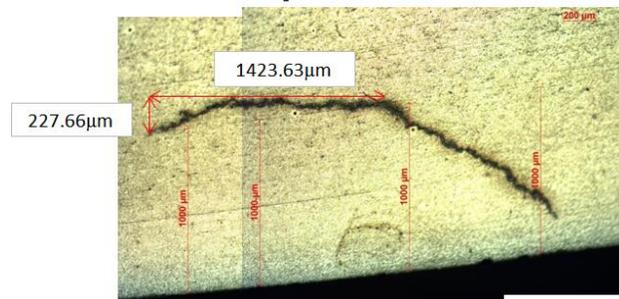


Fig. B56 Grieta 4 en sección 3202

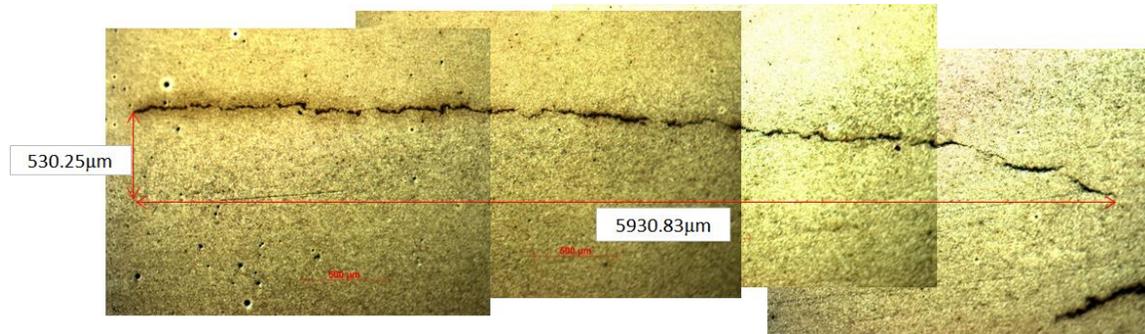


Fig.B56 Grieta 5 en sección 3202

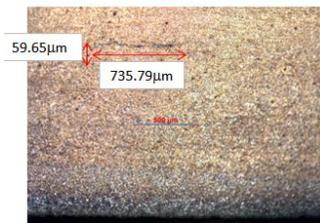


Fig. B57 Grieta 1 en sección 3203

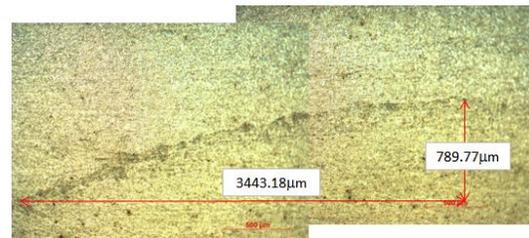


Fig. B58 Grieta 2 en sección 3203

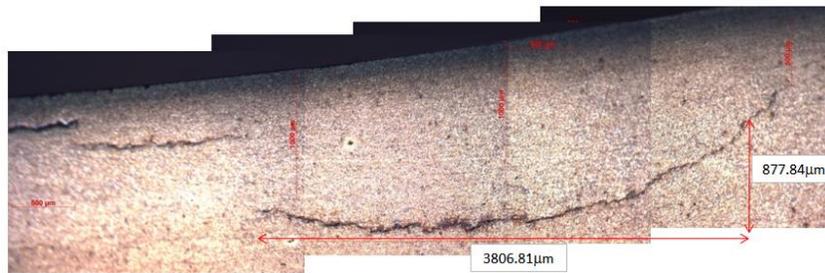


Fig. B59 Grieta 3 en sección 3203

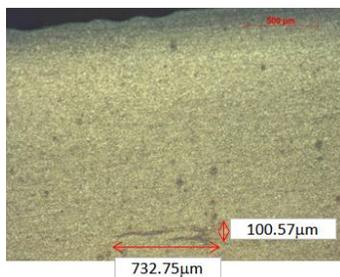


Fig. B60 Grieta 1 en sección 3204

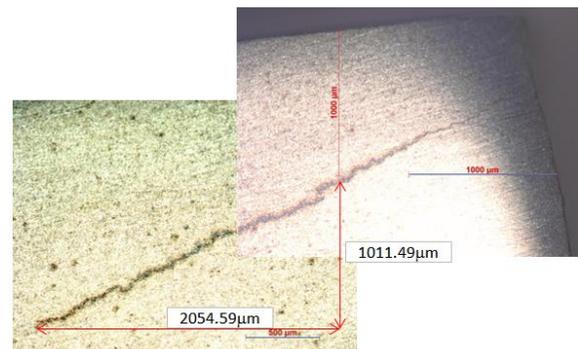


Fig. B61 Grieta 2 en sección 3204

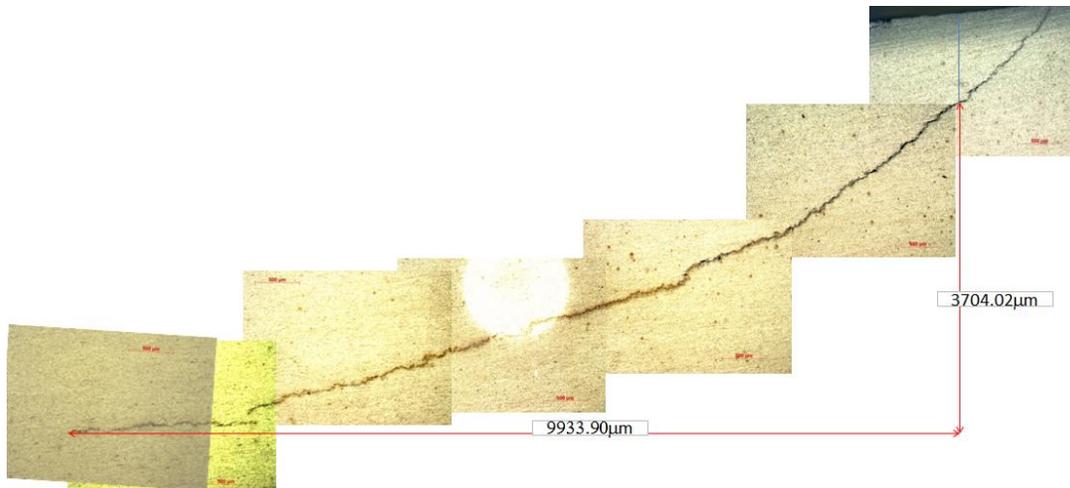


Fig. B62 Grieta 3 en sección 3204

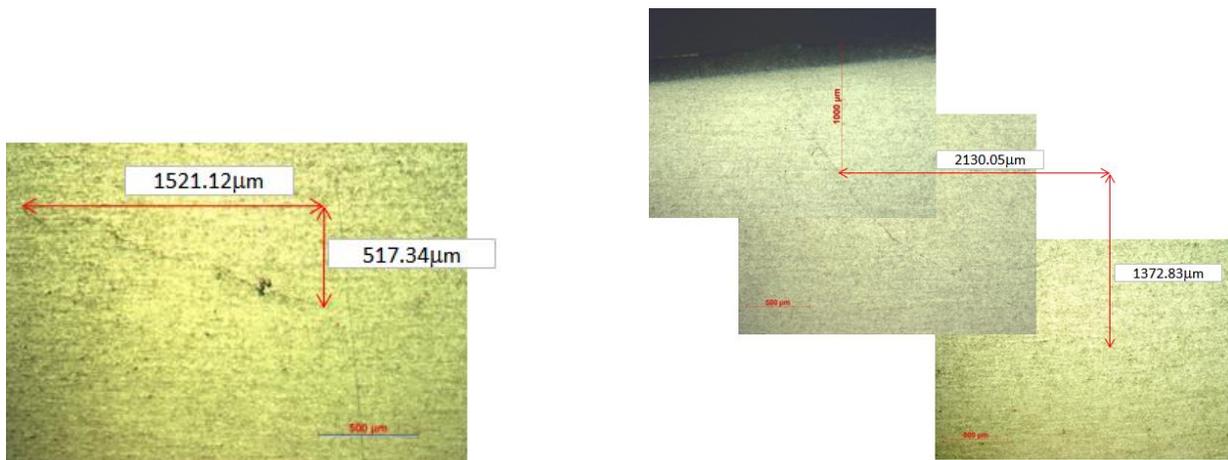


Fig. B63 Grieta 1 en sección 3301

Fig. B64 Grieta 2 en sección 3301

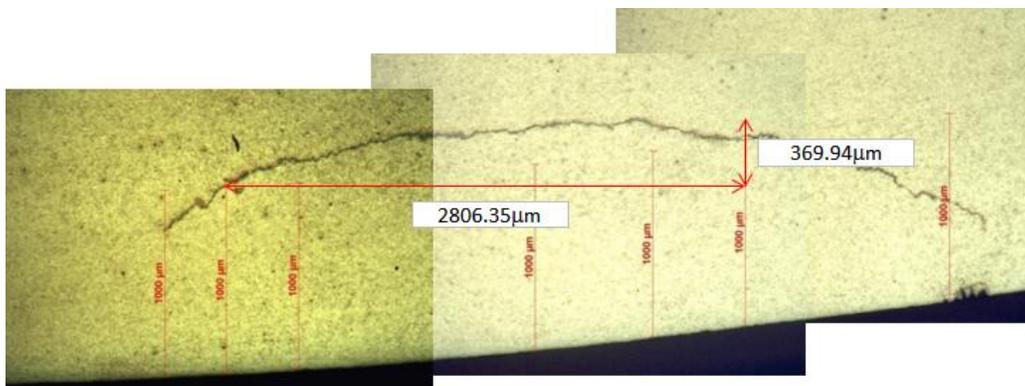


Fig. B65 Grieta 3 en sección 3301

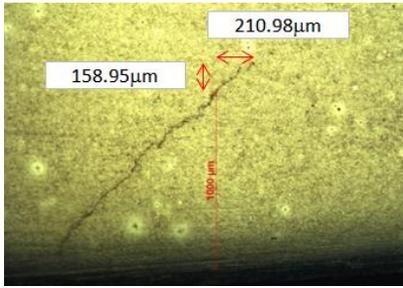


Fig. B66 Grieta 1 en sección 3302

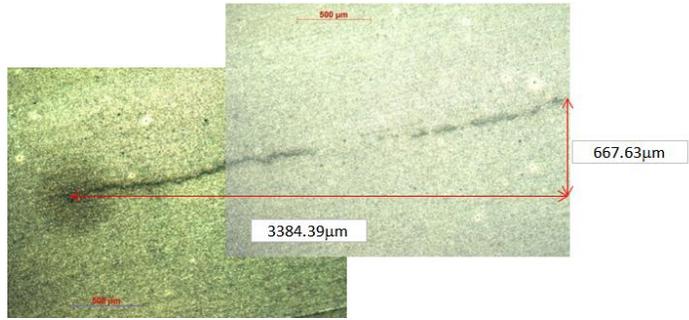


Fig. B67 Grieta 2 en sección 3302

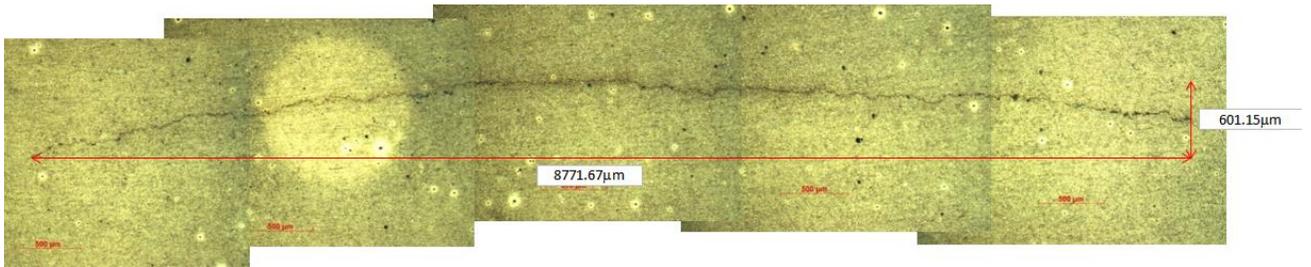


Fig. B68 Grieta 3 en sección 3302

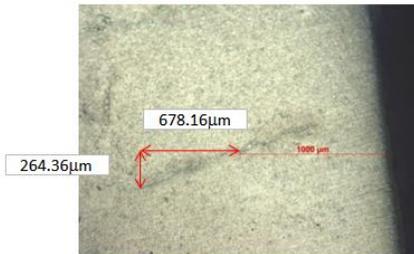


Fig. B69 Grieta 1 en sección 3303

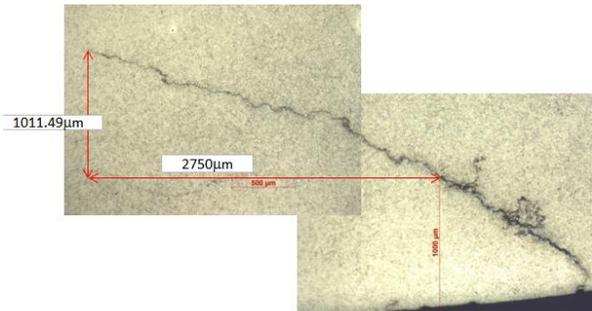


Fig. B70 Grieta 2 en sección 3303

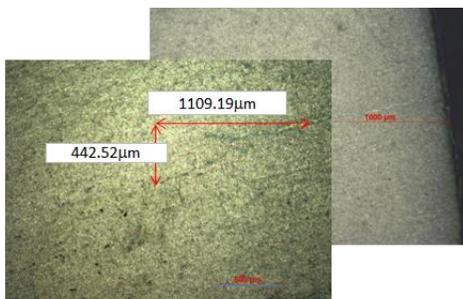


Fig. B71 Grieta 3 en sección 3303

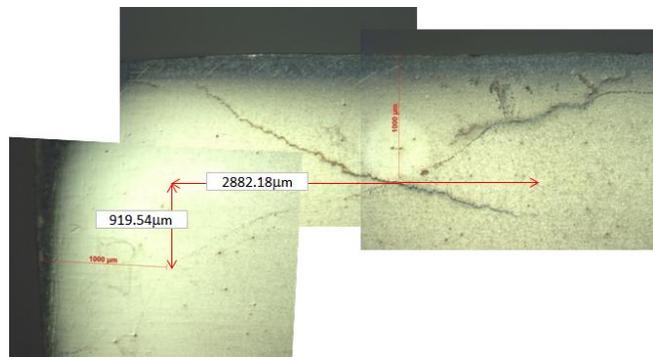


Fig. B72 Grieta 4 en sección 3303

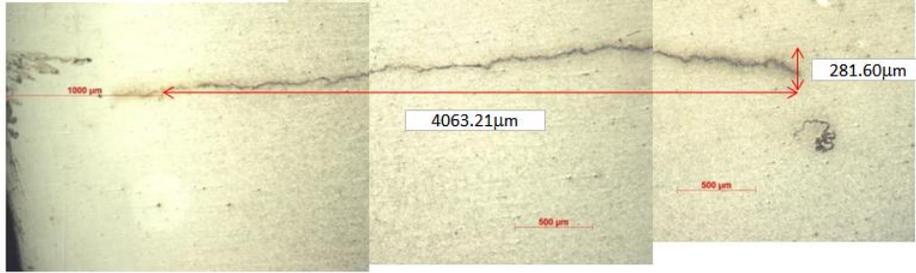


Fig. B73 Grieta 5 en sección 3303

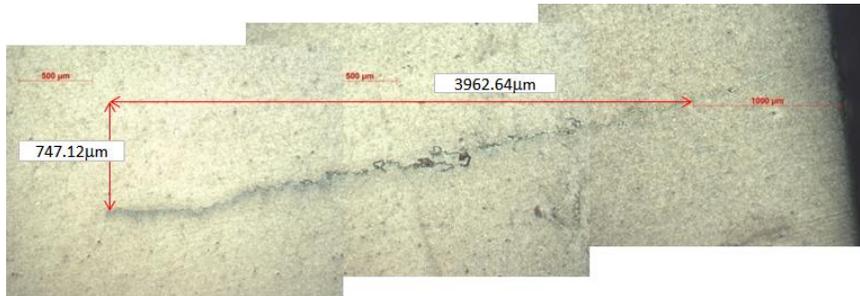


Fig. B74 Grieta 6 en sección 3303

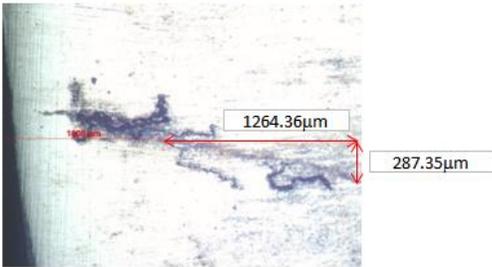


Fig. B75 Grieta 1 en sección 3304

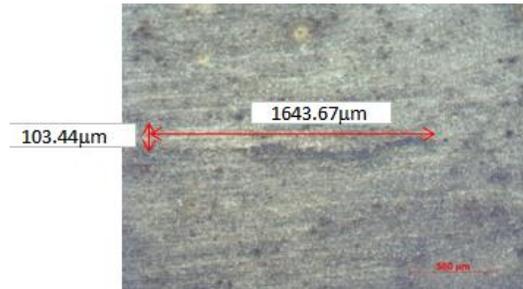


Fig. B76 Grieta 2 en sección 3304

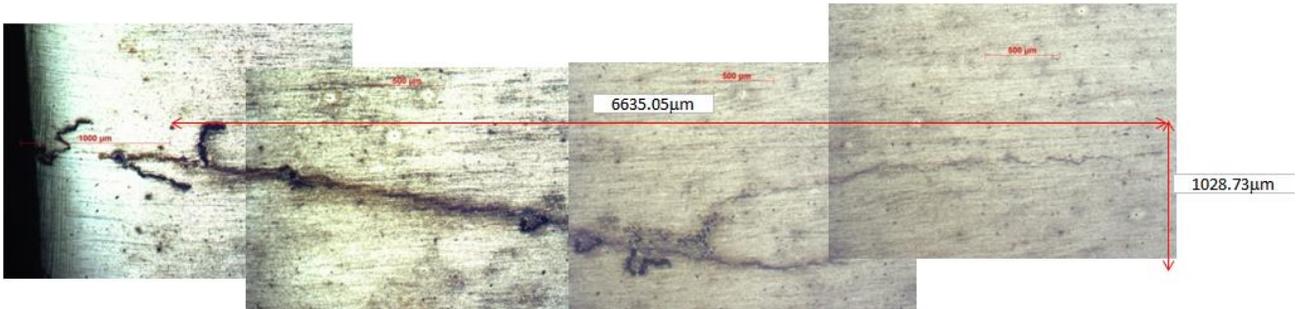


Fig. B77 Grieta 3 en sección 3304



Fig. B78 Grieta 4 en sección 3304

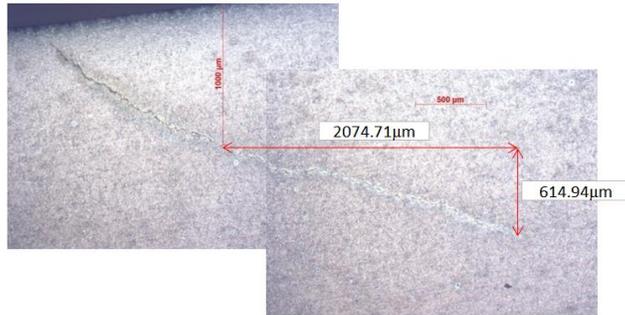


Fig. B79 Grieta 1 en sección 3401

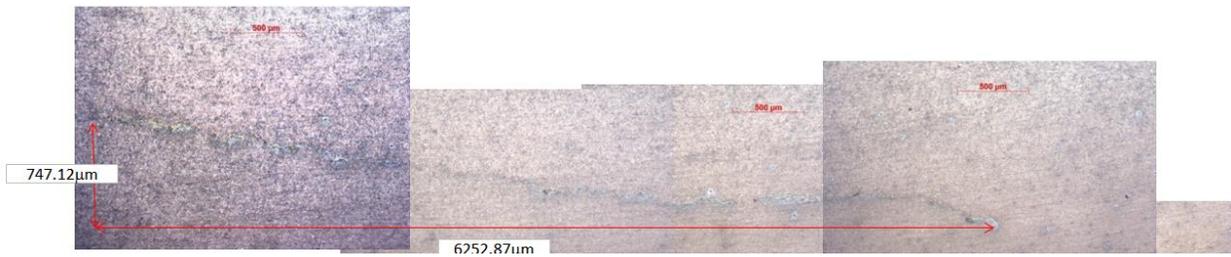


Fig. B80 Grieta 2 en sección 3401

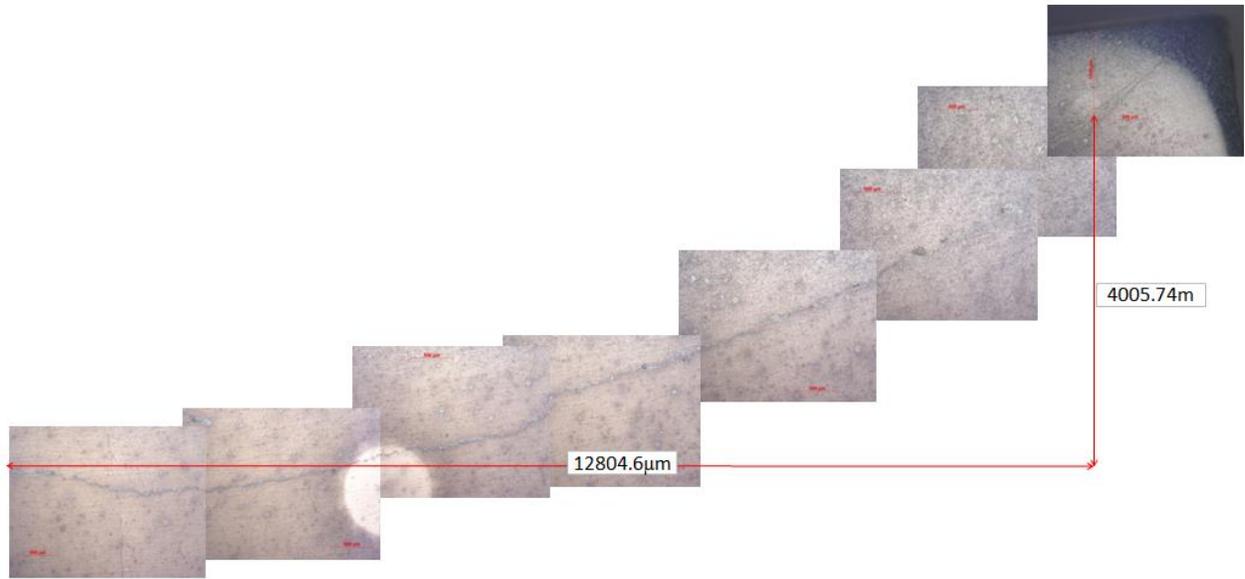


Fig. B81 Grieta 3 en sección 3401

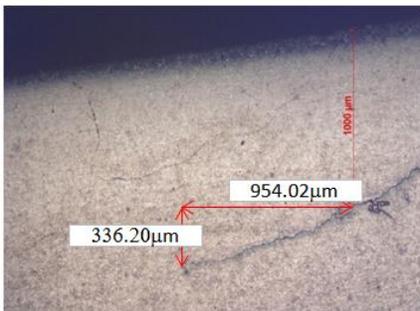


Fig. B82 Grieta 1 en sección 3402

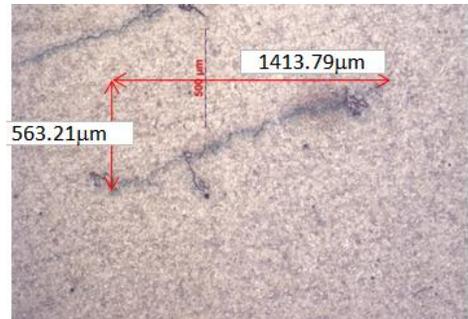


Fig. B83 Grieta 2 en sección 3402

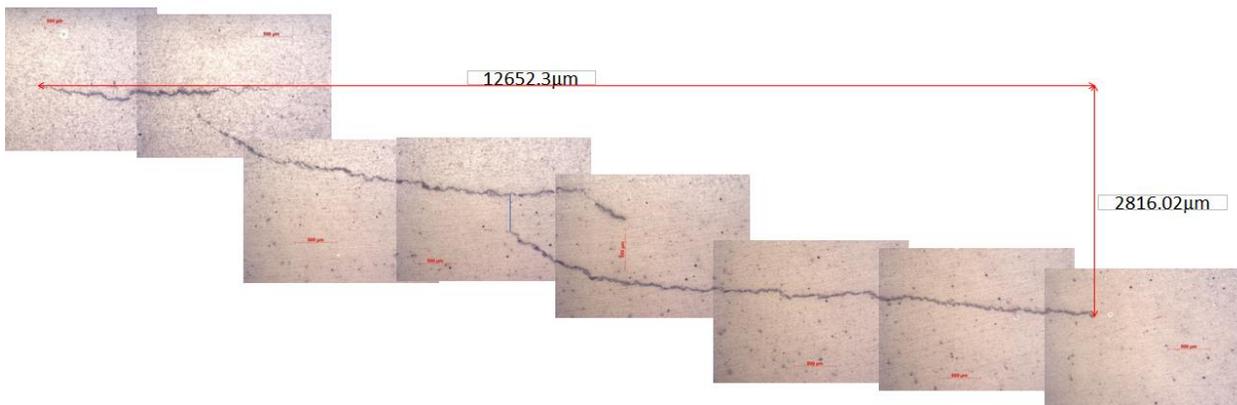


Fig. B84 Grieta 3 en sección 3402

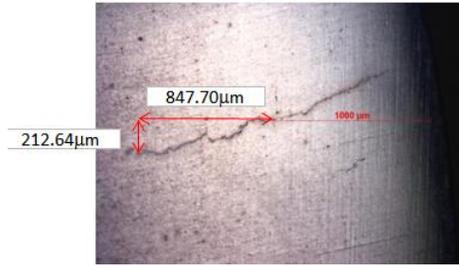


Fig. B85 Grieta 1 en sección 3403

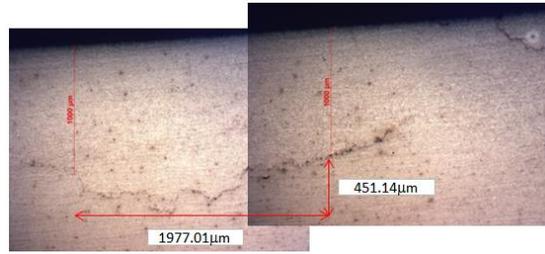


Fig. B86 Grieta 2 en sección 3403

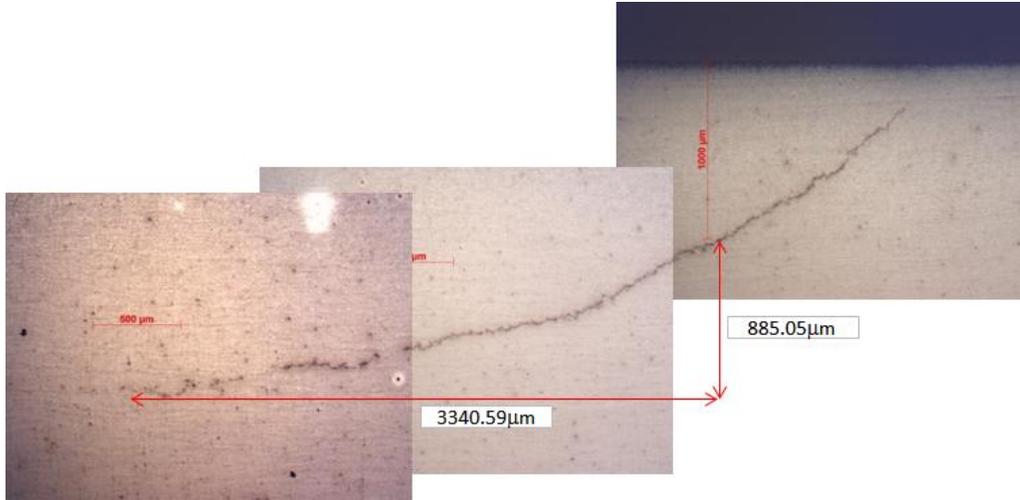


Fig. B87 Grieta 3 en sección 3403

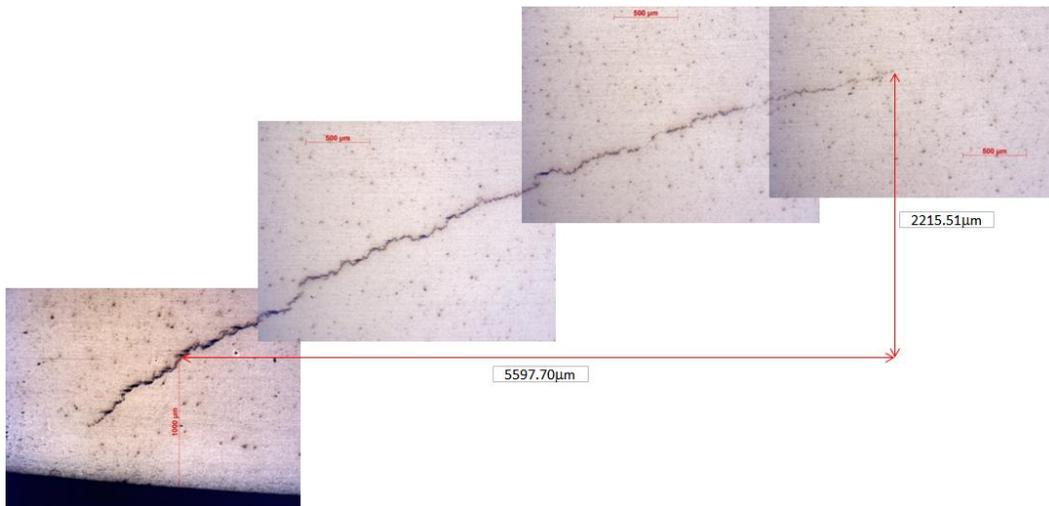


Fig. B88 Grieta 4 en sección 3403



Fig. B89 Grieta 1 en sección 3404

C. Anexo C Galería de Superficies de Fractura, Muestras de tracción

En este anexo se muestran las imágenes de todas las muestras que fueron sometidas a la prueba de tracción, tanto del acero T95 como del P110, donde se observa en las imágenes el momento final antes de la ruptura de la muestra una acercamiento de la elongación de la misma y un acercamiento a la fractura.

C.1.Acero T95



Fig. C1 Muestra T95 01

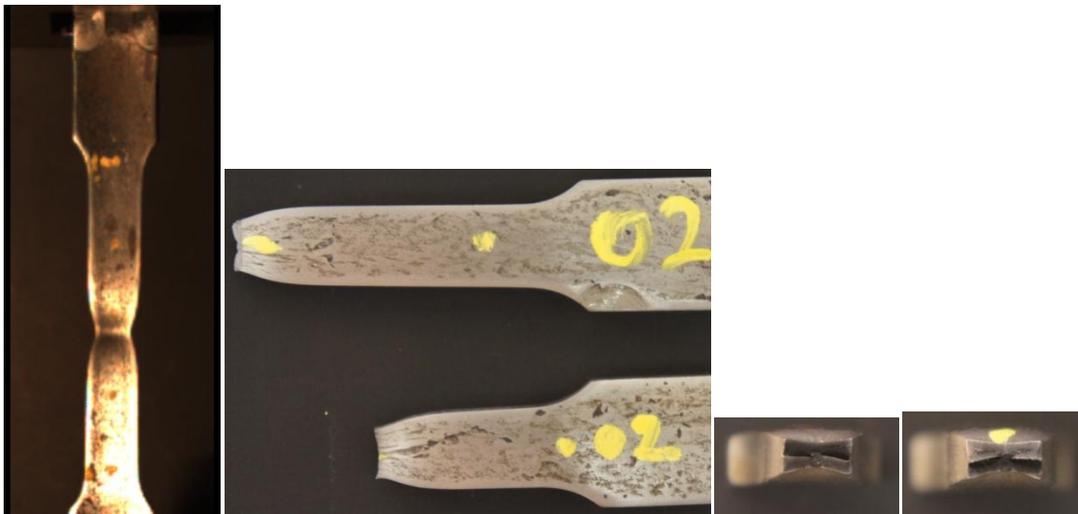


Fig. C2 Muestra T95 02

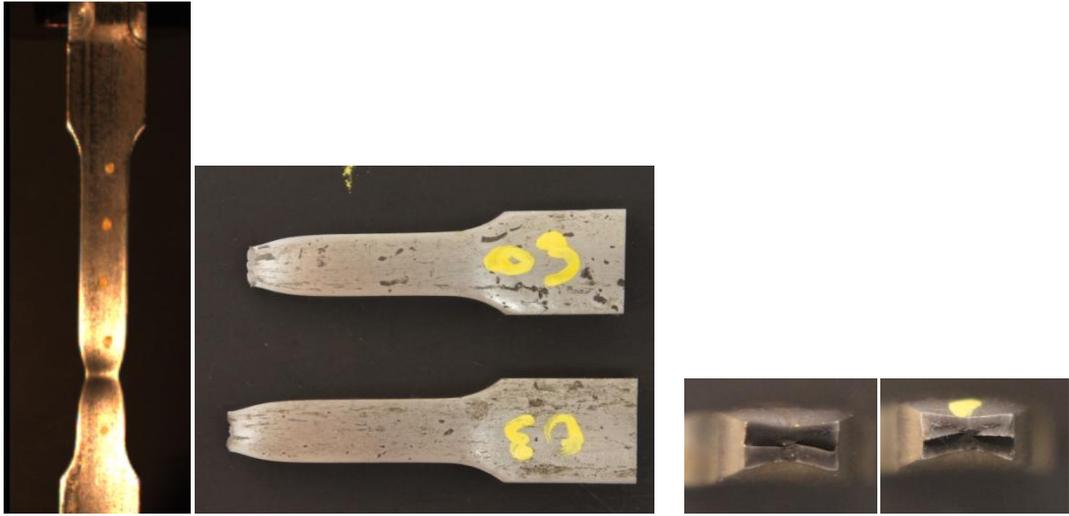


Fig. C3 Muestra T95 03

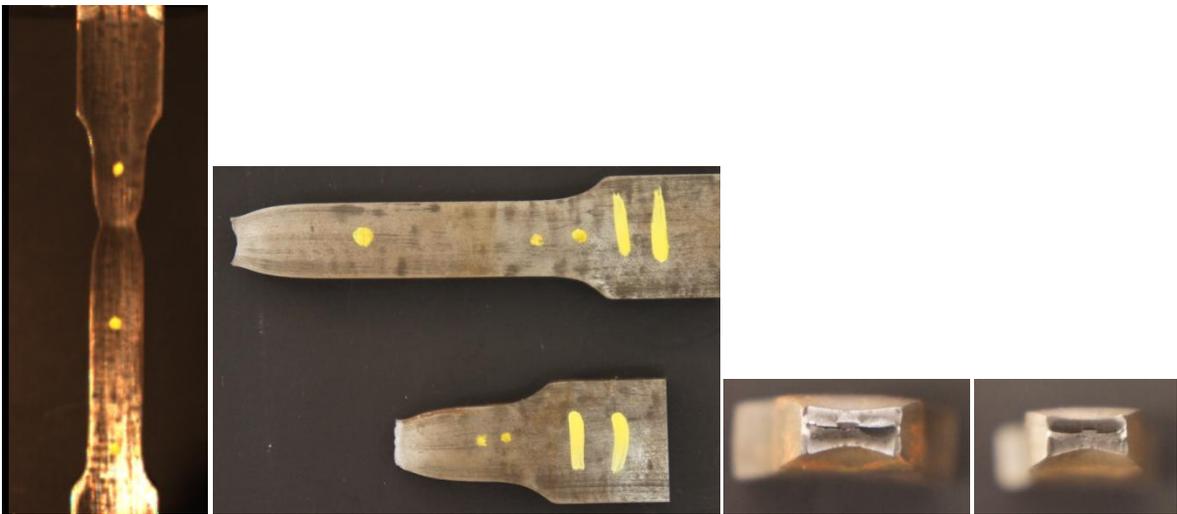


Fig. C4 Muestra T95 11



Fig. C5 Muestra T95 12



Fig. C6 Muestra T95 13



Fig. C7 Muestra 0 T95 14

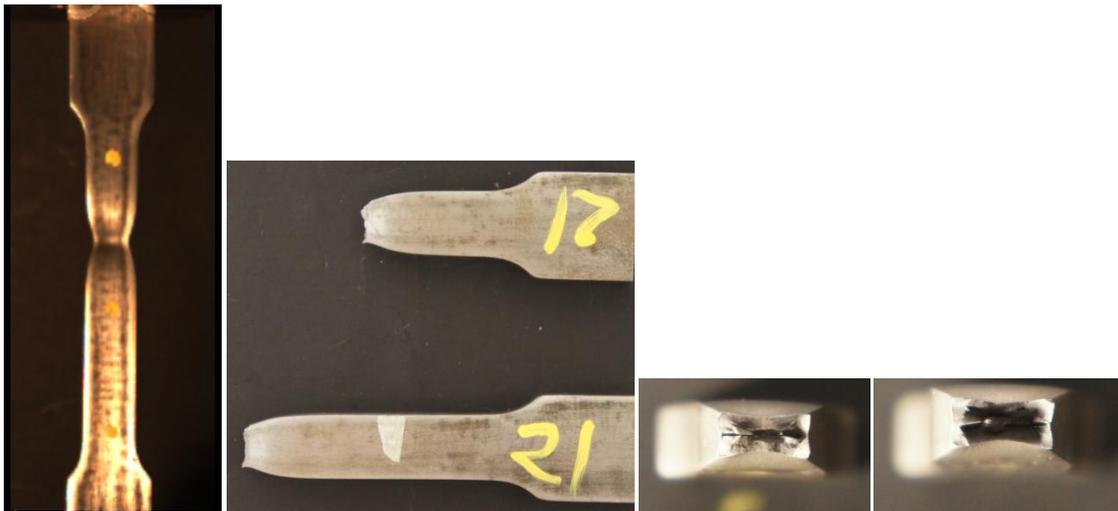


Fig. C8 Muestra T95 21



Fig. C9 Muestra T95 22



Fig. C10 Muestra T95 23



Fig. C11 Muestra T95 24



Fig. C12 Muestra T95 31



Fig. C13 Muestra T95 32



Fig. C14 Muestra T95 33



Fig. C15 Muestra T95 34

C.2.Acero P110

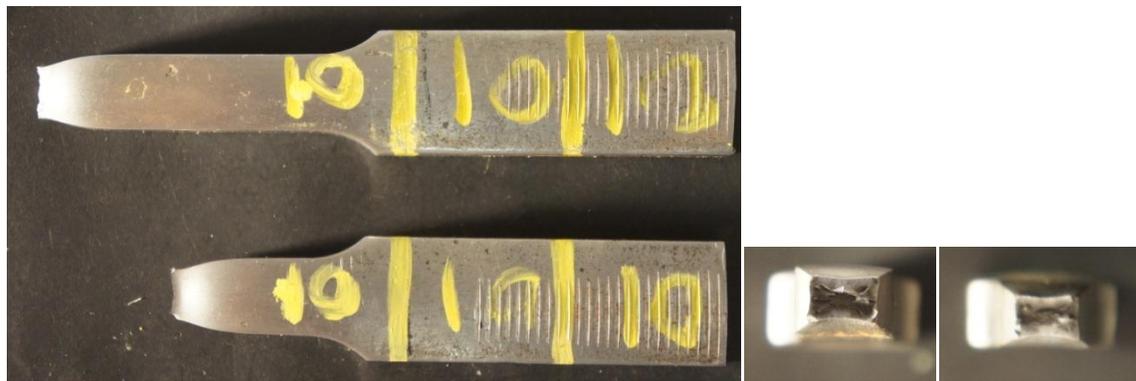


Fig. C16 Muestra P110 01

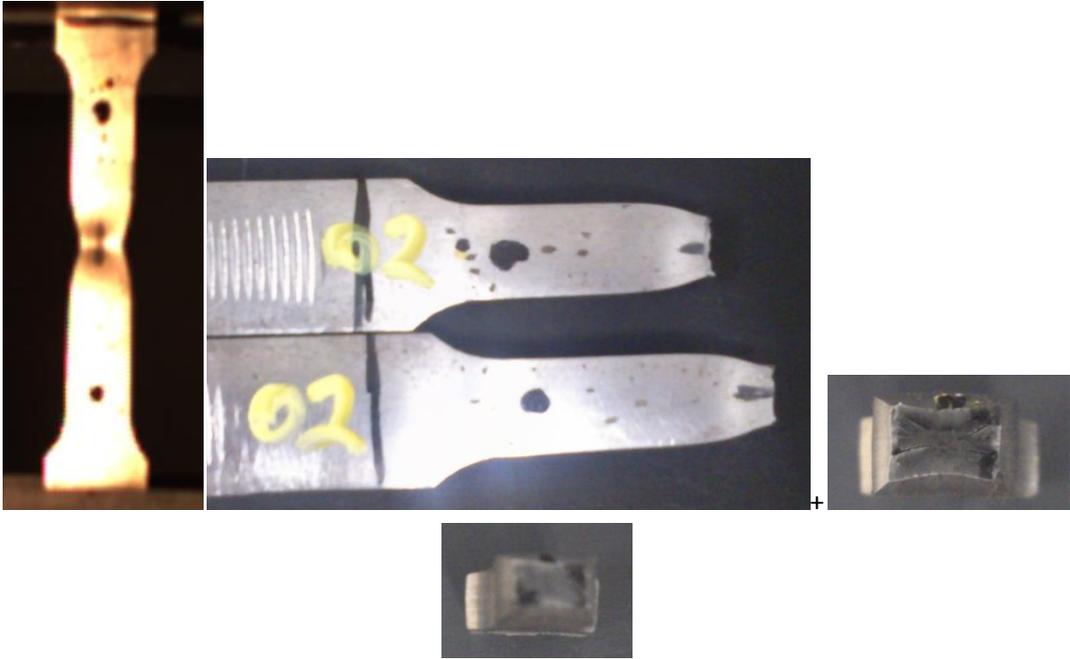


Fig. C17 Muestra P110 02



Fig. C18 Muestra P110 03

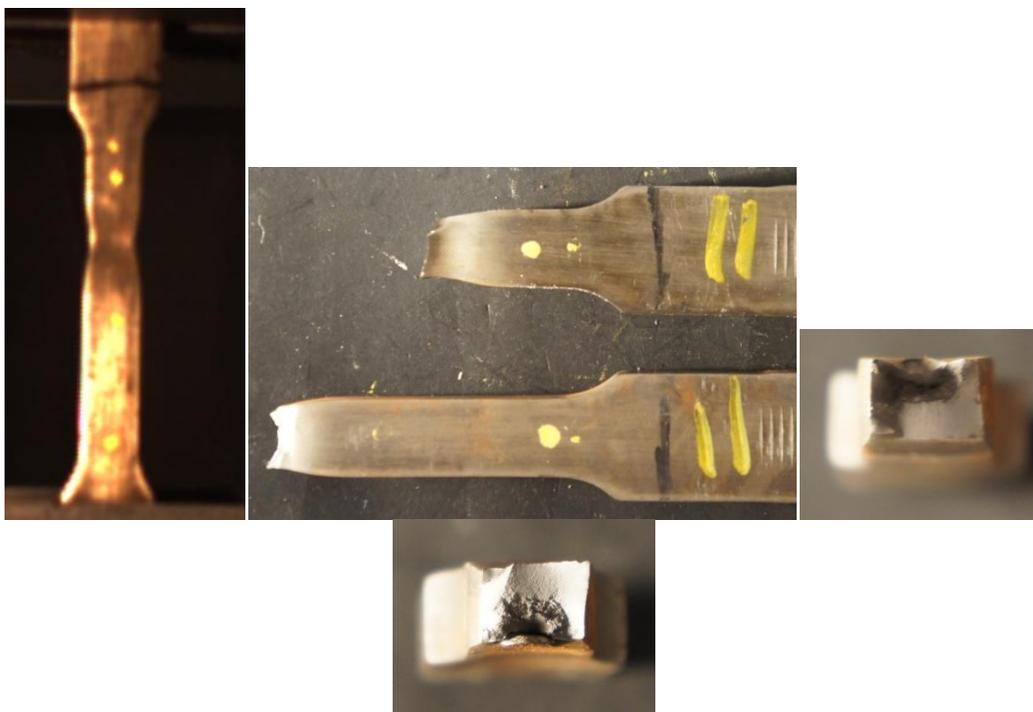


Fig. C19 Muestra P110 11

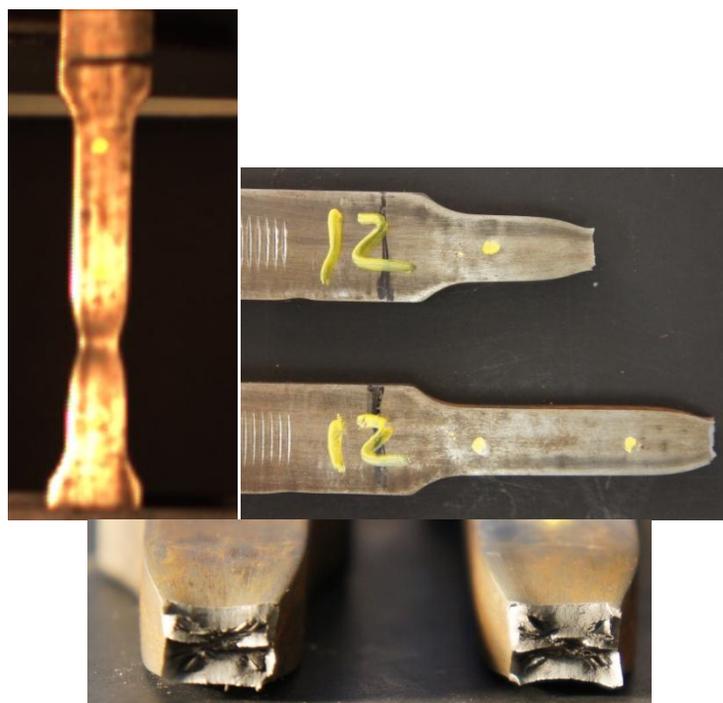


Fig. C20 Muestra P110 12

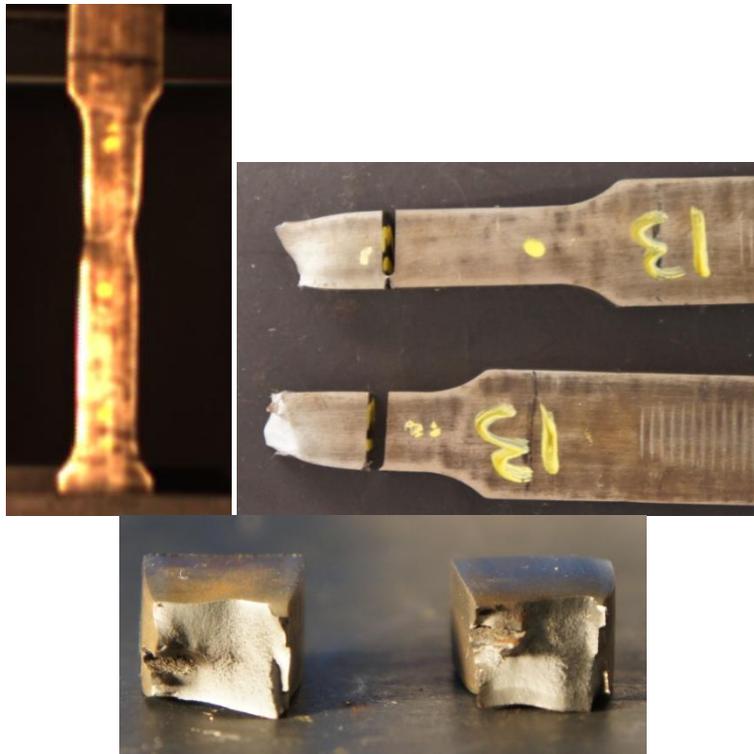


Fig. C21 Muestra P110 13



Fig. C22 Muestra P110 14

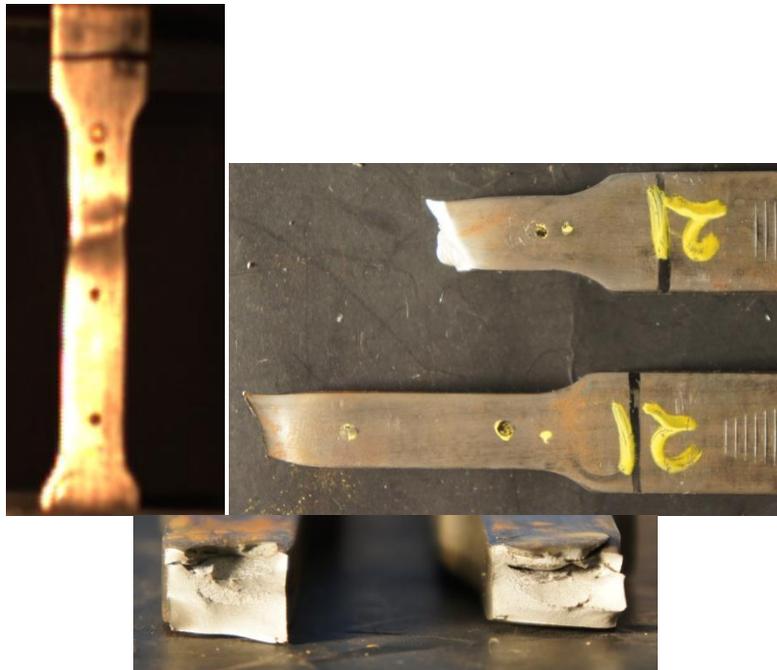


Fig. C23 Muestra P110 21

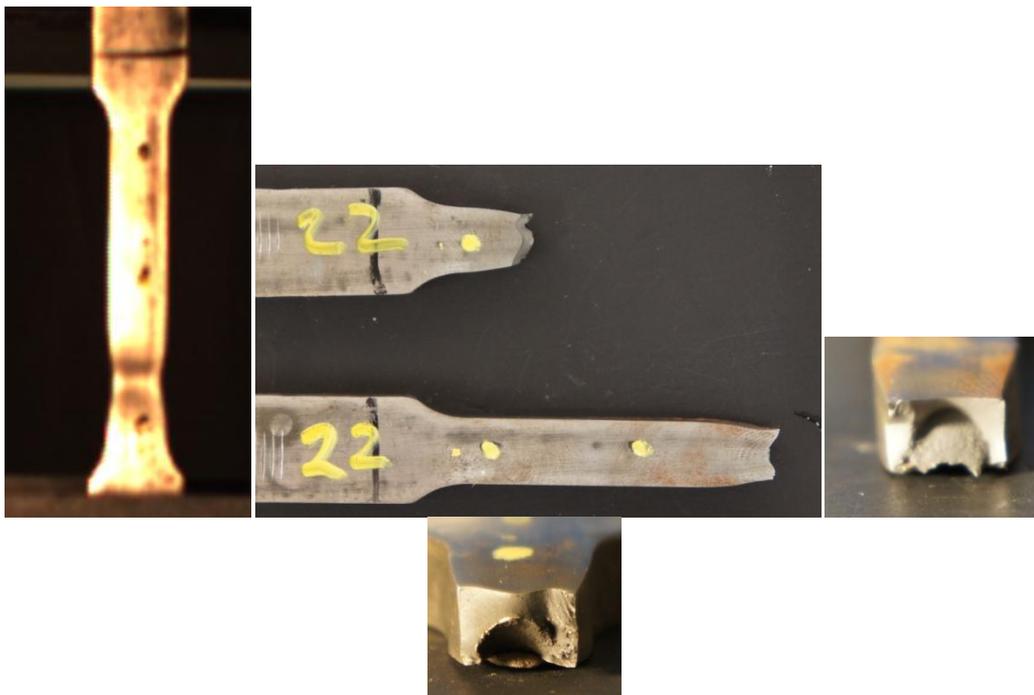


Fig. C24 Muestra P110 22



Fig. C25 Muestra P110 23



Fig. C26 Muestra P110 24



Fig. C27 Muestra P110 31



Fig. C28 Muestra P110 32



Fig. C29 Muestra P110 33

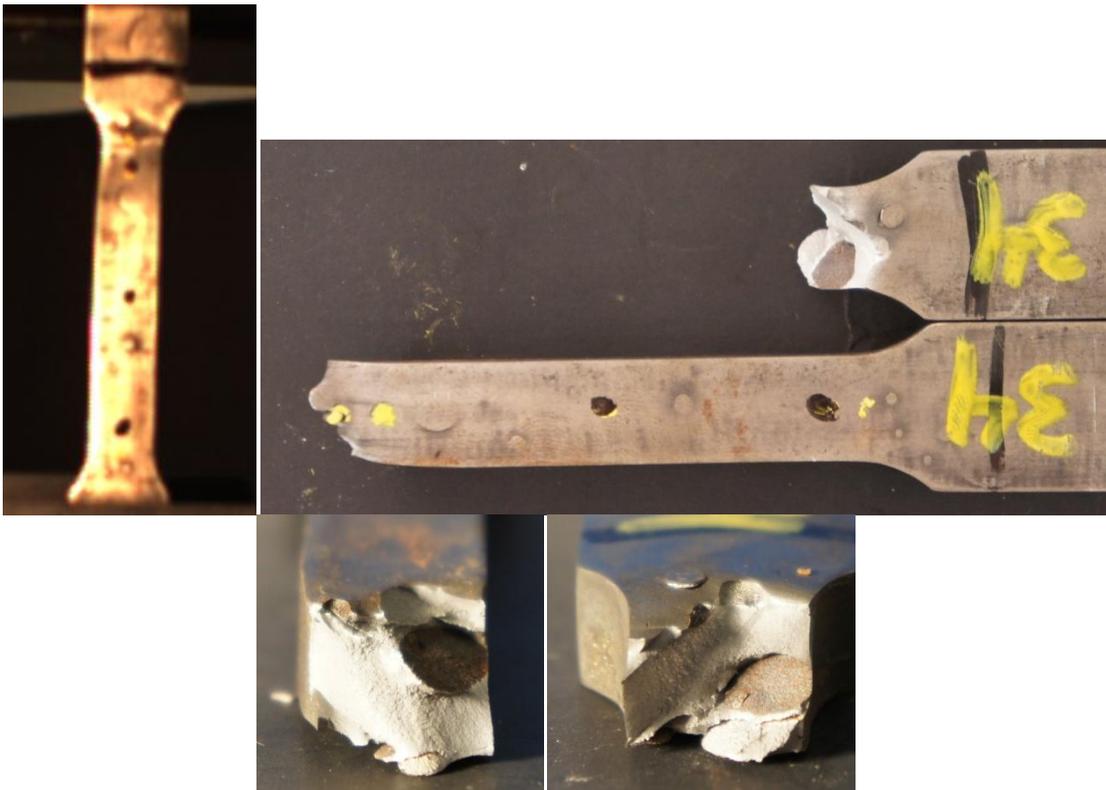


Fig. C30 Muestra P110 34