



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – METALURGÍA

**EVALUACIÓN DEL AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR CORROSIÓN EN CORDONES DE
SOLDADURA DE ACERO API X-65**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
CONSTANTINO NATIVIDAD MURILLO

TUTOR PRINCIPAL
**DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS, DIRECTOR DEL CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA**

MÉXICO, D. F. JUNIO DEL 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: (Dr. González Rivera Carlos)

Secretario: (Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabián)

Vocal: (Dr. Balmori Ramírez Heberto)

1^{er.} Suplente: (Dr. González Rodríguez José Gonzalo)

2^{d o.} Suplente: (Dr. Reyes Gasga José)

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: FACULTAD DE QUIMICA.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Ramiro Pérez Campos

FIRMA

CONTENIDO

	PAGINA
Agradecimientos	1
Contenido.....	2
Lista de tablas.....	3
Lista de figuras.....	4
Resumen.....	5
Abstract.....	6

CAPITULO 1

1. Introducción.....	11
1.1 Objetivos.....	13
1.2 Metodología	13
1.3 Resultados	14
1.4 Contribuciones	15

CAPITULO 2

2 Antecedentes	16
2.1 Metales y aleaciones usados en ductos.....	16
2.2 Aceros microaleados.....	17
2.3 Inclusiones.....	20
2.4 Mecanismos de fractura en metales	21
2.4.1 Fractura dúctil	21
2.4.2 Crecimiento de grietas dúctiles.....	22
2.4.3 Fractura por clivage	24
2.4.4 Fractura Intergranular.....	25
2.5 Agrietamiento asistido por el medio-ambiente (AAMA).....	25
2.6 Gas amargo.....	26
2.7 Mecanismos de corrosión por H ₂ S.....	28
2.8 Daño por hidrógeno.....	29

	PAGINA
2.8.1	La fragilización por hidrógeno..... 29
2.8.2	Corrosión bajo esfuerzo asistido por H ₂ S (Sulphide Stress Corrosion Craking)..... 30
2.9	Soldadura por fusión..... 33
2.10	Aspectos generales de la soldadura..... 35
2.10.1	Zona afectada por el calor (ZAC)..... 37
2.10.2	Propiedades del metal de soldadura..... 38
2.10.3	Esfuerzos en las uniones soldadas..... 40
2.10.4	Tubería con soldadura longitudinal utilizando el proceso de arco sumergido (SAW).. 41
2.10.5	Tubería con soldadura circunferencial..... 42
2.11	Fallas típicas reportadas en ductos de la industria del petróleo..... 44
2.12	Agrietamiento por hidrógeno de la unión soldada..... 46
2.13	Resistencia a la corrosión bajo esfuerzo asistido por H ₂ S en la unión soldada..... 49
2.14	Corrosión por CO ₂ 49
2.15	Métodos de prueba SSC..... 51
2.16	Justificación..... 52

CAPITULO 3

3.	Procedimiento experimental 54
3.1	Material utilizado..... 54
3.2	Caracterización microestructural de los cordones de soldadura..... 57
3.3	Pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT)..... 58
3.4	Evaluación de la corrosión por pruebas electroquímicas..... 63
3.4.1	Curvas de polarización..... 63
3.4.2	Evaluación de la permeabilidad de hidrógeno..... 65
3.4.2.1	Recubrimiento de las probetas..... 66
3.4.2.2	Medición de la permeabilidad de hidrógeno..... 67

CAPITULO 4

PAGINA

4.1	Resultados y discusión	71
4.1.1	Caracterización de la soldadura del proceso de arco sumergido.....	71
4.1.2	Microestructura.....	71
4.1.3	Ensayos de tensión.....	72
4.1.4	Análisis de la fractura.....	74
4.2	Comparación de la microestructura obtenida de los tres procesos de soldadura.....	75
4.3	Microdureza de los tres procesos de soldadura.....	78
4.4	Ensayos de tensión a velocidades de deformación lenta (SSRT).....	79
4.5	Análisis metalográfico de la fractura de los ensayos (SSRT).....	80
4.6	Análisis de la fractura de los ensayos SSRT utilizando Microscopia de Barrido.....	82
4.7	Curvas de polarización.....	87
4.8	Curvas de permeabilidad de hidrógeno.....	90

CAPITULO 5

5.1	Conclusiones	96
5.2	Contribución original al conocimiento	98

CAPITULO 6

6.1	Referencias.....	99
-----	------------------	----

LISTA DE TABLAS

PAGINA

CAPITULO 2

Tabla 2.1.	Especificaciones API para tubería utilizada en la industria del Petróleo.....	17
Tabla 2.2.	Resumen del análisis de fallas de 1986 a 1996.....	33
Tabla 2.3.	Agrietamiento bajo esfuerzo y corrosión (SCC) en aceros.....	45

CAPITULO 3

Tabla 3.1.	Composición química del acero.....	55
Tabla 3.2.	Parámetros de soldadura para el proceso AEI.....	56
Tabla 3.3.	Parámetros de soldadura para el proceso MIG.....	57

CAPITULO 4

Tabla 4.1	Propiedades Mecánicas obtenidas del ensayo de tensión.....	73
Tabla 4.2	Valores de I_{sc} de los tres procesos de unión.....	80
Tabla 4.3	Parámetros de E_{corr} e I_{corr} obtenidos de las curvas de polarización a tres diferentes temperaturas para los tres procesos de soldadura.....	89
Tabla 4.4	Parámetros de D_{eff} (cm^2/seg)	94
Tabla 4.5	Parámetros de C_o ($mol H/cm^3$)	94

LISTA DE FIGURAS

PAGINA

CAPITULO 2

Figura 2.1.	Nucleación, Crecimiento y Coalescencia de Microporos.....	22
Figura 2.2	Mecanismo de crecimiento de una grieta dúctil.....	23
Figura 2.3	Plano de crecimiento de grieta dúctil.....	23
Figura 2.4	Fractura transgranular.....	24
Figura 2.5	Fractura intergranular.....	25
Figura 2.6	Esquema del arco eléctrico en soldadura por fusión.....	34
Figura 2.7	Sección transversal de cordones de soldadura en los que se aprecian inclusiones de escoria.....	35
Figura 2.8.	Secciones transversales del cordón; a).- Con inclusiones de escoria y b) .-Sin inclusiones de escoria.....	36
Figura 2.9.	Diagrama de la zona afectada térmicamente.....	37
Figura 2.10	a).- Forma de la difusión del hidrógeno hacia la zona influencia térmica y b).- Concentración del hidrógeno molecular en diferentes zonas de la estructura provocando el agrietamiento de la unión.....	47

CAPITULO 3

Figura 3.1.	Fotografía de la técnica de arco eléctrico indirecto (AEI).....	55
Figura 3.2.	Representación esquemática de la técnica de arco eléctrico indirecto.....	56
Figura 3.3.	Representación esquemática de los cordones de soldadura, A) Soldadura utilizando el SAW, B) Soldadura utilizando el proceso de AEI y MIG.....	58
Figura 3.4.	Dimensiones de las probetas utilizadas en las pruebas SSRT.....	61
Figura 3.5.	Representación esquemática del arreglo experimental empleado para realizar las pruebas SSRT en solución NACE saturada con H ₂ S.....	62
Figura 3.6	Curvas ilustrativas de las evaluaciones electroquímicas de polarización.....	64
Figura 3.7.	Arreglo de celda electroquímica de tres electrodos.....	65
Figura 3.8.	Sección transversal de la membrana metálica recubierta.....	66
Figura 3.9.	Arreglo experimental de la doble celda para la medición de permeabilidad de hidrógeno.....	67

CAPITULO 4

PAGINA

Figura 4.1	Microestructura de las diferentes zonas del proceso de soldadura de arco sumergido de dos pasadas.....	72
Figura 4.2	Curva esfuerzo-deformación del Acero API X-65.....	73
Figura 4.3	Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo de tensión para el proceso SAW y su EDS.....	74
Figura 4.4	Tipos de inclusiones observadas por MEB en el metal base y el cordón de soldadura para el proceso SAW y su EDS.....	75
Figura 4.5	Macrografía de la sección transversal del cordón de soldadura obtenido con el proceso AEI (4.1a) y su micrografía (4.1b). Macrografía de la sección transversal del cordón de soldadura obtenido con el proceso MIG (4.1c) y su micrografía (4.1d). Macrografía del cordón de soldadura obtenido con el proceso SAW (4.1e) y su micrografía (4.1f).....	77
Figura 4.6	Perfiles de dureza obtenidos de los cordones de soldadura para los tres procesos de unión AEI, MIG y SAW.....	79
Figura 4.7	Micrografías de la zona de fractura del proceso de arco sumergido.....	81
Figura 4.8	Micrografías de la zona de fractura del proceso de arco eléctrico indirecto en solución NACE saturada con H ₂ S a temperatura ambiente.....	81
Figura 4.9	Micrografías de la zona de fractura del proceso de arco protegido con gas en solución NACE saturada con H ₂ S a temperatura ambiente.....	82
Figura 4.10	Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo SSRT en un medio inerte obtenidas por el proceso de arco eléctrico indirecto y su respectivo análisis por EDS.....	83
Figura 4.11	Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo SSRT en solución NACE saturada con H ₂ S a 25°C obtenidas por el proceso de arco eléctrico indirecto.....	84
Figura 4.12	Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo SSRT en solución NACE saturada con H ₂ S a 25°C obtenidas por el proceso MIG.....	85
Figura 4.13	Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo SSRT en solución NACE saturada con H ₂ S a 25°C obtenidas por el proceso SAW.....	86
Figura 4.14	Sección transversal de la probeta fracturada y su respectivo EDS, sometido al ensayo SSRT en solución NACE saturada con H ₂ S a 25°C y 50°C obtenidas por el proceso SAW.....	87
Figura 4.15	Curvas de polarización obtenidas de los cordones de soldadura a diferentes temperaturas en solución NACE saturada con H ₂ S.....	88
Figura 4.16	Curvas de permeabilidad de hidrógeno obtenidas de los cordones de soldadura a diferentes temperaturas en solución NACE saturada con H ₂ S.....	91
Figura 4.17	Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectiva de hidrógeno D _{eff} (cm ² /s), para los tres procesos de soldadura.....	93
Figura 4.18	Efecto de la temperatura sobre la concentración de átomos de hidrógeno C _o (mol H/cm ³) para los tres procesos de soldadura.....	93
Figura 4.19	Curvas de permeabilidad obtenidas de los cordones de soldadura a diferentes temperaturas en solución NACE saturada con H ₂ S.....	95

Resumen

En este estudio se soldaron piezas de tubería de acero API 5L Grado X-65 utilizando los procesos de soldadura arco sumergido, arco eléctrico con protección de gas (por sus siglas en inglés; Submerged Arc Welding (SAW) y Metal Inert Gas (MIG), respectivamente) y una nueva técnica de unión llamada arco eléctrico indirecto (AEI). La resistencia a la corrosión bajo esfuerzo de las juntas soldadas se evaluó por medio de ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta (por sus siglas en inglés: Slow Strain Rate Test (SSRT)) en solución NACE saturada con H₂S a tres diferentes temperaturas de prueba: 25°C, 37°C y 50°C. La caracterización electroquímica se complementó con curvas de polarización potenciodinámicas y mediciones de permeabilidad de hidrógeno. Los resultados obtenidos muestran que las soldaduras obtenidas con la técnica de AEI presentan una mejor resistencia a la corrosión en H₂S a temperatura ambiente que los procesos SAW y MIG. Este comportamiento es atribuido a la modificación de la microestructura que se genera con la técnica AEI, de ferrita columnar hasta a ferrita de grano refinado. Además, la permeabilidad al hidrógeno incrementa con la temperatura, lo cual se asocia con el tamaño de grano fino de la ferrita que disminuye los sitios de anclaje de hidrógeno monoatómico en esta soldadura. Este comportamiento no se ha observado para los otros procesos de soldadura debido a la microestructura de grano columnar basto.

Abstract

Stress Sulphide Cracking resistance of API Spec 5L Grade X-65 weldments produced by Indirect Electric Arc, Submerged Arc Welding (SAW) and Metal Inert Gas (MIG) processes were evaluated in a NACE solution saturated with H₂S at 25°C, 37°C and 50°C using Slow Strain Rate Tests (SSRT). The electrochemical characterization was completed with potentiodynamic polarization curves and measurements of hydrogen permeability. Weldments produced by Indirect Electric Arc presented the best Stress Sulphide Cracking resistance at 25°C as compared to the SAW and MIG processes. This behavior is attributed to the microstructure modification of the weld bead produced with the IEA technique, from coarse ferrite in a needlelike form to a fine grain microstructure, which was not observed for the SAW and MIG welds. In addition, the hydrogen permeation flux increased with the temperature, this result is associated with the fine grain size of the ferrite phase which decreases the trapping sites for the atomic hydrogen in this weldment. This behavior has not been observed for the other welding processes due to their microstructure; a typical columnar growth of coarse grains.

CAPITULO 1

1. Introducción

La corrosión de estructuras de acero en contacto con medios electrolíticos que contienen ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono CO_2 disueltos, conocidos como “amargos”, es un fenómeno de gran importancia en la industria del petróleo. Gas amargo puede ser definido como aquél que contiene componentes medibles de azufre en los cuales el H_2S es el componente primario. Como la mayoría de los hidrocarburos producidos en el territorio nacional contienen éstos compuestos, existe una gran preocupación en este tópico por parte de los especialistas dedicados al diseño, construcción, operación y mantenimiento de equipos y estructuras metálicas destinadas a estar en contacto con medios amargos.

Aunque el H_2S no es un ácido fuerte, al disociarse en solución acuosa es altamente corrosivo, debido al carácter ácido de la solución resultante.

En nuestro país un gran porcentaje del petróleo crudo y del gas natural producidos contienen humedad, CO_2 y H_2S ¹⁻⁶, compuestos que los hacen fluidos amargos. De acuerdo a investigaciones realizadas, se estimó que en promedio el 82% del crudo total que se espera producir en conjunto en las regiones marina y sur en las décadas pasadas han sido potencialmente amargos¹. Estos, al ser transportados por tuberías de acero al carbono, pueden y han provocado daños muy severos, principalmente a las uniones soldadas. Entre estos daños se encuentran: agrietamiento bajo esfuerzo asistido por H_2S (por sus siglas en inglés: Sulphide Stress Cracking (SSC)), agrietamiento inducido por hidrógeno (por sus siglas en inglés: Hydrogen Induced Cracking (HIC)) y corrosión uniforme o localizada.

Es una realidad que los problemas de agrietamiento en soldaduras de tuberías asociados al SSC son muy complejos. Actualmente, las estrategias para reducirlos o evitarlos están basadas en el control de tres factores básicos del fenómeno que son:

- a) Control de la agresividad del medio
- b) Selección de materiales para el transporte de hidrocarburos
- c) Disminución de esfuerzos residuales en la soldadura

La experiencia y el avance de la ciencia de materiales, han demostrado que aún con grietas, una estructura puede extender su vida útil⁷. En la actualidad existe una tendencia a alargar la vida útil de una estructura dañada mediante programas de inspección y mantenimiento. El diseño e implementación de tales programas depende fundamentalmente del conocimiento cada vez más profundo de los mecanismos de corrosión y fractura, de las relaciones estructura-propiedad, de los criterios de fractura y de la rapidez de crecimiento de un defecto⁸⁻¹⁰. La combinación de estos conocimientos provee las bases para el desarrollo de un sistema que permita calcular las condiciones máximas de operación de una estructura dañada.

Asimismo, en análisis de fallas en las soldaduras de ductos han demostrado que muchos son los factores que actúan individualmente o en conjunto. Tales factores pueden ser: falta de fusión entre la soldadura y el metal base, tratamiento térmico nulo o defectuoso, segregación de impurezas, presencia de inclusiones no metálicas, etc.

En el presente proyecto se estudió la influencia que tiene el H₂S a diferentes temperaturas sobre la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo en presencia de azufre en los cordones de soldadura en tuberías de acero API Spec 5L Grado X-65. Para llevar a cabo el estudio, se soldaron piezas de tubería proporcionadas por Productora Mexicana de Tubería (PMT) utilizando los procesos de soldadura; SAW, MIG y AEI. Estos procesos de soldadura generan características microestructurales diferentes en los cordones de soldadura, por lo que la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo se relaciona estrechamente con estas características. Las uniones se estudiaron en un medio acuoso que contenía H₂S disuelto. Esto se llevo a cabo mediante la técnica de ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT) a tres temperaturas diferentes. El estudio fue complementado con técnicas electroquímicas como son curvas de polarización

y de permeabilidad de hidrógeno a tres temperaturas diferentes y estudios de microscopia electrónica de barrido (MEB).

1.1. Objetivos

1. Emplear una nueva técnica de unión llamada arco eléctrico indirecto (AEI) para unir el acero API Spec 5L Grado X-65 con un espesor de 12.7 mm en una sola pasada de soldadura sin preparación de unión.
2. Caracterizar microestructuralmente las soldaduras del acero API Spec 5L Grado X-65 cuando este es soldado por los procesos de soldadura SAW, MIG y AEI.
3. Evaluar y comparar el efecto del H₂S por medio de ensayos SSRT y pruebas electroquímicas en los cordones de soldadura producidos por los procesos de soldadura SAW, MIG y AEI.

1.2. Metodología

Para lograr los objetivos anteriores, se procedió a la fabricación de probetas obtenidas por los procesos de arco sumergido, MIG y AEI. La resistencia a la corrosión bajo tensión de las uniones se evaluó empleando la técnica de ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT), en una solución NACE saturada con H₂S a tres diferentes temperaturas (25°C, 37°C y 50°C). Se emplearon pruebas electroquímicas para obtener las curvas de polarización y de permeabilidad de hidrógeno. El tamaño y propiedades de la zona afectada por el calor (ZAC) se determinan empleando ensayos de microdureza Vickers (100gf). La ZAC se caracteriza mediante macrografía. El análisis de fractura y los productos de corrosión se realizaron utilizando microscopia electrónica de barrido (MEB).

1.3. Resultados

Con la nueva técnica de AEI se logró unir el acero de una sola pasada obteniendo una ZAC de menor tamaño que las soldaduras obtenidas por los procesos SAW y MIG, con una microestructura de ferrita acicular de grano fino tanto en la ZAC como en el cordón de soldadura.

Los resultados obtenidos de los ensayos SSRT indican que la resistencia a la corrosión de los cordones de soldadura sumergidos en un medio amargo, aumenta con el incremento de temperatura. A temperatura ambiente, el H₂S es más agresivo en el cordón de soldadura, debido a que en las probetas ensayadas (tres pruebas para cada temperatura) la falla para el proceso SAW y el proceso MIG ocurrió en la ZAC y en las probetas con la técnica de unión AEI ocurrió en el metal base. El tiempo de fractura a temperatura ambiente fue menor que a 37°C y 50°C. De acuerdo a los resultados obtenidos de la susceptibilidad al SSC, las uniones que presentan una mejor resistencia a la susceptibilidad al SSC son las obtenidas con el proceso de AEI. De las curvas de polarización se observó que la corriente de corrosión anódica para los tres procesos aumenta con el incremento de la temperatura de 25°C a 50°C. Los resultados obtenidos con la medición de permeabilidad de hidrógeno en condiciones estáticas, indican una posibilidad alta de fragilización del material debido a la difusión del hidrógeno monoatómico dentro del cordón de soldadura, lo cual es un indicador de que las fallas ocurridas en el cordón de soldadura son debidas a dos mecanismos: el de corrosión y fragilización por hidrógeno.

1.4. Contribuciones

Mediante éste trabajo fue posible:

1. Soldar de una sola pasada el acero API Spec 5L Grado X-65 empleando una nueva técnica de unión llamada arco eléctrico indirecto (AEI), obteniendo una buena penetración y modificando completamente el crecimiento epitaxial de granos columnares bastos ocurrida en una soldadura por arco eléctrico.
2. Con los ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta se demostró que esta microestructura es resistente a la solución NACE saturada con H₂S a temperatura ambiente ya que la fractura ocurrió en el metal base y no en el cordón de soldadura como ocurrió con los procesos de arco sumergido y arco protegido con gas.
3. Empleando las técnicas electroquímicas de polarización y de permeabilidad de hidrógeno a 25°C, 37°C y 50°C en solución NACE saturada con H₂S, fue posible concluir que la microestructura de ferrita de grano fino producido por la técnica de AEI reduce la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno y en general mejora las propiedades a la corrosión de la junta soldada.

CAPITULO 2

2. Antecedentes

Desde hace muchos años se ha visto que el abastecimiento por medio de ductos (poliductos, gasoductos y oleoductos), es la forma mas rápida, económica y confiable de transportar y distribuir los hidrocarburos, por lo cual se requiere de un diseño, construcción, operación, mantenimiento y administración adecuados para tal fin. Actualmente PEMEX cuenta con una compleja red de gasoductos y oleoductos que sobrepasa los 50,000 km de longitud, por lo que es una de las más importantes del mundo.

La industria petrolera es considerada como una actividad altamente riesgosa, y esto se define por la cantidad y las características físicas y químicas de las sustancias involucradas en ella, tanto en proyecto como en operación, lo que implica su grado de riesgo.

2.1. Metales y aleaciones usados en ductos

Para la fabricación de ductos usados en la industria petroquímica, se han utilizado principalmente aceros al carbono, fundiciones de hierro, aceros de baja aleación, aceros microaleados y aceros inoxidables. Los materiales ferrosos deben cumplir los requerimientos establecidos en la sección 3 de la norma NACE MR0175/ISO 15156-1¹¹. Los aceros más comúnmente empleados para la fabricación de ductos son los aceros designados por el grado API Spec 5L. Se les designa con una X seguida de dos cifras, que representan los dos primeros dígitos del valor mínimo del limite de cedencia (YS) multiplicado por mil, por ejemplo X-65 designa un acero cuyo limite de cedencia mínimo en libras sobre pulgada cuadrada (psi) es de 65,000 psi (448.15 MPa)¹². Los aceros de alta resistencia y baja aleación conocidos como HSLA de laminación controlada son actualmente producidos con una resistencia a la cedencia mínima de 350 a 550 MPa. Por encima de este nivel se emplean aceros templados y revenidos¹³⁻¹⁶. En la tabla 2.1 se enlistan los

diferentes tipos de tubería que se utilizan en la industria petrolera para conducción y extracción de hidrocarburos.

Tabla 2.1.- Especificaciones API para tubería utilizada en la industria del petróleo¹⁷.

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

2.2. Aceros microaleados

Los aceros microaleados, también conocidos como aceros HSLA (alta resistencia baja aleación) se refieren a un acero de bajo contenido de carbono, pudiendo variar su composición entre 0.05 a 0.2 % C, 0.6 a 1.6 % Mn y los elementos formadores de carburo en contenido cercano al 0.1 % de Nb, V o Ti.

La evolución de los aceros microaleados es probablemente el más significativo desarrollo metalúrgico de los últimos 40 años. Estos aceros ofrecen una excelente combinación de ductilidad, espesor y formabilidad relativamente a muy bajos costos. Estos aceros representan aproximadamente un 10% del mercado mundial de fabricación de aceros.

Aunque desde los años 50's del siglo XX se conocía y se aplicaba ya la tecnología de aceros microaleados, fue hasta 1962 que Noren introdujo el término microaleado definiéndolo como:

“Los aceros microaleados son aquellos en los cuales se adicionan deliberadamente elementos formadores de carburos y nitruros tales como Nb, V y Ti¹⁸⁻²²”

En los años 60's las adiciones de microalentes (en proporciones masicas de 0.01 a 0.1%) de V, Nb y Ti para aceros de bajo carbono encabezó el desarrollo de los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA). El alto nivel de resistencia de estos aceros puede ser atribuido a la combinación de ferrita, perlita y a la precipitación de carburos (NbC, VC, TiC), nitruros (NbN, VN, TiN), o complejos de carbonitruros (Nb(C,N), V (C,N), Ti(C,N)), durante procesos de calentamiento o enfriamiento²³⁻²⁶.

Estos aceros son utilizados comúnmente para propósitos estructurales y de construcción abarcando así un amplio rango de aplicaciones importantes, como son:

- 1) Ductos para la transmisión de gas y petróleo.
- 2) Plataformas de perforación.
- 3) Barcos.
- 4) Ductos y tanques a presión.
- 5) Algunos equipos de rieles.
- 6) Chasis de vehículos pesados, y algunos componentes automovilísticos.
- 7) Construcción en general.
- 8) Tanques de combustible.

Con este tipo de aceros se pueden conseguir niveles de resistencia equivalentes a la de los aceros templados y revenidos, pero en general los valores de tenacidad que se consiguen son inferiores. Por tanto, es imprescindible mejorar la tenacidad de estos aceros si se quiere extender sus aplicaciones a componentes críticos²⁷. Una de las alternativas más claras para mejorar la tenacidad de estos aceros es el refinamiento del tamaño de grano

austenítico, que conduzca a la formación de granos finos de ferrita y colonias de perlita en la transformación durante el enfriamiento²⁸.

El uso industrial de los aceros microaleados, es cada vez más importante a consecuencia de sus múltiples ventajas sobre los aceros al carbono y de media aleación tradicionalmente utilizados como aceros estructurales, los cuales deben cumplir con ciertas características, como alta resistencia a la fluencia, baja temperatura de transición dúctil-frágil y deben tener buena soldabilidad. La soldabilidad del acero es muy susceptible al contenido de carbono. Los aceros de bajo carbono (con menos del 0.25%) se sueldan con alta probabilidad de éxito. Los aceros de medio carbono (0.3 a 0.45% C) y alto carbono (0.5 a 1.4% C) tienen alto riesgo de agrietamiento y requieren cuidados especiales. La formación de fases frágiles como la martensita, causada por los cambios de temperatura al soldar, es más probable en la medida en que el contenido de carbono aumenta.

El vanadio y el aluminio, forman nitruros de buena solubilidad, el niobio forma un carbonitruro y el titanio produce carburos y nitruros²⁹. Para que un acero microaleado, sea de alta calidad la adición de aleantes debe ser seleccionada para producir partículas finas.

La aparición de cada uno de los precipitados depende en gran parte de varios factores, por ejemplo los carburos de vanadio sólo aparecen cuando la adición de este es alta y cuando el carbono presente en el sistema es relativamente alto. El niobio forma carbonitruros, desde 0.15%C en adelante y 0.056% de Nb³⁰.

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

El niobio retarda la recristalización e inhibe el crecimiento de grano después de la recristalización, además, estabiliza la estructura de la austenita deformada donde influyen dos variables importantes, una baja temperatura final y una alta

deformación promoviendo el refinamiento de grano, esto además del refinamiento que se produce en consecuencia al contenido de niobio^{31,32}.

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

Las velocidades de enfriamiento también controlan la precipitación, una rápida velocidad de enfriamiento suprime la precipitación, y una baja velocidad de enfriamiento sobre envejece el precipitado.

Desarrollo de aceros de bajo carbono que presenta precipitación consolidada han logrado esfuerzos de cedencia de 700 MPa en aceros aleados con 0.017% de Titanio y con 0.07% de carbono³³.

2.3. Inclusiones

Un problema importante en soldadura por fusión de aceros, es la presencia de inclusiones no metálicas en el metal base y en el metal de la soldadura que pueden tener un marcado efecto sobre las propiedades mecánicas.

El metal líquido, antes y durante la solidificación, interactúa con el medio ambiente incorporando gases tales como: oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. Las reacciones químicas que se producen entre estos elementos y los originalmente presentes en la piletta de soldadura (Mn, Si, C, Fe, Al, etc.) dan origen a inclusiones denominadas primarias o exógenas por producirse en forma independiente de la solidificación. El que un acero tenga manganeso en su composición química tiene como propósito principal mejorar su soldabilidad.

Pero así como el manganeso tiene efectos positivos sobre los aceros y en especial en los microaleados, también tiene efectos colaterales muy negativos como lo son la formación de inclusiones. Las inclusiones formadas por el manganeso son los MnS. Los sulfuros de manganeso son muy estables. Estos sulfuros de manganeso son clasificados por Sims en 1959 como tipo 1, 2 y 3³⁴. La mayor concentración de sulfuros encontrados en los aceros HSLA son del tipo 2,

este tipo de inclusiones presenta una plasticidad mayor que la del acero y tienden a alargarse durante el trabajo de laminación. Este efecto de deformabilidad es totalmente perjudicial ya que produce una baja en la ductilidad del material. Para controlar el problema de aparición de plasticidad de estas inclusiones se tienden a usar algunos elementos como el Ca, Zr, Ti y tierras raras, ya que los sulfuros de estos elementos además de los oxisulfuros de tierras raras, no son deformables a temperaturas de trabajo en caliente así como los puntos de fusión son más altos que los del MnS³⁵⁻³⁷.

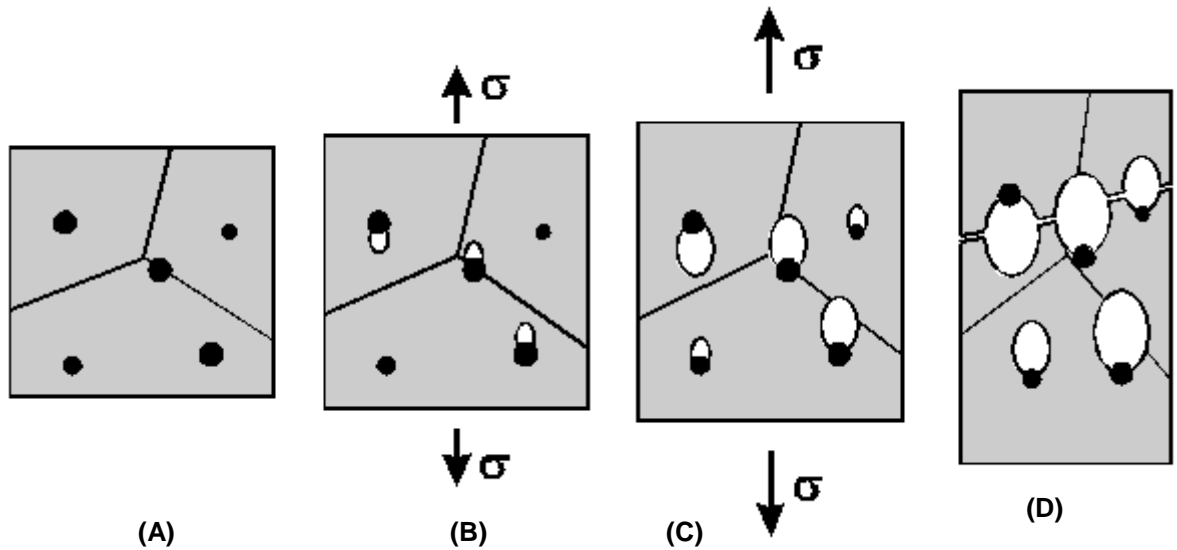
2.4. Mecanismos de fractura en metales

Específicamente hay tres tipos de fractura que se pueden presentar en metales:

- 1.- Los materiales dúctiles generalmente fallan a consecuencia de la nucleación, crecimiento y coalescencia de cavidades microscópicas que se forman alrededor de inclusiones o partículas de segunda fase.
- 2.- La fractura por clivage en donde se produce una separación a lo largo de los planos cristalográficos, siguiendo un patrón transgranular. Este tipo de fenómeno es comúnmente llamado fractura frágil y es muchas veces seguido por fenómenos de plasticidad y crecimiento de grietas dúctiles.
- 3.- La fractura intergranular. La cual sucede cuando el patrón de fractura es a través de los límites de grano del material.

2.4.1. Fractura dúctil

La fractura dúctil es consecuencia de la nucleación y crecimiento de microcavidades que nuclean en inclusiones y partículas de segunda fase. Estos poros crecen y coalescen hasta formar fallas microscópicas las cuales llevan a la fractura. La Figura (2.1) muestra esquemáticamente la manera de producirse la fractura dúctil. La característica principal de las fracturas dúctiles es que la superficie de fractura está a 45° del esfuerzo principal.



- (A) Inclusiones en una matriz dúctil.
 (B) Nucleación de microporos.
 (C) Deformación localizada entre microporos.
 (D) Coalescencia de microporos y fractura.

Figura 2.1. Nucleación, Crecimiento y Coalescencia de Microporos durante una fractura dúctil

2.4.2. Crecimiento de grietas dúctiles

La Figura 2.2 muestra la iniciación de microcavidades, crecimiento y coalescencia con la punta de una grieta ya existente. Los microporos crecen así como la grieta se achata en la punta, y eventualmente se enlazan con la grieta principal y así repitiéndose este proceso la grieta crece.

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

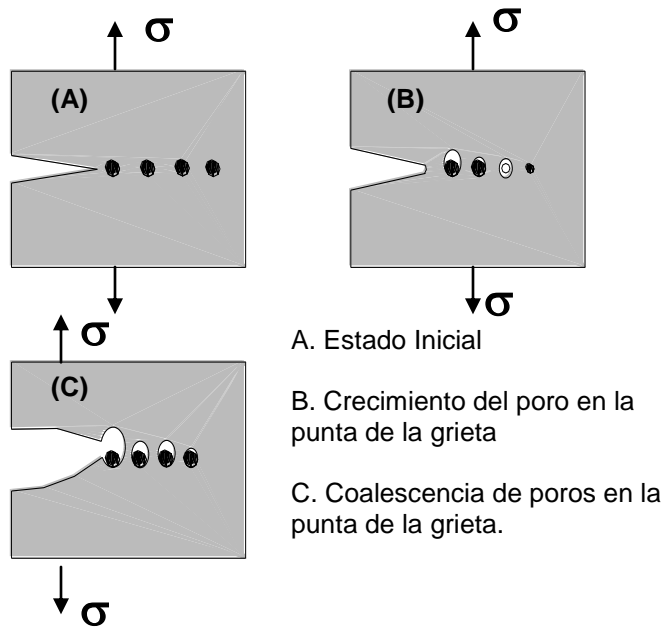


Figura 2.2 Mecanismo de crecimiento de una grieta dúctil, en la punta de una grieta.

Cuando ocurre el crecimiento de una grieta dúctil crece aproximadamente a 45° del esfuerzo principal como lo muestra la siguiente figura (2.3) es decir, se produce un patrón de crecimiento en zig-zag^{38,39}, esto depende del grado de ductilidad del metal. Este crecimiento de grietas promueve bandas de deformación las cuales nuclean poros en pequeñas partículas.

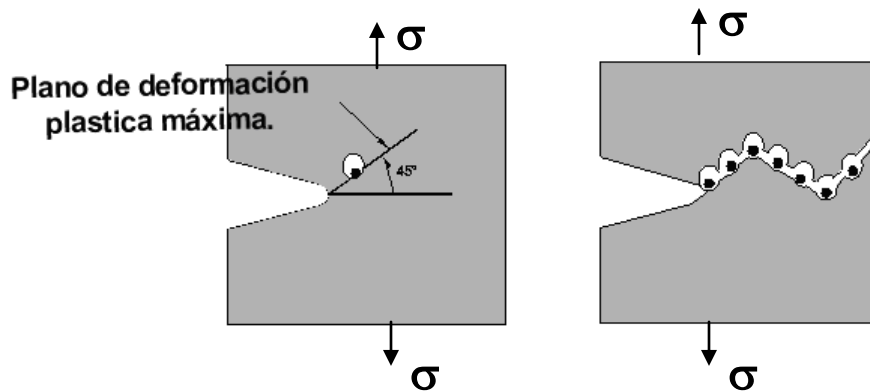


Figura 2.3 Plano de crecimiento de grieta dúctil.

2.4.3. Fracturas por clivage

Este tipo de fractura (Figura 2.4), se puede definir como una propagación rápida de una grieta a lo largo de un plano cristalográfico en particular. Este fenómeno promueve fracturas frágiles, pero también es precedido por fenómenos de plasticidad y crecimiento de grietas dúctiles. El patrón de superficie de la fractura es transgranular cambiando su dirección cada vez que traspasa un límite de grano, sin embargo, la orientación general de la grieta por clivage es perpendicular al máximo esfuerzo principal local.

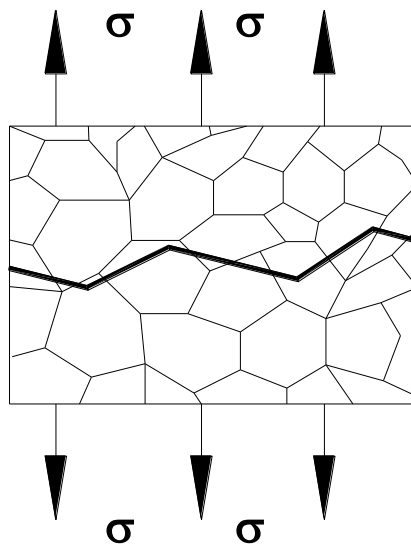


Figura 2.4 Fractura transgranular

La fractura por clivage inicia por discontinuidades (microgrietas) locales delante de una grieta microscópica. Las microgrietas forman intersecciones de planos de deslizamiento por la interacción de muchas dislocaciones⁴⁰. Las microgrietas se forman comúnmente por la presencia de inclusiones y partículas de segunda fase^{41,42}.

En algunos materiales se presentan estados de transición entre ductilidad y fragilidad. Los aceros ferríticos presentan esta cualidad: a bajas temperaturas son frágiles y fallan por clivage, a altas temperaturas son dúctiles y fallan por coalescencia de microporos, pero poseen una zona de transición en donde ambos mecanismos ocurren^{43,44}.

2.4.4. Fractura Intergranular

Bajo circunstancias especiales como: Precipitación de una fase frágil sobre el límite de grano, fragilización por hidrógeno, corrosión intergranular, agrietamiento asistido por el medio ambiente y cavitación en los límites de grano y agrietamiento a altas temperaturas. Las grietas pueden propagarse a lo largo de los límites de grano (Figura 2.5).

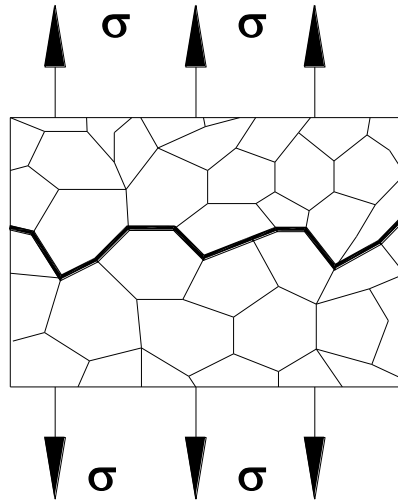


Figura 2.5. Fractura intergranular

2.5. Agrietamiento asistido por el medio ambiente (AAMA)

Para entender los fenómenos de Agrietamiento asistido por el medio ambiente hay que basarse también en las teorías de mecánica de la fractura la cual ha sido desarrollada por muchos investigadores como Griffith y otros, quienes a través de los años han desarrollado y reformulado teorías que explican, y caracterizan el agrietamiento y las fallas en un material⁴⁵⁻⁵³.

El agrietamiento asistido por el medio ambiente se relaciona en muchos casos con el fenómeno de fragilización por hidrógeno. Los aceros de alta resistencia son susceptibles al agrietamiento asistido por el medio ambiente, en donde se incluyen ambientes como soluciones de H₂O-NaCl, H₂S, amonía e hidrógeno gaseoso. El avance de la grieta es dependiente del tiempo y usualmente sigue los límites de grano.

Los procesos químicos y de transporte que promueven el agrietamiento asistido por el medio ambiente son los siguientes^{54,55}.

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

Algunas de las tantas situaciones que pueden ocurrir por el fenómeno de AAMA son las siguientes⁵⁶.

1. Fragilización a baja velocidad de deformación o pérdida de ductilidad a baja velocidad de deformación.
2. Ampolladuras por hidrógeno, en el cual el hidrógeno atómico difunde a la matriz del acero.
3. Agrietamiento asistido por hidrógeno (fragilización por hidrógeno) debido al ampollamiento asistido por hidrógeno, con frecuencia asociados con fenómenos de corrosión bajo esfuerzos en ambientes amargos (H₂S).

En ambientes ligados al procesamiento y transmisión de hidrocarburos el hidrógeno es uno de los principales problemas que pueden dar origen al fenómeno de AAMA.

2.6. Gas Amargo

La presencia de gas amargo en un yacimiento puede deberse a varias causas. El contenido de H₂S es frecuentemente atribuida a la descomposición de la materia orgánica asociada al origen del petróleo y el gas². El amargamiento de los yacimientos que originalmente fueron dulces es atribuido a la presencia de una

bacteria sulfato – reductora³, introducida en el yacimiento mientras se perfora o durante la inyección de aguas (para recuperación secundaria) o por la disolución no oxidativa de azufre mineral⁴, sin tener en cuenta los mecanismos por los cuales se produce el H₂S en los yacimientos.

El American Petroleum Institute (API) no define específicamente lo que es gas amargo, pero implícitamente indica que si un gas contiene “algo” de H₂S, es amargo. El API-RP-49⁵ sugiere procedimientos para aplicar cuando una concentración en la atmósfera de H₂S en gas mayor a 20 ppm se encuentra en el área de trabajo. La NACE de los Estados Unidos (National Association of Corrosion Engineers) indica que puede considerarse amargo si el gas H₂S se encuentra a una presión parcial de 0.05 psi (0.34 KPa) o mayor. Si el gas es venteado a la atmósfera y produce SO₂, la agencia EPA (Environmental Protection Agency) de los E.U., determina que se trata de un gas amargo. El Gas Engineer Handbook⁶ define a un gas como amargo si el contenido de H₂S es mayor a 0.535 gramos/m³ o una cantidad total de azufre de 10.7 gramos/m³. A temperatura y presión estándar, 1 gramo de H₂S es igual a 16.5 ppm. La norma NRF-001-PEMEX-2000, define gas amargo como aquel que es transportado a una presión mayor de 0.4 MPa (65 psi), que contiene agua en fase líquida o vapor y H₂S, con una presión parcial mayor de 0.0003 MPa (0.05 psi). El API trata directa e indirectamente con gas amargo en todos sus estándares dependiendo de la aplicación específica.

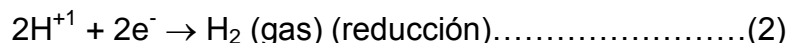
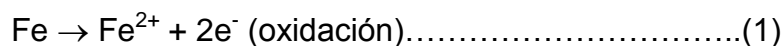
Aunque existen códigos como ASME B31.3⁷, ASME BE31.4⁸, ASME B31.8⁹, API-5L¹⁰, para el diseño, selección de material y construcción de tuberías terrestres, cuando tratan con gas amargo, prácticamente todos se remiten al estándar NACE MR0175/ISO 15156-1¹¹, que es el principal documento para detalles acerca de las aplicaciones de materiales para servicio amargo. Dicho documento proporciona los requerimientos mínimos para metales en servicio amargo y describe las condiciones de presión y contenido de H₂S que pueden causar agrietamiento bajo esfuerzo asistido por H₂S (Sulfide Stress Corrosion) en materiales metálicos. Hay que notar sin embargo, que el estándar NACE MR 0175/ISO 15156-1¹¹ no considera los siguientes problemas: la pérdida de peso por corrosión debido al

H₂S, el agrietamiento bajo esfuerzo y corrosión de otros iones agresivos y el control de calidad o inspección, estos factores pueden ser igualmente importantes para la selección de un material para trabajar en servicio amargo. Además, el enfoque general del estándar NACE MR 0175/ISO 15156-1¹¹ es sólo aplicable al comportamiento de materiales a temperatura ambiente. Este está siendo revisado y actualizado constantemente. Por eso es siempre conveniente revisar la última edición.

El NACE RP-0472-2005¹⁴ es una recomendación práctica que es aplicada frecuentemente en servicio amargo, pero no se limita a ambientes para H₂S. Este código provee recomendaciones en cuanto a dureza en soldaduras de aceros al carbono de equipos tales como: recipientes a presión, tanques y recipientes horizontales. Este es usado en refinerías para prevención de fracturas en ambientes agresivos.

2.7. Mecanismos de corrosión por H₂S.

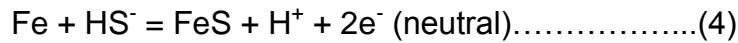
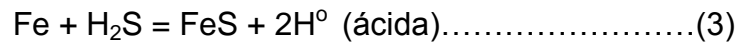
La corrosión de metales en ambientes amargos es un proceso electroquímico. La corrosión metálica puede dividirse en dos reacciones básicas: oxidación y reducción. La oxidación representa la corrosión del metal que ocurre en el ánodo, la reducción es la reacción que ocurre en el cátodo⁵⁷. Dentro de una solución ácida, la cual es frecuentemente encontrada en los campos de hidrocarburos, las siguientes reacciones son comunes:



Las reacciones anteriores son dependientes una de otra; por tanto, lo que afecta a una reacción afecta a la otra. Esto es, si la reacción de reducción se incrementa, la reacción de oxidación también se incrementa.

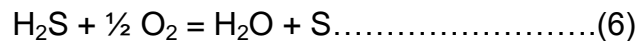
Para el caso de hidrocarburos amargos, las reacciones que se presentan dependen del pH. Por ejemplo, para H₂S en agua, las especies particulares de azufre y sus concentraciones son funciones del pH. En pH ácido, la especie predominante es H₂S, a pH más básicos, S²⁻ es el constituyente principal y HS⁻ es el constituyente principal en pH intermedios⁵⁸.

El comportamiento de los metales en soluciones que contienen H₂S depende en su mayoría de la especie específica que se encuentra en la solución. Las reacciones simplificadas para cada especie como función del pH son como sigue:



Nótese que en estas reacciones el producto final es siempre sulfuro de hierro. En la práctica, sin embargo, pueden formarse varios productos de corrosión diferentes al sulfuro de hierro⁵⁹.

Otro componente que agrava seriamente la corrosión por H₂S es el oxígeno. Este, combinado con H₂S, puede causar una corrosión mayor que la suma de los efectos de corrosión de cada uno de estos. Además, durante la corrosión, el H₂S y el oxígeno tienen una reacción que produce agua y azufre elemental.



La magnitud de la corrosión uniforme del acero por azufre elemental húmedo es definitivamente más alta (del orden de 1 pulgada por año)⁶⁰.

Naturalmente, independientemente del mecanismo, la precipitación del azufre elemental puede crear serios problemas, incluyendo incrustaciones y corrosión severa³².

2.8. Daño por hidrógeno

Entre los fenómenos más importantes de daño por hidrógeno proveniente del gas amargo se encuentran la fragilización por hidrógeno, el SSC (Sulphide Stress Cracking), el HIC (Hydrogen Induced Cracking) y la corrosión uniforme o localizada.

2.8.1. La fragilización por hidrógeno.

El fenómeno de agrietamiento bajo esfuerzo y corrosión dentro de alguna combinación medio/material puede llevar a una forma de crecimiento subcrítico de grieta inducido por hidrógeno. Esto se debe a que la reacción anódica de corrosión

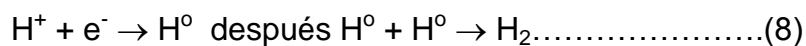
tiene asociada una reacción catódica correspondiente siendo la más común la reducción de hidrógeno. El crecimiento subcrítico de grieta inducido por hidrógeno puede ser el proceso de fractura dominante en algunos materiales susceptibles al fragilizado por hidrógeno. Muchas fallas por crecimiento subcrítico de grieta inducido por hidrógeno debido al hidrógeno catódico, son muy similares a aquellas producidas por hidrógeno gaseoso, lo que hace pensar que una vez absorbido el hidrógeno, su efecto es similar, no importando la causa que lo produjo⁶¹.

2.8.2. Corrosión bajo esfuerzo asistido por H₂S (Sulphide Stress Cracking)

Desde el punto de vista del equipo o de las instalaciones, el aspecto más serio del gas amargo es el potencial de fallas catastróficas que muchos materiales metálicos presentan en presencia de H₂S. Las fallas por fracturas prematuras, a menudo por debajo de la resistencia a la cedencia, son llamadas SSC. Los principales factores que contribuyen al SSC pueden separarse en dos categorías: ambiente (concentración de H₂S, pH, temperatura y esfuerzo aplicado) y material (esfuerzo de cedencia, microestructura, tratamientos térmicos y aleaciones). El incremento en la concentración del H₂S puede tener un efecto significativo en la susceptibilidad al SSC, porque al incrementar la concentración de H₂S se incrementa la cantidad de hidrógeno introducido en la aleación. En efecto, el H₂S promueve la entrada de hidrógeno en la aleación, porque éste obstaculiza la reacción de recombinación del hidrógeno. Durante la corrosión electroquímica en soluciones ácidas, la reacción catódica es:



Sin embargo, antes de que el hidrógeno gaseoso sea producido, un paso intermedio ocurre. Este es:



El H₂S o los iones de sulfuros impiden la última reacción, permitiendo al hidrógeno atómico (H⁰) difundir en la aleación. De esta manera, el SSC es en realidad un

caso especial del agrietamiento bajo esfuerzo asistido por hidrógeno (HSC), frecuentemente llamado fragilización por hidrógeno (HE)⁶².

El incremento de iones de hidrógeno causa la disminución del pH y aumenta la susceptibilidad al SSC comparada con el pH más neutro para la misma concentración de H₂S. Un alto grado de fragilización se observa a pH bajos, pero con el incremento del pH la fragilización tiende a cero.

La temperatura tiene un importante efecto en el SSC. La susceptibilidad de los aceros a la fractura por SSC alcanza un máximo alrededor de 77°F (25°C). Para temperaturas menores o mayores, los aceros incrementan su resistencia al SSC.

Para entender el SSC, es importante revisar los factores que contribuyen al HSC. El HSC es la falla por fractura abrupta de un metal por debajo de la resistencia a la cedencia en presencia de esfuerzos de tensión y un ambiente saturado de hidrógeno. Tal como el SSC, el HSC es una función del pH, temperatura, esfuerzo aplicado, esfuerzo de cedencia, microestructura, tratamiento térmico y de la aleación. De esta manera todos los datos de laboratorio obtenidos del HSC pueden ser usados para entender los problemas del SSC. Por ejemplo, se encuentra también que la dependencia del HSC a la temperatura es una función de la velocidad de deformación. El aumento de la velocidad de deformación disminuye el efecto del hidrógeno y esencialmente devuelve al acero su comportamiento dependiente de la temperatura. A velocidades bajas de deformación, sin embargo, el hidrógeno tiene un marcado efecto sobre la resistencia a la fractura^{63,64}.

La resistencia a la cedencia es posiblemente el factor más importante que gobierna la resistencia de las aleaciones al SSC. El incremento de la resistencia a la cedencia disminuye seriamente la resistencia de las aleaciones al SSC. La resistencia de muchos metales al SSC es medida por sus durezas. La dureza refleja la resistencia a la tensión de una aleación, e indirectamente su resistencia a la cedencia. Esta amplia susceptibilidad de las aleaciones de alta resistencia al SSC condujo a la NACE a producir su estándar MR 0175/ISO 15156-1¹¹ como guía de la selección de materiales para servicio amargo. Los aceros templados y

revenidos son más resistentes para servicio amargo que los aceros que son normalizados y revenidos¹³. Aquí diremos que el esfuerzo umbral al SSC es aquel por abajo del cual la falla no ocurre y por arriba del cual la falla sí ocurre.

Además de la resistencia a la cedencia, el esfuerzo aplicado es un factor importante para la resistencia a la fractura al SSC⁶⁵.

Así, la microestructura, el tratamiento térmico y la aleación están interrelacionados y son también importantes en la determinación de la resistencia de la aleación al SSC. Siendo todo lo demás igual, incluyendo el nivel de resistencia, un acero con una microestructura martensítica altamente revenida es más resistente al SSC. La bainita y la mezcla de perlita y ferrita (acero normalizado) ofrecen un poco menos de resistencia al SSC que la anterior.

Una de las muchas características observadas tanto en el SSC como en el HSC es que la mayoría de las fracturas inician en lugares internos de alto esfuerzo local, lo que induce fracturas desde sitios internos. Contrario a este comportamiento, el SCC más frecuente inicia sobre la superficie del metal desde una grieta o de la parte inferior de una picadura.

El modo de fractura del SSC va de una fractura predominantemente intergranular para materiales con alta resistencia a la cedencia, a una fractura transgranular para materiales con baja resistencia a la cedencia. Para resistencias a la cedencia próximas a 552 MPa, las fracturas se originan en inclusiones no-metálicas. En muchos aceros de baja resistencia y que han sido relevados de esfuerzos, cuando se exponen al H₂S, el agrietamiento por hidrógeno asociado con las inclusiones se observa como fisuras unidas escalonadas. Esto es llamado fisuración escalonada o agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC). El H₂S, a través del espectro entero de resistencia, puede causar agrietamiento a los aceros y a muchas otras aleaciones.

El riesgo de iniciación de la grieta en la ZAC, proviene del aumento del tamaño de grano por efecto del calor⁶⁶. Estas grietas están usualmente en los bordes puntiagudos, raíz de la soldadura o en una localización subsuperficial cerca del metal base. Ocasionalmente, las grietas por hidrógeno pueden también desarrollarse en el metal de soldadura. Un rasgo característico del agrietamiento

inducido por hidrógeno es que el proceso no depende del tiempo ya que la grieta puede aparecer después de varios minutos y horas de haber concluido la soldadura.

2.9. Soldadura por fusión

La soldadura por fusión es el método de unión de materiales metálicos más utilizado en la investigación y aplicaciones industriales, debido a la versatilidad de los procesos de soldadura que emplean el método de fusión y solidificación.

Los procesos de soldadura que utilizan el método de fusión y solidificación, se pueden agrupar de la siguiente forma (Ver Tabla 2.2), en donde se destacan los procesos de soldadura por arco eléctrico, por ser los más económicos, versátiles y portátiles de los procesos de soldadura por fusión, al igual que el proceso de soldadura con gas combustible (Oxiacetileno).

Tabla 2.2 Clasificación de los procesos de soldadura por fusión.

Procesos de soldadura con arco eléctrico	Procesos de soldadura de alta concentración de energía	Procesos de soldadura con gas combustible	Otros procesos de soldadura
Electrodo revestido	Por plasma	Oxiacetileno	Electro escoria
Con gas de protección TIG, MIG y MAG, (Ar, He, CO ₂ etc.)	Rayo Laser (CO ₂) y cristales de Nd etc.	Hidrógeno monoatómico (H ⁺)	Electro gas
Arco sumergido	Electrón Beam Haz de electrones	Gas natural	
Electrodo tubular			

La energía que se desarrolla en los procesos de soldadura por arco eléctrico. Se puede determinar por medio de la siguiente ecuación.

$$Q = \frac{V I}{v} \quad (2.1)$$

Donde **Q** es la energía desarrollada por el arco eléctrico en Joules/seg o Joules/mm, **V** es el voltaje aplicado durante la soldadura en voltios, **I** es la intensidad de corriente en amperios y **v** es la velocidad de avance de la soldadura en mm/seg.

Las características más importantes de los procesos de soldadura por arco eléctrico son: el establecimiento del arco eléctrico entre el extremo libre de un electrodo y la superficie de una pieza metálica (Figura 2.6). Lo anterior depende del voltaje aplicado entre el electrodo y la pieza de trabajo. La estabilidad del arco eléctrico está en función de la facilidad de formación del gas plasma. El gas plasma depende del voltaje de trabajo aplicado, del gas de protección y su facilidad para ser ionizado.

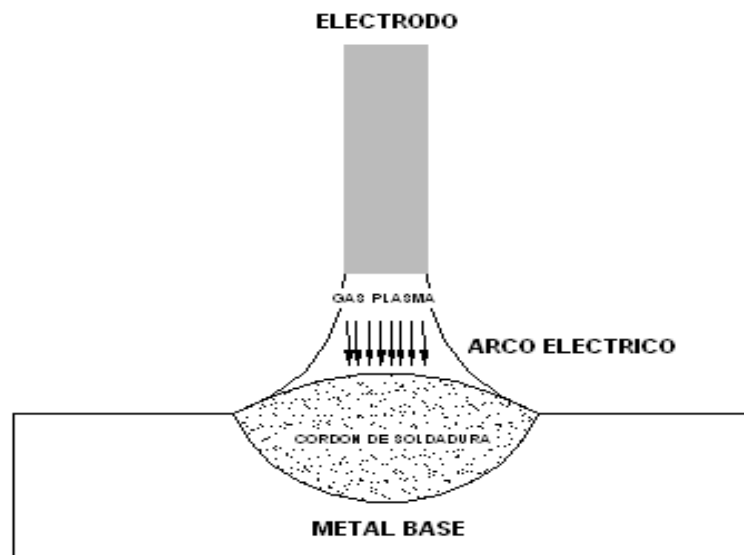


Figura 2.6 Esquema del arco eléctrico en soldadura por fusión

2.10. Aspectos generales de la soldadura

Al depositar un cordón de soldadura se pueden originar distintos cambios provocados por el proceso y en general por la influencia del calentamiento para realizar la soldadura. Las zonas que se presentan en un cordón de soldadura son:

- Zona fundida (constituida únicamente por metal solidificado).
- Zona afectada por el calor (constituida por diferentes cambios microestructurales).
- Metal base.

En la soldadura, la fuente de calor y el baño de metal fundido tienen una temperatura considerablemente más elevada que en los hornos de fusión. El metal fundido se solidifica en cuestión de segundos y como resultado del enfriamiento rápido del baño de soldadura, las reacciones químicas que se inician en el metal fundido y en la escoria no tienen tiempo para completarse.

La solidificación del metal fundido en el baño de soldadura se ilustra en forma de diagrama en la Figura 2.7, la temperatura del metal fundido desciende, debido a la disipación del calor hacia el metal base y por radiación hacia la atmósfera.

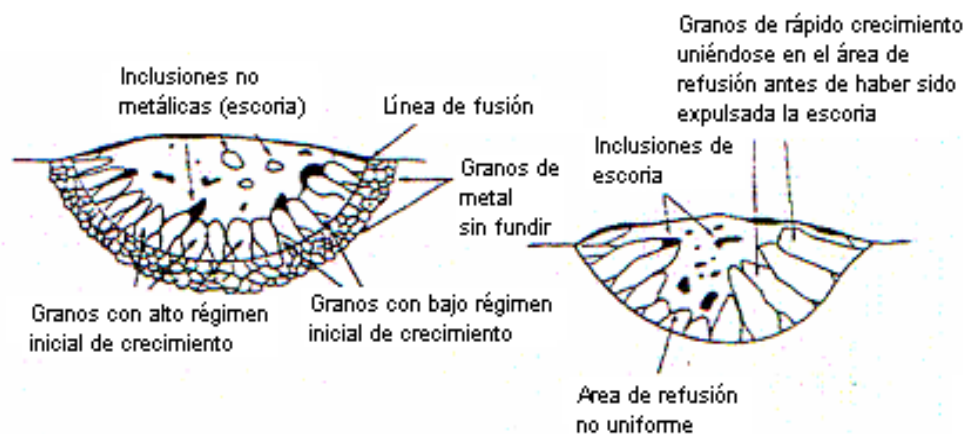


Figura 2.7.- Sección transversal de cordones de soldadura en los que se aprecian inclusiones de escoria.

Los granos aparecen primero en la línea de fusión, en donde la temperatura es relativamente baja, y crecen con rapidez diferente. Al aumentar su tamaño y hacer presión unos contra otros, cada uno actúa de acuerdo a la rapidez con que crecen. Los granos en crecimiento pueden empujar hacia fuera las inclusiones no metálicas, hasta la superficie de la soldadura. Esta es la razón por la que en la soldadura que se aplica hacia arriba, la escoria aparece sobre la superficie de la soldadura y no flotando hacia la raíz del cordón. No se trata de flotación en absoluto, sino de un estado en el que el material no metálico es forzado hacia afuera del metal líquido al comenzar a formarse los cristales y hacer presión unos con otros.

La solidificación uniforme del baño de metal se altera por refusión cuando se aplican pasadas subsecuentes. Esto puede resultar en zonas de metal fundido en las que se retarda el crecimiento de los granos. Estas regiones tienen, por tanto, probabilidades de contener inclusiones de escoria (Figura 2.8a). La estructura del metal de soldadura y la solidificación apropiada del baño, dependen, en cierto grado, de la relación de aspecto de la soldadura, es decir, la relación entre el ancho de la soldadura y su profundidad de penetración. Si la relación de aspecto de la ranura de la soldadura es menor de la unidad (de mayor profundidad que su anchura), las áreas de metal fundido que se forman se encontrarán en el centro de la sección transversal de la soldadura (Figura 2.8a), siendo posible allí la formación de acumulaciones de escoria, gas, etc.

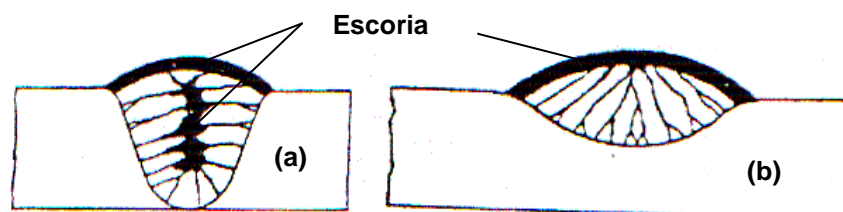


Figura 2.8.- Secciones transversales del cordón; a) con inclusiones de escoria y b) sin inclusiones de escoria.

En una ranura que es más ancha que profunda (relación de aspecto mayor que la unidad), las áreas de metal fundido que se forman al final (Figura 2.8b) estarán en

la parte media de la superficie de la soldadura, eliminándose totalmente las impurezas del metal de la soldadura.

2.10.1. Zona afectada por el calor

La zona afectada por el calor (ZAC), es la zona del metal base que durante el proceso de soldadura queda afectada por la acción térmica. Esta zona se manifiesta en cambios estructurales (Figura 2.9). La calidad de la unión soldada en gran medida depende de la estructura y de las propiedades de la ZAC.

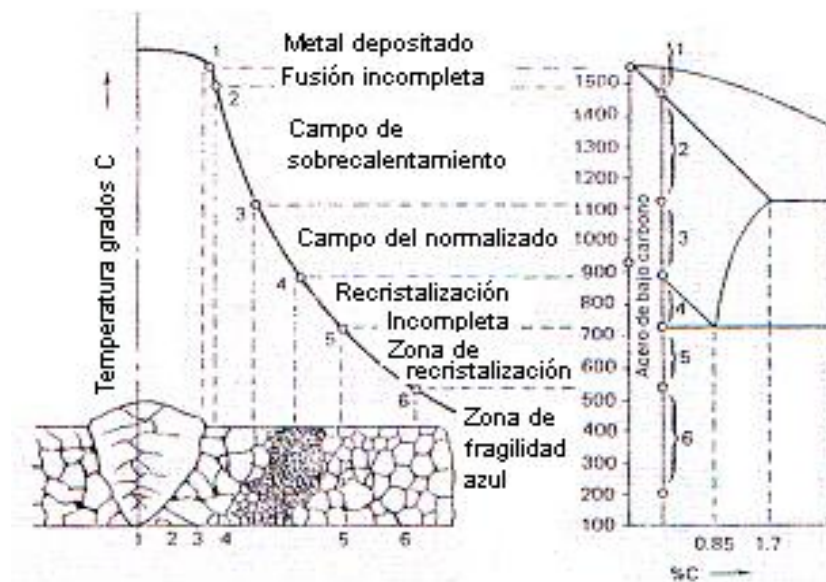


Figura 2.9.- Diagrama de la zona afectada térmicamente.

El ciclo térmico de la soldadura es uno de los criterios fundamentales para evaluar la influencia de los parámetros del régimen de soldadura en los cambios estructurales del metal base.

Los efectos que se producen en la ZAC como consecuencia de los ciclos térmicos son:

- Cambios microestructurales (Disolución o precipitación de fases, crecimiento de grano, etc.)
- Variación de las propiedades mecánicas (resiliencia, resistencia a la tracción, tenacidad, dureza, etc.)

- Disminución de la resistencia a la corrosión.
- Generación de esfuerzos residuales.

En la ZAC ocurren los cambios más significativos en la estructura y propiedades del metal base, los cuales determinan la calidad de la unión soldada: resistencia, plasticidad, tenacidad, resistencia a altas temperaturas, resistencia a la corrosión. El ancho de la ZAC y sus cambios dependen de los procesos de soldadura empleados; tales como el régimen de soldadura, la composición del metal base, el espesor del metal base.

La Figura 2.9 muestra algunas alteraciones que ocurren en la estructura de la zona afectada por el calor en un acero de bajo contenido de carbono. Como la temperatura de la zona cercana a la soldadura varía de un lugar a otro, la microestructura de la zona afectada por el calor también varía. En el área sobrecalentada en la que el grano es grueso, el metal pierde ductilidad, y especialmente su resistencia al impacto. La zona afectada por el calor muestra también cambios de dureza, especialmente en el caso de los aceros sensibles al tratamiento térmico. Un incremento en la dureza va acompañado generalmente por un aumento en la fragilidad y una reducción en la ductilidad.

2.10.2. Propiedades del metal de soldadura

El reciente avance que se ha tenido en la tecnología para la fabricación de placas de acero, a su vez, ha reclamado nuevos desarrollos en procesos y materiales para soldadura a fin de producir depósitos de metal de soldadura con propiedades mecánicas esencialmente equivalentes a las del metal base. A lo largo de la década pasada, del gran volumen de literatura que trata con metales de aporte para aceros HSLA, la mayor parte de las investigaciones sobre el metal de soldadura ha sido concentrada sobre el logro de una tenacidad y una ductilidad máximas para un nivel de resistencia dado, por medio de un control de la microestructura del metal de soldadura. Existe al parecer un acuerdo general de que una microestructura consistente principalmente de ferrita acicular produce

propiedades mecánicas óptimas al metal de soldadura, desde el punto de vista de resistencia y tenacidad, en virtud de su alta densidad de dislocaciones^{14,15}. Por otra parte, la formación de grandes proporciones de bainita superior, ferrita Widmanstätten, o ferrita en las fronteras de grano, son consideradas como perjudiciales para la tenacidad ya que estas estructuras suministran rutas preferenciales para la propagación de grietas, especialmente cuando están presentes láminas continuas de carburos entre las placas. En el caso de las soldaduras con metal de aporte, los intentos para controlar el contenido de ferrita acicular en el metal de soldadura han conducido a la introducción de electrodos conteniendo desoxidantes complejos (Si, Mn, Al, Ti) y adiciones balanceadas de varios elementos aleantes (Nb, V, Cu, Ni, Cr, Mo, B)¹². En caso contrario se ha mejorado la microestructura del metal base seleccionando el proceso de soldadura adecuadamente.

En los depósitos de soldadura de acero, la fracción de volumen de inclusiones no metálicas es considerablemente más alto que en los productos de acero fundido a causa del tiempo limitado disponible para el crecimiento y separación de las partículas. El oxígeno es de particular interés al respecto, ya que un número alto de inclusiones de óxidos influyen fuertemente la transformación de austenita a ferrita, tanto por restringir el crecimiento de los granos de austenita como por suministrar sitios de nucleación favorables para varios tipos de constituyentes microestructurales (Ej. ferrita acicular)^{17,18}. Además, durante la solidificación del metal de soldadura, los elementos aleantes y las impurezas tienden a segregarse en la parte central de los espacios interdendríticos o intercelulares bajo condiciones de enfriamiento rápido¹⁵.

En consecuencia, el comportamiento de la transformación del metal de soldadura parece ser bastante diferente al del metal base, aún cuando la composición química nominal no haya sido cambiada significativamente por el proceso de soldadura¹².

En los depósitos de soldadura de aceros conteniendo proporciones altas de ferrita acicular⁶⁷ contribuyen directamente a la resistencia de la soldadura, aún a niveles de carbono relativamente bajos.

2.10.3. Esfuerzos en las uniones soldadas

El esfuerzo aplicado a la tubería actúa principalmente sobre el cordón de soldadura, éste se debe a la presión interna originada por el fluido transportado.

El esfuerzo en la dirección longitudinal a causa de la presión interna actúa a través de la soldadura circunferencial y en tuberías enterradas es normalmente solo un tercio o un medio del esfuerzo localizado⁶⁸. Sin embargo, la soldadura circunferencial puede también estar sujeta a esfuerzos térmicos por la expansión o contracción del tubo y a esfuerzos de flexión debido a fuerzas externas tales como las provocadas por los asentamientos del terreno.

Los esfuerzos residuales que actúan sobre la unión resultan de una combinación de los esfuerzos del trabajado (formado) de la tubería y los esfuerzos inducidos por la soldadura. En las soldaduras por arco sumergido (SAW), la magnitud del esfuerzo residual actuante sobre la unión es una función de: el espesor de la pared del tubo, la secuencia y número de pasadas en el proceso, las velocidades de calentamiento, del enfriamiento y otras variables. La mayoría de las tuberías con soldadura SAW longitudinal y algunas con costura helicoidal son expandidas en frío después de unir las y todos los tubos son probados hidrostáticamente. La expansión en frío frecuentemente reduce significativamente los esfuerzos residuales de tensión, mientras que la prueba hidrostática reduce éstos solo marginalmente. Por lo tanto, los esfuerzos residuales contribuyen más comúnmente al agrietamiento en la tubería no expandida. Sin embargo, la expansión en frío y la prueba hidrostática no siempre remueven los esfuerzos residuales. Por otra parte, algunas investigaciones han mostrado que un tratamiento térmico posterior a la soldadura puede mejorar la resistencia al SSC de muchas tuberías unidas por el proceso SAW^{15,69}.

La mayoría de las soldaduras circunferenciales en los ductos no son sujetas a un tratamiento térmico posterior a la soldadura, no son expandidas en frío o

sometidas a otra influencia para relevado de esfuerzos, y con frecuencia se supone que los esfuerzos residuales son próximos al esfuerzo de cedencia, aunque éste no siempre es el caso.

Algunas compañías dan un tratamiento térmico posterior a las soldaduras circunferenciales que estarán expuestas a algún ambiente agresivo o crítico, usando resistencias eléctricas o algún método exotérmico. El tratamiento térmico reduce los esfuerzos residuales⁷⁰.

2.10.4. Tubería con soldadura longitudinal utilizando el proceso de arco sumergido (SAW)

Los cordones aplicados durante la fabricación de la tubería y la soldadura circunferencial, realizada durante la construcción del ducto, son susceptibles al agrietamiento. Hay esencialmente dos tipos comunes de soldaduras en las tuberías de línea: por arco sumergido (SAW) (cordón longitudinal y en espiral) y por resistencia eléctrica (ERW). Hay tres tipos comunes de soldaduras circunferenciales: por electrodo revestido (shielded metal arc welding), por soldadura con protección de gas (gas metal arc welding) y soldadura de doble arco sumergido (submerged arc double-joint welds). Los esfuerzos residuales debido al formado del tubo y a la costura, y además los esfuerzos aplicados debido a las cargas, varían para cada tipo de soldadura y tienen una fuerte influencia sobre la susceptibilidad al agrietamiento de la tubería.

El agrietamiento de soldaduras duras ha sido por muchos años un serio problema en la industria petrolera. Investigaciones y experiencias de operación muestran que algunos tipos de soldaduras del tipo SAW son susceptibles al SSC a durezas tan bajas como 202 HV (94 R_B)¹⁴. Problemas similares no han prevalecido en ductos debido principalmente a las diferencias entre especificaciones de aceros, fundentes, y electrodos para soldadura^{71,72}.

Además de la dureza, pequeños defectos localizados de alta dureza pueden aparecer en las soldaduras SAW a causa del mezclado defectuoso de las

aleaciones fundidas en la soldadura. Tales defectos pueden o no guiar a una falla dependiendo de su tamaño, localización y las propiedades del metal circundante.

Más recientemente, la atención ha sido enfocada sobre el agrietamiento de la ZAC que no está sujeta a alta dureza sino que sucede en la zona blanda calentada justo por abajo o por arriba de A_1 . El agrietamiento en esta región es atribuido a un número de factores donde se incluyen: formación de microconstituyentes susceptibles (islas de martensita-austenita, colonias de perlita, diminutas partículas de carbonitruros de niobio), reducción de la resistencia a la cedencia y concentración de deformaciones en las regiones blandas^{15,73}.

2.10.5. Tubería con soldadura circunferencial

En este tipo de soldadura se emplean comúnmente tres procedimientos:

1. Soldadura de arco con electrodo revestido (SMAW)
2. Soldadura de arco con protección de gas (GMAW)
3. Soldadura por arco sumergido (SAW)

El primero es usado para campo y para soldar tramos de tubos en barcazas, el segundo es para campo, barcazas y para unión soldada doble, y el tercero para unión soldada doble.

Los mismos factores que influyen la resistencia de otros tipos de soldaduras al SSC aplican también para soldaduras circunferenciales, especialmente la dureza de la ZAC. La dureza de la ZAC es una función de la composición química del metal base, el número de pasadas y la velocidad de enfriamiento. La velocidad de enfriamiento es influenciada por el calor suministrado, el espesor de pared, la temperatura ambiente y el precalentamiento. Para una soldadura realizada con el proceso de soldadura SAW la dureza en la ZAC no debe exceder de 250 HV¹¹.

Para tubos de pared gruesa, los tratamientos térmicos posteriores a la soldadura son efectivos para reducir la dureza en la pasada de raíz y de la ZAC a límites aceptables.

La dureza en la soldadura y la ZAC por el proceso SMAW no han sido un serio problema a la fecha. Una razón para esto es que, cuando es necesario, los procedimientos de soldadura pueden ser desarrollados para maximizar el suministro de calor y el efecto de revenido debido a las multipasadas. Ocasionalmente, en pequeñas áreas de la ZAC adyacente a la raíz y a los pasos de cubierta pueden exceder de 250 HV, algunas veces por una considerable cantidad.

Tanto las soldaduras de respaldo, como las de reparación y las soldaduras para realizar derivaciones con el ducto en operación pueden conducir a una ZAC con alta dureza y susceptibilidad al SSC. Las soldaduras de respaldo de una sola pasada y las soldaduras reparadas no reciben los beneficios del revenido de las pasadas subsecuentes, y aún dos o tres pasos de soldadura pequeños no son revenidos suficientemente para eliminar la susceptibilidad. Una segunda pasada cambia la dureza de la ZAC del cordón raíz¹⁴. La influencia de la resistencia y las durezas asociadas sobre la susceptibilidad al SSC han sido admitidas en los últimos 40 años⁷⁴. Los límites de durezas recomendados para evitar agrietamiento tienen un rango de 20 a 30 R_C⁷³, pero los 22 R_C y su equivalente en otras escalas de durezas es la más común.

La dureza máxima en soldadura de ductos aparece en la ZAC, y es función de la composición química del metal base y de los ciclos térmicos inducidos por el proceso de soldadura. Afortunadamente, la tendencia en la fabricación de los aceros para ductos es hacia un uso continuo de microaleantes con rolado controlado y enfriamiento acelerado, para alcanzar la resistencia y tenacidad deseada sin un exagerado incremento en la templabilidad¹⁴.

Hay varios problemas sin resolver relacionados al uso de la dureza como una medida de la resistencia al SSC. Un problema es que la dureza, por debajo de la cual el agrietamiento ocurre, es una función del nivel de esfuerzo, la severidad del medio ambiente y la microestructura. Muchas pruebas de SSC son realizadas en o cerca del esfuerzo de cedencia, lo cual puede hacerlas conservadoras. El uso de pruebas de mecánica de fractura es un camino para la cuantificación de los niveles de esfuerzos críticos para un nivel de dureza dado. Similarmente, el medio

ambiente utilizado para realizar las pruebas de SSC son frecuentemente mucho más severos que los ambientes en servicio. Sin embargo, los altos esfuerzos y la severidad del ambiente son justificados sobre la base de que la duración de la prueba es sólo una fracción del tiempo de vida del componente en servicio.

Aunque la susceptibilidad al SSC generalmente se incrementa con el aumento de la dureza, algunas microestructuras son más susceptibles al agrietamiento que otras. Por ejemplo, la martensita revenida es más resistente que la bainita revenida o una mezcla de estructuras del mismo nivel de dureza. El grado de segregación, el tipo, el tamaño, la forma y distribución de inclusiones son otras variables microestructurales que influyen la resistencia al SSC⁷⁵.

Las juntas soldadas son los principales ejemplos de componentes estructurales, donde, las propiedades mecánicas finales dependen sobre todo de las características de la microestructura obtenida después del proceso de soldadura.

2.11. Fallas típicas reportadas en ductos de la industria del petróleo

Asimismo, los análisis que se han realizado respecto a las fallas ha demostrado que son muchos los factores que actúan individualmente o en conjunto. Tales factores pueden ser, falta de fusión, tratamiento térmico nulo o defectuoso, segregación de impurezas, inclusiones no metálicas, etc.

De acuerdo a las fallas reportadas por PEMEX en la mayoría de los casos estas ocurren en la ZAC con el proceso de soldadura de resistencia eléctrica. La Tabla 2.2 muestra los reportes de fallas típicas en tubería.

Los ductos que transportan hidrocarburos presentan diferentes tipos de fallas, pero todos en su mayoría ocasionados por fenómenos de corrosión. Los ductos puestos en servicio en industrias petroleras son expuestos en ambientes corrosivos, los cuales, afectan en gran parte las propiedades mecánicas del material, y por lo general a consecuencia de esto fallan en determinado tiempo de servicio.

Tabla 2.3.- Resumen de fallas típicas en ductos.

No.	AÑO/REPORTE	PROYECTO	DESCRIPCIÓN	PROCESO DE UNION	CAUSAS
1	1996/60146001	EA4026	12" Poliducto Madero – Cadereyta.	ERW	Porosidad en soldadura
2	1994/40260003	EAB0526	12" Poliducto Guaymas-Cd. Obregón	ERW	Sobrepresión y fragilidad en soldadura
3	1994/40260005	EAB0526	8" Gasolinoducto Poza Rica – Barrera Norte Tuxpan	ERW	Segregación localizada
4	1993/3026001	JAA-0526	12" Oleoducto Juancho – San Juan del Río	ERW	Mala calidad y daño mecánico
5	1992/387	JAA-0166	36" Batería Cárdenas Norte – Batería Paredón	ERW	SSC y deficiencia en cordón de soldadura
6	1991/1144	JAA-0166	24" y 10" Gasoducto Valtierra – Cd. Lázaro Cárdenas y Poliducto Salamanca – Morelia	ERW SAW	Fractura por daño mecánico
7	1991/1248	JAA-0166	16" Poliducto Poza Rica – México	ERW	Movimiento de terreno
8	1991/297	JAA-0166	10" Amonioducto Cosoleacaque – Pajaritos	ERW	Sobrepresión
9	1991/207	JAA-0166	20" Etanoducto Cactus – Cangrejera	ERW	Falta de fusión
10	1990/1059	JAA-0166	Tubo 2" y 1/2" empleados para escapes	ERW	Sobrecalentamiento y falta de fusión
11	1989/3033	P-0936	10" Campo Otate, Agua Dulce, Veracruz	ERW	Falta de fusión, grietas
12	1986/P-638	P-0160	Oleoducto 18" U.P. La Venta – Paso Nuevo	ERW	Tratamiento térmico nulo o defectuoso. Generación de microestructuras agresivas (perjudiciales)

2.12. Agrietamiento por hidrógeno de la unión soldada

La explicación del efecto del hidrógeno en el agrietamiento se basa en la solubilidad de este elemento en el hierro en función de la temperatura.

El considerable gradiente térmico que se establece durante la soldadura entre el metal fundido a alta temperatura y el metal base todavía frío, puede en el caso favorable de una atmósfera rica en hidrógeno, provocar en el metal un gradiente paralelo de concentración de hidrógeno disuelto¹⁵.

Los átomos de hidrógeno difunden en la red cristalina del acero y tienden a sobresaturarlo cuando éste se encuentra totalmente frío. Estos átomos expulsados de la solución sólida se recombinan instantáneamente en moléculas de hidrógeno insolubles en el metal y crean tensiones muy elevadas en la red cristalina, que pueden sobrepasar la carga de ruptura y agrietar localmente el acero^{72,76,77}.

El hidrógeno fijado en la ZAC a través de la zona fundida de una soldadura por arco eléctrico manual depende del electrodo, esencialmente por la naturaleza del revestimiento y del grado de secado que posea. El hidrógeno no puede ser absorbido en estado de fusión si éste no se encuentra en su forma atómica. La elevada temperatura en la zona del arco eléctrico hace que el hidrógeno se presente en forma de protones y pase con facilidad al baño de metal líquido. La distribución de temperatura en la zona de la soldadura, y las diferentes propiedades de solubilidad y difusión del hidrógeno en las distintas fases del hierro hace que éste pase a las zonas frías partiendo de las calientes. En la Figura 2.10a, el hidrógeno existente en la zona 1, producto del propio enfriamiento del cordón y del traslado del arco eléctrico, se presenta en la zona 2 en la que, al tener menos temperatura, predomina la fase ferrítica más la cementita. Como resultado de la baja solubilidad del hidrógeno en la ferrita y alta capacidad de difusión éste se traslada hacia la zona 3. El producto de la temperatura se encuentra todavía en la fase de austenita, donde el hidrógeno es más soluble.

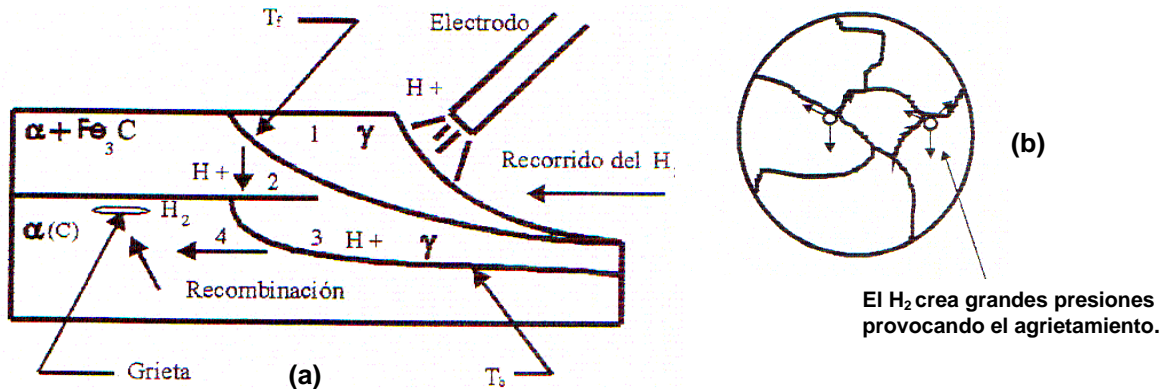


Figura 2.10.- a).- Forma de la difusión del hidrógeno hacia la zona afectada por el calor. b).- Concentración del hidrógeno molecular en diferentes zonas de la estructura provocando el agrietamiento de la unión.

Por la baja difusión a través de esta fase (austenita) el hidrógeno no va mucho más allá de la zona de sobrecalentamiento. Debido al enfriamiento del metal, la zona 3 se convierte en la zona 4, donde el acero ya, a menos temperatura se caracteriza por la fase ferrítica.

Como consecuencia de la baja solubilidad del hidrógeno en dicha fase como ya se ha señalado, éste es expulsado hacia las discontinuidades de la estructura convirtiéndose nuevamente en hidrógeno molecular, creando tensiones elevadas que al sobrepasar el límite de rotura del material puede ocasionar agrietamiento (Figura 2.10b). Si junto a las tensiones provocadas por el hidrógeno existen tensiones como consecuencia de estructuras de temple de elevada dureza, entonces el agrietamiento es factible.

La tendencia del acero hacia la formación de grietas en frío, está relacionado con su templabilidad la cual ocasiona un incremento de la dureza por la acción del ciclo térmico de soldadura y la saturación del metal de la costura con Hidrógeno.

La templabilidad de los aceros crece con el incremento de los elementos de aleación en él y por tal razón el carbono equivalente (CE) constituye un indicador orientador acerca de la sensibilidad al agrietamiento en frío⁷⁸.

La continuidad de la junta es una característica indispensable en la mayoría de las uniones soldadas⁷⁹. Producto del calentamiento y fusión locales, en el metal de la

unión ocurren procesos físico-químicos que determinan el grado de no homogeneidad de las propiedades de la unión con relación al metal base, o que provocan la aparición de defectos en forma de poros, inclusiones no metálicas, grietas, etc. Esto está relacionado con un concepto fundamental dentro de la soldadura: la soldabilidad.

Los defectos del tipo macro y microgrietas surgen en la zona de unión soldada y pueden dividirse en los siguientes grupos de acuerdo al intervalo de temperaturas en que se formen^{80,81}.

1. Macro o microgrietas en caliente, son aquellas que se forman durante el proceso de enfriamiento a elevadas temperaturas en el intervalo correspondiente desde la temperatura de 723 a 900°C.
2. Grietas en frío, o sea, grietas provocadas por el hidrógeno, retardadas, que se forman habitualmente luego de concluida la soldadura, a temperaturas inferiores a los 200-300°C.
3. Grietas de revenido, son las que se forman después de este tratamiento térmico de la unión.
4. Grietas laminares, las cuales, aunque pueden formarse a elevadas temperaturas (por ejemplo, una microgrieta en caliente), pueden desarrollarse sin embargo, en estado frío y tienen una morfología característica.

Las grietas en frío, grietas provocadas por Hidrógeno o grietas retardadas, son defectos que surgen al finalizar la soldadura o después de la realización de una pasada, cuando la temperatura en la zona de la unión soldada se encuentra por debajo de los 200-250°C^{16,80,82}. Estas grietas pueden surgir tanto en la zona afectada por el calor como en la zona fundida. De acuerdo a su colocación se clasifican en grietas longitudinales, transversales (que son más comunes en uniones de grandes espesores), o en la ZAC⁸³. Estas últimas surgen en aquellos lugares donde la temperatura se caracteriza por un determinado sobrecalentamiento por encima de los 800°C.

2.13. Resistencia a la corrosión bajo esfuerzo asistido por H₂S (SSC) en la unión soldada

Debido a que al soldar pueden producirse zonas de alta dureza y altos esfuerzos residuales, las uniones frecuentemente son susceptibles al SSC. Aunque son relativamente pocos los reportes que concluyen que el mecanismo de las fallas en tuberías es el SSC (o puede ser que dicho mecanismo no ha sido detectado de manera más continua debido a las deficiencias en los análisis de fallas), la tendencia a la fabricación de tuberías esta dirigida hacia:

- a).- El incremento de la resistencia de los aceros para tubería.
- b).- El aumento en el transporte de hidrocarburos con ambientes agresivos.

El SSC en tuberías tiene dos orígenes: el primero, internamente, al transportar humedad, productos amargos o agua que contenga una bacteria sulfato reductora (BSR) y el segundo externamente por el contacto con el suelo o el agua si estos contienen a la BSR.

El origen interno del SSC es mucho más común que el externo, el cual es raro. Las variables ambientales que incrementan la entrada de hidrógeno al acero, tales como pH bajo, alta presión parcial del H₂S, etc., incrementan la probabilidad de agrietamiento.

Por otra parte, las tuberías que transportan productos de gas amargo son susceptibles también a otro tipo de falla algunas veces llamadas agrietamiento escalonado o agrietamiento inducido por hidrógeno, (HIC). Este tipo de agrietamiento es independiente del esfuerzo aplicado al ducto (presión interna) y el código que trata con este tipo de agrietamiento es el NACE TM-0284-2003⁸⁴.

2.14. Corrosión por CO₂

Las implicaciones del CO₂, el cual frecuentemente es producido junto con el H₂S, no se pueden ignorar. El CO₂ disuelto en agua forma el ácido carbónico, el cual es un ácido débil, sin embargo en soluciones con valores de pH bajos, acelera la

corrosión. La corrosión a causa de CO_2 puede resultar en un adelgazamiento uniforme del material o en un ataque localizado en forma de picadura. Los factores primarios que afectan la corrosión por CO_2 son: la presión parcial, la temperatura, el contenido de cloruro y la velocidad de corrosión.

En general, un incremento en la temperatura y/o en la presión parcial del CO_2 incrementará la velocidad de corrosión en los aceros al carbono⁸⁵. Este incremento en la velocidad de corrosión se mantiene lineal solo hasta 1 atm (0.1 MPa) de presión parcial del CO_2 . A presiones parciales más altas la linealidad de la velocidad de corrosión es mantenida solo bajo ciertas condiciones de flujo aunque llega a nivelarse bajo condiciones estáticas⁸⁵. La velocidad de corrosión es limitada a causa de la formación de una capa semiprotectora de carbonato de hierro (FeCO_3). La estabilidad de esta capa y su grado de protección depende de la presión parcial del CO_2 y de la temperatura. A temperatura por encima de 160°F (71°C), la película de carbonato es frecuentemente más resistente y protectora.

Se ha demostrado la dependencia de la corrosión por CO_2 con respecto a la temperatura⁵³, para aceros al carbono y aceros al cromo. Así, se ha observado que mientras el comportamiento de los aceros al carbono es errático, el incremento en el contenido de cromo hasta un 25% reduce la corrosión eventualmente hasta cero.

Al menos 9% de cromo es necesario para proveer protección contra la corrosión por ácido carbónico producido por CO_2 . Los aceros con 9% de cromo sin embargo, pueden ser marginalmente resistentes a algunos ambientes, por esto, es práctica común usar de 12% a 13% de cromo en los aceros para resistencia a la corrosión por CO_2 ⁸⁶.

La adición de cloruros al ambiente crea interacciones complejas, dependiendo de la concentración del cloruro, la presión parcial del CO_2 y la temperatura. Cuando otras especies (por ejemplo, H_2S y azufre elemental) son adicionadas al ambiente, las interacciones y la corrosión resultante llegan a ser más complicadas y difíciles de predecir. Pequeñas concentraciones de H_2S , sin embargo, pueden causar SSC a aceros con 9% y 13% de cromo, de este modo estos no son usados típicamente en servicio amargo.

Aunque existe alguna evidencia de laboratorio para la fisuración de aceros al carbono y de baja aleación en ambientes con CO_2 , a la fecha ninguna falla de campo ha sido atribuida a esta causa. Si el CO y CO_2 están presentes, entonces, dependiendo de su relación, estos dos gases pueden inducir SCC².

2.15. Métodos de prueba SSC

La selección de materiales y el control de calidad son pasos claves en el diseño para servicio amargo. Por esto, es necesario un entendimiento preciso de cómo los materiales deben comportarse en un ambiente específico para tomar decisiones apropiadas al diseño.

Los especímenes para los ensayos más comúnmente usados para determinar la resistencia al SSC son: la barra lisa flexible (smooth tensile bar), la doble viga en voladizo (DCB), el anillo en C y la barra para flexión (bent-beam). La NACE ha desarrollado el estándar NACE-TM-01-77⁸⁷, el cual describe el uso de cada una de estas pruebas.

Los ingenieros en materiales usan la mecánica de la fractura para evaluar la tolerancia de estructuras a grietas. La mecánica de fractura permite el cálculo de un valor crítico, K_{IC} , que predice el inicio del crecimiento de una grieta inestable, es decir, el inicio de la fractura. El ensayo DCB puede medir, pero no calcular valores similares para metales en H_2S . El ensayo DCB usa la mecánica de fractura para derivar un valor de la intensidad del esfuerzo umbral para crecimiento de grietas asistido por algún ambiente. Antes de que las probetas sean expuestas al ambiente de prueba tal como lo describe el estándar NACE-TM-01-77⁸⁷, éstas son preparadas iniciando una grieta por fatiga a lo largo del plano de fractura de la probeta en el vértice de una muesca maquinada. La interacción con el ambiente de prueba y la concentración de esfuerzos en la punta de la grieta causa que la grieta se propague si el material es susceptible. El factor de intensidad de esfuerzo umbral al SSC, K_{ISSC} , es entonces determinado.

2.16. Justificación

La mayoría de los estudios realizados en aceros clasificación API Spec 5L X-65 se han enfocado a evaluar la resistencia a la corrosión del metal base en forma de placa, pero hay pocos estudios enfocados al comportamiento de cordones de soldadura en tubería en medios amargos⁸⁸⁻¹⁰¹. Lo que comúnmente se hace en estas investigaciones es reproducir en laboratorio las microestructuras obtenidas en los cordones de soldadura principalmente por medio de ciclos térmicos, y otras técnicas empleadas para tener una mayor área de trabajo y poder determinar el efecto de los diferentes medios en relación con la microestructura^{92,102}. Los estudios que se realizaran en el presente trabajo se efectuaran directamente en las uniones soldadas tal y como se suministran las tuberías por PMT (Productora Mexicana de Tubería), simulando las condiciones de trabajo que se presentan en servicio en nuestro país (composición, pH, temperatura, etc.). Es importante representar estas condiciones debido a que el comportamiento es muy diferente a las condiciones presentadas en otros países¹⁰³⁻¹¹⁴. Por ejemplo se han realizado estudios de estos aceros en ambientes que contienen amoníaco, O₂, CO₂, Na₂CO₃, NaHCO₃, solución NACE saturada con gas natural (CH₄ + 15% H₂S + 9% CO₂), solución NACE sin NaCl, con un pH neutro y pruebas electroquímicas etc^{96,97,99,115-117}.

Los procesos de soldadura que mayormente se han utilizado en la unión de este tipo de aceros para la industria petroquímica son los procesos: SAW (arco sumergido), GMAW (arco protegido), SMAW (electrodo revestido) y ERW (resistencia eléctrica)^{94,118-126}. En el transcurso de los años, el uso de tuberías resistentes a medios más agresivos ha generado el estudio de modificaciones en algunos procesos de unión, como son: ERW, Homopolar Welding y SAW, con el propósito de hacerlos más eficientes y que presenten una mayor resistencia a las condiciones de servicio (corrosión, presión, medio ambiente, etc.)¹²⁷. De acuerdo al análisis realizado en el cordón de soldadura empleando la nueva técnica de unión, se observa una microestructura de refinamiento de grano en la ZAC (zona afectada por el calor) y la ausencia de crecimiento columnar típico de un cordón de soldadura, con lo cual se espera que presente una mejor resistencia en

presencia de medios amargos. Con esta nueva técnica de unión se aprovechará mejor la energía térmica desarrollada por el arco eléctrico, ya que el arco eléctrico se establece entre el material a soldar y una placa delgada o el material de aporte que se coloca en la parte superior del material a soldar, con lo cual se elimina la pérdida de energía por radiación y convección debido al gas de protección, tal como ocurre cuando el arco eléctrico se establece en condiciones normales^{90,91}.

Este tema de tesis es parte de un proyecto de investigación que se llevo a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo para PEMEX, el cual se titula “ESTUDIO DE CORROSION ASISTIDA POR H₂S Y CO₂ EN DUCTOS”.

CAPITULO 3

3. Procedimiento experimental

En este capítulo los materiales, las técnicas experimentales, los procedimientos de soldadura, el equipo y los métodos de preparación utilizados en este trabajo de investigación son presentados. Dentro de las pruebas se incluye la caracterización microestructural de la soldadura obtenida del proceso de soldadura SAW, ensayos de tensión, microdureza y análisis de fractura.

En el presente proyecto de investigación se preparó el acero API 5L Grado X-65 para soldarlo utilizando tres procesos de soldadura:

1. Proceso de arco sumergido (SAW).
2. Proceso de arco eléctrico indirecto (AEI).
3. Proceso de arco eléctrico con protección de gas (MIG).

Tres tipos de pruebas fueron llevadas a cabo para cada proceso de soldadura, las cuales son ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT), pruebas electroquímicas de polarización y permeabilidad de hidrógeno a tres temperaturas diferentes (25°C, 37°C y 50°C) en solución NACE saturada con H₂S por 20 minutos.

3.1. Material utilizado

La tubería API 5L Grado X-65 fue proporcionada por PMT (Productora Mexicana de Tubería), con un diámetro de 24 pulg., y un espesor de 0.562 pulg. La composición química se muestra en la Tabla 3.1. Esta tubería fue soldada por PMT longitudinalmente utilizando el proceso de soldadura SAW.

Tabla 3.1. Composición química del acero (% en peso).

Acero	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	V	Ti
X-65	0.07	1.46	0.25	0.012	0.002	0.042	0.051	0.10	0.02	0.1	0.070	0.018

Se prepararon placas de la tubería del acero API 5L Grado X-65 de dimensiones 30cm de largo, 10 cm de ancho y 12 mm de espesor para soldar longitudinalmente utilizando la nueva técnica de unión llamada Arco Eléctrico Indirecto (AEI) ver figura 3.1.



Figura 3.1. Fotografía de la técnica de arco eléctrico indirecto (AEI).

Esta nueva técnica es una variación del proceso de arco eléctrico con protección de gas (MIG). Este proceso consiste principalmente de dos placas del metal base, una placa de respaldo, el metal de relleno, el metal de aporte y el arco eléctrico. Con esta técnica de unión se aprovecha mejor la energía térmica desarrollada por el arco eléctrico, el cual se establece entre el electrodo de alimentación y el metal

de aporte que se coloca en la parte superior del material a soldar (Ver Figura 3.2), con lo cual se elimina la pérdida de energía por radiación y convección debido a la columna del arco eléctrico y al gas de protección, tal como ocurre cuando el arco eléctrico se establece en condiciones normales. Las gotas resultantes en forma de rocío producen una pileta líquida sobre las paredes de las placas a unir, la alta temperatura del metal fundido produce la unión.

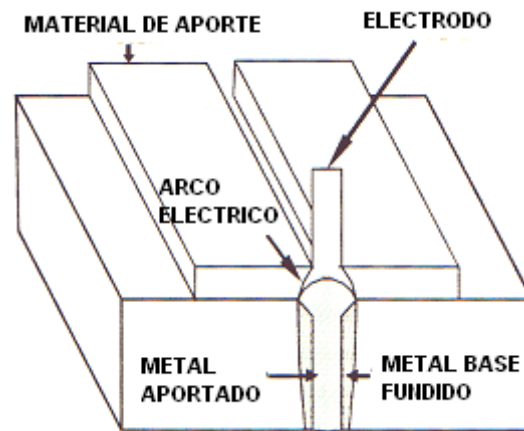


Figura 3.2. Representación esquemática de la técnica de arco eléctrico indirecto.

En este proceso se modificaron dos variables operativas de soldadura, la velocidad de avance y la velocidad de alimentación con el propósito de obtener los parámetros de soldadura para lograr la unión de una pasada y de penetración completa, los cuales se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de soldadura para el proceso de AEI.

Parámetros	Valores
Corriente	308 A
Voltaje	20 V
Velocidad de avance	3.6 mm/s (0.142 pulg/s)
Flujo de Argon	22 l/min (0.77 pies ³ /min)
Temperatura de Pre calentamiento	250°C (482°F)
Calor aportado	17.11 kJ/cm
Stick Out	12 mm (0.472 pulg)

Para corroborar el proceso de soldadura (AEI), se prepararon placas del mismo acero y se utilizó el proceso de arco eléctrico con protección de gas (MIG), con el cual se obtuvieron los parámetros de soldadura ver Tabla 3.3 el cual se realizo en multipasadas (6).

Tabla 3.3. Parámetros de soldadura para el proceso MIG

Cordón	Corriente (A)	Voltaje (V)	Velocidad de avance (mm/seg.)	Stick Out (mm)	Temperatura (°C)	Calor aportado (kJ/cm)
1	250	21	3.6	12	Medio ambiente	14.58
2	290	21	3.6	12	Medio ambiente	16.92
3	300	20	3.6	12	Medio ambiente	16.67
4	300	21	3.6	12	Medio ambiente	17.5
5	290	21	3.6	12	Medio ambiente	16.92
6	300	21	3.6	12	Medio ambiente	17.50

Para los procesos de soldadura (AEI y MIG), el electrodo empleado en la unión de las placas de acero X-65 fue un ER70S-3 con una composición química que consiste principalmente de 0.08 %C, 1.1% Mn y 0.6% de Si.

3.2. Caracterización microestructural de los cordones de soldadura

Una vez soldadas las placas con los diferentes procesos de soldadura se cortaron transversalmente (Ver Figura 3.3) para obtener las probetas, las cuales se pulieron a espejo con papel lija de SiC del número 150 a 1200, y posteriormente se atacaron con Nital al 2% para su caracterización microestructural utilizando un microscopio óptico marca nikon-optiphot.

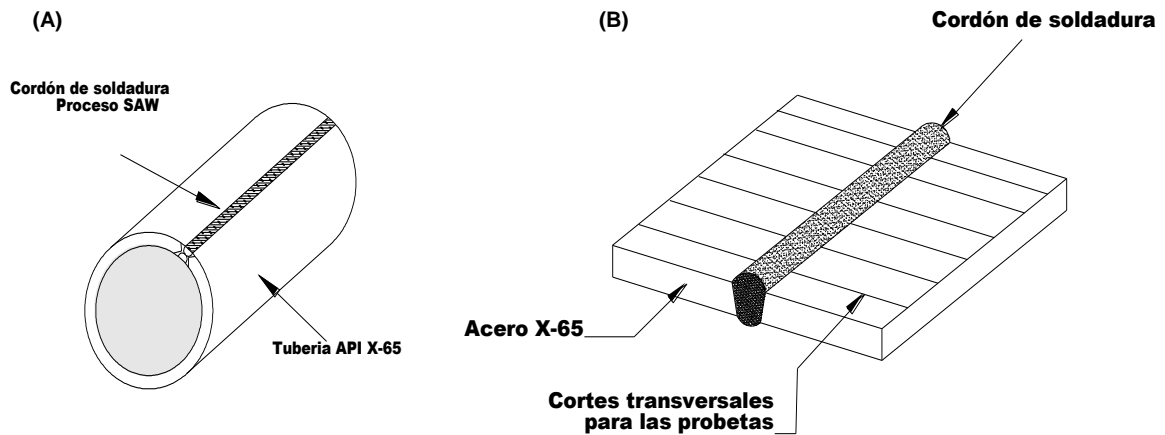


Figura 3.3. Representación esquemática de los cordones de soldadura, la figura (A) corresponde a la soldadura por el proceso SAW y la figura (B) a los cordones utilizando el proceso de AEI y MIG.

Posteriormente a las probetas pulidas se les midió la microdureza Vickers para obtener los perfiles de dureza^{128,129}. Las indentaciones se realizaron transversalmente a la mitad de los cordones de soldadura a intervalos de 0.250 milésimas a través de las diferentes zonas del cordón de soldadura (Metal base, Zona de fusión y Zona afectada por el calor).

3.3. Pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (SSRT)

El procedimiento para evaluar la susceptibilidad de los cordones de soldadura al agrietamiento bajo corrosión y esfuerzo (SSC, Stress Sulphide Cracking), incluyendo la fragilización por hidrógeno (HE, Hydrogen Embrittlement) es el ensayo SSRT siendo este un ensayo de tensión llevado a cabo a velocidades de deformación extremadamente lentas en la presencia de un medio corrosivo. Las velocidades de deformación comúnmente usadas varían de 1×10^{-3} a $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Un ensayo convencional de tensión requiere sólo de unos minutos para completarse a

una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ dependiendo de la solución empleada, mientras que un ensayo empleando velocidades de deformación lenta, por ejemplo de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, puede tomar una semana para completar el ciclo. El efecto principal de velocidades de deformación lentas, en combinación con el medio corrosivo, es acelerar el inicio del agrietamiento en materiales susceptibles. La susceptibilidad al agrietamiento se indica por una disminución de las propiedades mecánicas (Ej., elongación, resistencia a la tensión, reducción de área) sobre las observadas en un medio inerte y en algunos casos, por la presencia de grietas secundarias a lo largo de la longitud calibrada de la probeta¹³⁰. La mayor ventaja de la técnica SSRT sobre las técnicas de carga ó flexión constante es que el tiempo del ensayo es generalmente más corto. La técnica SSRT también evita el problema de especificar el tiempo de ensayo, el espécimen es generalmente deformado hasta la falla y la duración del ensayo provee una indicación de la susceptibilidad al agrietamiento.

El término de corrosión bajo esfuerzo se usa para designar las fallas prematuras de tipo frágil de estructuras metálicas que ocurren por un agrietamiento producido ó asistido por un medio corrosivo, bajo condiciones de carga estática. La propagación del agrietamiento es el resultado de la interacción entre el esfuerzo mecánico de tensión y un medio corrosivo específico. Esfuerzos de tensión por debajo del punto de cedencia son suficientes para causar SSC y pueden aplicarse externamente, ó pueden estar presentes como esfuerzos residuales, producto de las operaciones de fabricación de las estructuras metálicas.

Los medios que causan SSC son acuosos, tales como capas condensadas de humedad o soluciones conteniendo especies agresivas. El tiempo de las condiciones de servicio puede llevar a favorecer la interacción de los factores que promueven la iniciación del SSC en estructuras metálicas susceptibles.

El agrietamiento bajo esfuerzo asistido por H_2S (SSC), es la falla de metales causada por la acción simultánea de esfuerzos y del hidrógeno absorbido proveniente de la corrosión por ácido sulfhídrico acuoso.

La corrosión bajo esfuerzo puede ser intergranular o transgranular. La fallas transgranulares son menos comunes que las intergranulares, aunque ambos

modos de agrietamiento pueden estar presentes en la misma zona de falla, dependiendo de las condiciones de operación.

El procedimiento del ensayo puede resumirse como sigue: El espécimen se expone a un esfuerzo de tensión uniaxial que se incrementa continuamente, impuesto mediante una velocidad de deformación lenta y constante, en la presencia de un medio acuoso corrosivo a una determinada temperatura. Los parámetros de ductilidad (elongación plástica y reducción en área) obtenidos de la evaluación del espécimen junto con la observación visual de una sección calibrada y morfología de su superficie fracturada se usan como indicadores de la resistencia al SCC en el medio de prueba. Estos resultados se comparan entonces con los resultados de un espécimen similar ensayado en un medio inerte para cuantificar la resistencia o susceptibilidad al SCC en el medio de prueba.

Los ensayos de desplazamiento y carga constante frecuentemente requieren temperaturas elevadas o soluciones concentradas para acelerar el ensayo de laboratorio. En el ensayo a velocidad de deformación lenta, la deformación continua es el agente acelerador, debido a esto el ensayo es considerado como conservativo, porque una aleación que muestre resistencia al SCC en este tipo de ensayo, debe ser resistente durante el servicio bajo condiciones corrosivas similares.

Las probetas fueron maquinadas de acuerdo a la NACE TM 0198-2004¹³¹ (Ver Figura 3.4), en forma cilíndrica con una longitud máxima de 25.00 mm y un diámetro de 2.50 mm obtenidas perpendicularmente al cordón de soldadura. Antes de las pruebas, las probetas se pulieron longitudinalmente con papel lija de SiC del número 600 y se desengrasaron con acetona. El cordón de soldadura debe quedar en el centro de la probeta.

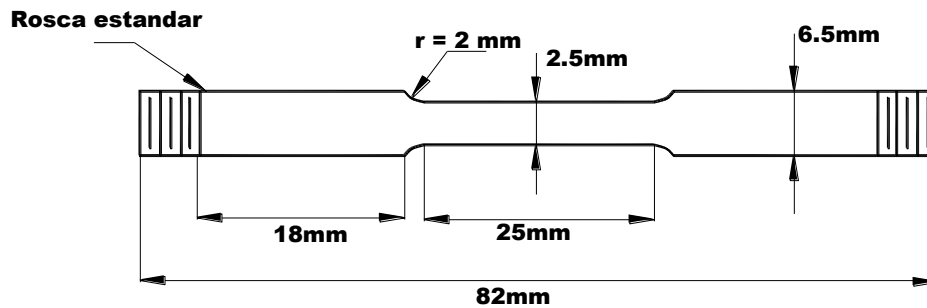


Figura 3.4. Dimensiones de las probetas utilizadas en las pruebas SSRT.

Una vez obtenidas las probetas de cada proceso de soldadura, se sometieron a las pruebas SSRT en una maquina marca ACME con una celda de carga de 50KN (Ver Figura 3.5). Se realizaron pruebas convencionales en aire (como un ambiente inerte) y posteriormente en una solución NACE [5% NaCl, 0.5% ácido Acético, 95% de Agua destilada y saturado por 20 minutos con ácido Sulhídrico (H₂S)]¹¹.

Estas pruebas se realizaron a una velocidad de deformación de $1.00 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ a tres temperaturas diferentes, 25°C, 37°C y 50°C respectivamente, la temperatura se controla mediante un termopar el cual estaba en contacto con la solución y conectado a un controlador de temperatura digital el cual enviaba la señal a una resistencia eléctrica la cual estaba en contacto con la autoclave para mantener la temperatura constante.

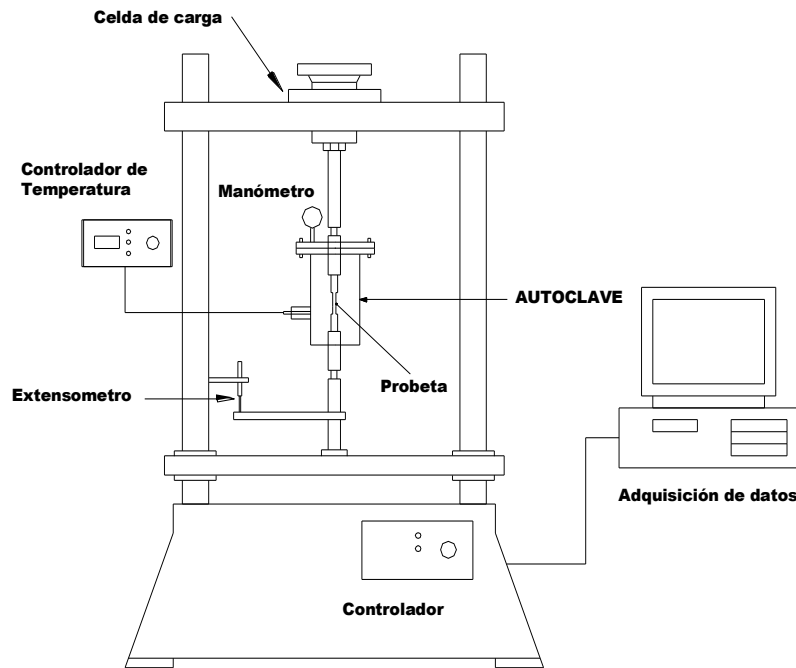


Figura 3.5. Representación esquemática del arreglo experimental empleado para realizar las pruebas SSRT en solución NACE saturada con H₂S.

Se realizaron tres pruebas para cada condición diferente. Una vez realizado el ensayo SSRT, la pérdida en ductilidad se evaluó en términos de la reducción del porcentaje en área (% RA) usando la siguiente ecuación.

$$\% RA = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde **A_i** y **A_f** son el área inicial y final respectivamente, para la obtención de las áreas inicial y final se midió el diámetro de las probetas antes y después de terminado el ensayo. El índice de susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo (**I_{scc}**) fue calculado usando la siguiente fórmula:

$$I_{SCC} = \frac{\%RA_{AIRE} - \%RA_{NACE}}{\%RA_{AIRE}} \quad (3.2)$$

Donde $\%RA_{AIRE}$ es el porcentaje de reducción de área en aire y $\%RA_{NACE}$ es el porcentaje de reducción de área en solución NACE saturada con H_2S . Un valor de I_{SCC} cercano a uno indica una alta susceptibilidad al SCC, mientras que un valor cercano a cero indica una baja susceptibilidad al SCC.

Una vez realizadas las pruebas SSRT, la fractura se analizó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (XL-30 ESEM PHILIPS). Los productos de corrosión se analizaron de acuerdo al ASTM G1-2003¹³², cortando longitudinalmente la probeta fracturada a la mitad la cual, una vez pulida, se observó en el Microscopio de Barrido.

Después de analizar la fractura y los productos de corrosión, las probetas se pulieron a espejo con papel lija de SiC del número 150 a 800, y posteriormente se atacaron con Nital al 2%, para ver la zona donde ocurrió la fractura (soldadura o metal base), utilizando un microscopio óptico marca nikon-optiphot.

3.4. Evaluación de la corrosión por pruebas electroquímicas.

Las evaluaciones de polarización, deberán ser realizadas utilizando las mismas condiciones del electrolito y temperatura que las utilizadas en las mediciones de permeabilidad de hidrógeno.

3.4.1. Curvas de polarización

Las evaluaciones de polarización electroquímicas son presentadas en una grafica que relaciona al potencial contra el logaritmo de la corriente, tal como se ilustra en la Figura 3.6. A partir de estas se determino la velocidad de corrosión instantánea, el potencial de pasivación y la evolución de hidrógeno, incluyendo el potencial de la celda a circuito abierto necesario para establecer los parámetros de las mediciones de permeabilidad de hidrógeno.

Se obtuvieron probetas transversales del cordón de soldadura de los diferentes procesos en forma cuadrada de 30 x 30 mm y un espesor de 1 mm, puliéndose a espejo con papel lija de SiC grados 180 a 1200. Una vez pulidos los cordones de soldadura, se obtuvieron las curvas de polarización a una velocidad de barrido de 1.0 mV/s, utilizando un potenciostato totalmente automatizado controlado por una computadora de escritorio (Ver Figura 3.7). Este sistema consta de tres electrodos: de referencia (calomel saturado), auxiliar (grafito) y de trabajo, conectados a un potenciostato. Se obtuvieron las curvas de polarización, una vez que el valor del potencial de corrosión E_{corr} , era estable, comenzando a -500 mV respecto del E_{corr} , y terminando a 300 mV más positivo que E_{corr} , con un escaneado de 1 mV/s.

Los valores de la densidad de corriente I_{corr} , se obtuvieron utilizando la extrapolación de Tafel (Ver Figura 3.6). Las pruebas se realizaron a tres temperaturas diferentes (25, 37 y 50)°C para los tres procesos de soldadura.

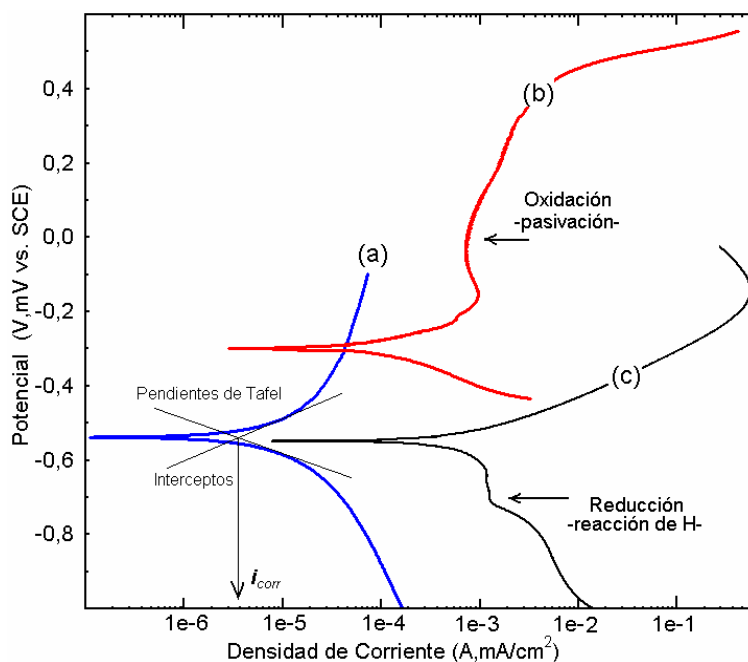


Figura 3.6. Curvas ilustrativas de las evaluaciones electroquímicas de polarización, donde (a), (b) y (c) son las diferentes curvas que se pueden obtener con diferentes materiales.

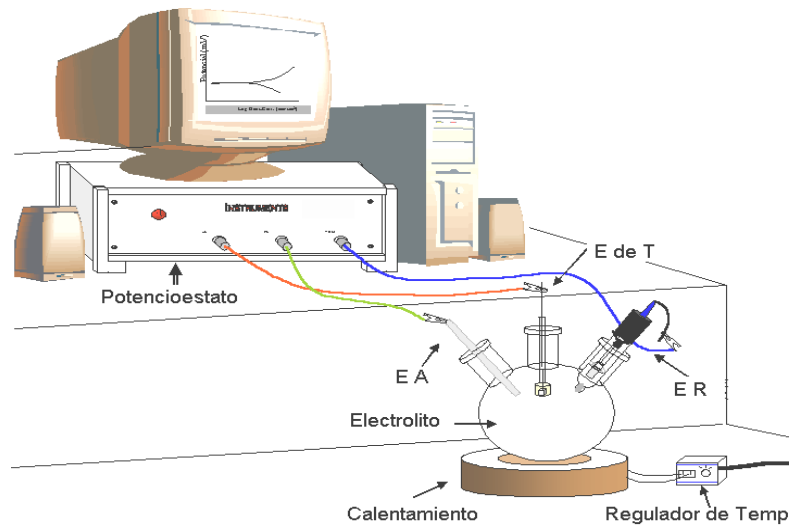


Figura 3.7. Arreglo de la celda electroquímica de tres electrodos, donde el electrolito es solución NACE saturada con H_2S por 20 minutos.

3.4.2. Evaluación de la permeabilidad de hidrógeno

Generalmente, el ingreso de hidrógeno en los materiales constituye una fase de un proceso complejo que involucra conversión del hidrógeno, en la forma de un protón hidratado o de una molécula de agua en el electrolito, hacia hidrógeno disuelto en el metal. Antes de que el hidrógeno pueda entrar en el metal, tiene que ser primeramente absorbido como hidrógeno atómico el cual, generalmente puede resultar de las reacciones de corrosión correspondientes al proceso de electrodeposición y de la descomposición de los gases.

El hidrógeno atómico, formado como parte de la reacción de corrosión puede difundir a través de la red metálica debido a su pequeño tamaño. En el caso de los aceros, el hidrógeno atómico ocupa una posición intersticial que produce un cierto desplazamiento de los átomos a su alrededor, lo cual implica una distorsión de la celda elemental y de la deformación del metal.

Las probetas pueden ser preparadas con un espesor de pared lo mas delgado posible (usualmente hasta 0.3 mm), por el hecho de la relación directa entre el espesor y el tiempo de duración de las mediciones. Las dimensiones de área de las probetas deben ser de $30 \times 40 \text{ mm}^2$, o menores cuando se pueda adaptar un dispositivo de reducción de área en la conexión de la doble celda diseñada y

construida. Un área de exposición mayor no es conveniente debido a las limitantes de maquinado y preparación.

La preparación de la superficie de las probetas deberá realizarse manteniendo el espesor constante en toda la pieza. Las superficies de estas, deberán tener un acabado a espejo con lija de SiC del número 120 a 1200, con la finalidad de eliminar el efecto de la rugosidad en las mediciones de permeabilidad de hidrógeno.

3.4.2.1. Recubrimiento de las probetas

La superficie de la probeta que estará expuesta en la celda anódica Figura 3.8, se debe recubrir con un metal noble, normalmente paladio, para eliminar en lo mínimo las reacciones de oxidación de la superficie metálica del material evaluado, eliminando el ruido de estas reacciones en las señales electroquímicas correspondientes al flujo de hidrógeno. El método usado para aplicar el recubrimiento metálico es el conocido como deposición atómica por arco eléctrico (sputtering deposition), usualmente utilizado en la preparación de muestras no-metálicas en microscopia electrónica de barrido, evaporadora atómica de metales. El espesor del recubrimiento metálico requerido es el obtenido con una exposición de 60 segundos.

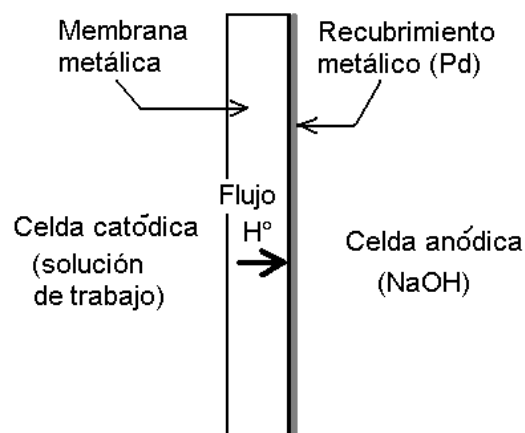


Figura 3.8. Sección transversal de la membrana metálica recubierta.

La forma de obtener las mediciones de permeabilidad de hidrógeno es por medio de la utilización del sistema de la doble celda¹³³, como se ilustra en la Figura 3.9. La membrana metálica que se evalúa, es colocada entre las dos celdas separando los dos electrolitos de las celdas. El hidrógeno que se adsorbe es generado electrolíticamente por una reacción catódica de un lado de la lámina y el hidrógeno que se absorbe difunde a través de la lamina se oxidará por polarización anódica, del otro lado de la misma.

Bajo condiciones de estado estacionario, la primera ley de Fick se satisface y la corriente de oxidación del hidrógeno lleva el nombre de “corriente de permeabilidad”. Para una muestra de espesor conocido y cuya corriente de permeabilidad ha sido medida, se puede determinar el producto entre la concentración de hidrógeno en la superficie del metal y el coeficiente de difusión.

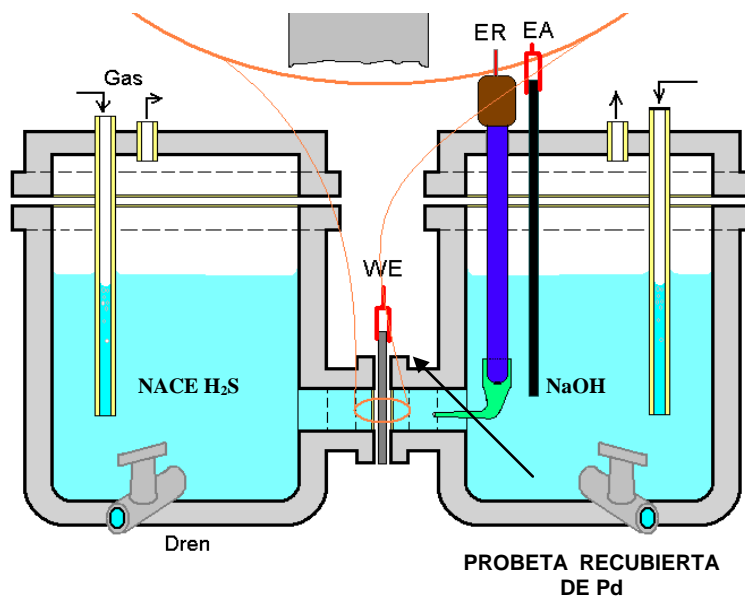


Figura 3.9. Arreglo experimental de la doble celda para la medición de permeabilidad de hidrógeno.

3.4.2.2. Medición de la permeabilidad de hidrógeno

Las pruebas de permeabilidad de hidrógeno se llevaron a cabo usando el sistema de doble celda de Devanathan-Stachurski¹³³. Las probetas obtenidas de los cordones de soldadura de cada proceso se pulieron a un espesor de 0.7mm con papel lija de SiC grados 150 a 1000, se colocaron entre las dos celdas separando los dos electrolitos (Ver Figura 3.9). La probeta tuvo una área eficaz de 3.14 cm² la cual estuvo expuesta a la solución NACE saturada con H₂S por 20 minutos, bajo condiciones de circuito abierto para generar hidrógeno. El compartimiento de colección de hidrógeno conteniendo un electrolito 0.5M de Hidróxido de Sodio (NaOH), se purgó con gas nitrógeno (N₂). El espécimen que está expuesta a esta solución electrolítica se recubrió con paladio (Pd) para eliminar en lo mínimo las reacciones de oxidación de la superficie metálica del material evaluado. La probeta expuesta a esta solución se mantuvo a un valor de potencial constante de +300 mV, registrando la densidad de corriente generada en función del tiempo. Una vez que se alcanzó el valor mínimo y estable de densidad de corriente en la celda que contiene el electrolito, se llenó la otra celda con la solución NACE saturada con H₂S. Una vez alcanzadas las condiciones de operación (temperatura y concentración) de esta celda, se tomaron las lecturas de densidad de corriente de oxidación del hidrógeno, señal de salida, a través del sistema de tres electrodos del arreglo electroquímico (Figura 3.9). Las pruebas se realizaron a tres temperaturas diferentes (25, 37 y 50)°C para los tres procesos de soldadura.

El flujo de hidrógeno (J_{ss}), se midió en términos de densidad de corriente de estado-estacionario (I_{ss}) en mA/cm², y convertido a flujo de permeación de hidrógeno de acuerdo a la ecuación definida por Devanathan-Stachurski ¹³³, la cual se describe:

$$J_{ss} = \frac{I_{ss}}{N * F} \quad (3.3)$$

Tomando en cuenta el espesor (L = 0.7 mm), dentro de la ecuación 3.3, se genera un término de velocidad de permeación de hidrógeno definido por la ecuación 3.4:

$$J_{ss} * L = \frac{I_{ss} * L}{N * F} \quad (3.4)$$

Donde:

J_{ss} = flujo de hidrógeno en estado-estacionario (mol H/s*cm²),

$J_{ss} * L$ = velocidad de permeación de hidrógeno (mol H/s*cm),

L = espesor de la probeta (cm),

I_{ss} = densidad de corriente de permeación en estado-estacionario (A/cm²),

F = constante de Faraday, 96500 C/mol, y

N = número de electrones transferidos, adimensional (1e⁻ para el hidrógeno).

La difusión efectiva de hidrógeno, D_{eff} (cm²/s) definida por medio de la ecuación 3.5¹³³, esta relacionada al tiempo transcurrido t_l necesario para alcanzar un valor en la relación $J(t)/J_{ss} = 0.63$ (s).

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_l} \quad (3.5)$$

Donde:

t_l = tiempo_(lag) requerido para lograr la expresión $J(t)/J_{ss} = 0.63$ la cual esta definida como el flujo normalizado de hidrógeno atómico (es 0.63 veces el valor de la densidad de corriente del estado-estacionario).

$J(t)$ = flujo de permeación de hidrógeno dependiente del tiempo, medido en la celda anódica del arreglo experimental (mol H/s*cm²).

Las vías de interacción del flujo del hidrógeno a través del material, están dadas por la densidad de permeación de hidrógeno y la relación de la microestructura como concentrador de sitios reversibles e irreversibles de atrapamiento de átomos de hidrógeno.

Un alto flujo de permeabilidad de hidrógeno medido en condiciones estáticas (J_{ss}), indica una alta posibilidad de fragilización del material al combinarse con un

esfuerzo aplicado sobre el material en condiciones de operación. Sin cambio de material, un bajo flujo de permeación de hidrógeno en el tiempo inicial, nos indica una alta concentración de sitios de atrapamiento de hidrógeno en sitios reversibles e irreversibles, que en el segundo caso resulta en el deterioro de las propiedades mecánicas. Los sitios reversibles bajo el deslizamiento elástico generado por la presión de operación, se pueden convertir en irreversibles debido a la acumulación de dislocaciones presentes principalmente en los bordes de grano¹³⁴⁻¹³⁷.

El coeficiente de difusión (D_{eff}) determina la dinámica del flujo de hidrógeno a través del material, un alto coeficiente ilustra la movilidad del hidrógeno entre los sitios intersticiales, un bajo coeficiente nos indica dos posibilidades: una reducción en los parámetros de la red cristalina por el cambio de fases, o un incremento en la concentración de sitios de atrapamiento, lo cual en este caso es no deseable.

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se relacionan los resultados obtenidos de los tres procesos de soldadura evaluados con los ensayos SSRT y pruebas electroquímicas a tres temperaturas diferentes (25°C, 37°C y 50°C) en solución NACE saturada con H₂S.

4.1. Caracterización de la soldadura del proceso de arco sumergido.

Primeramente se realizaron las pruebas a los cordones de soldadura, debido a que esta tubería fue proporcionada por una compañía mexicana, por lo cual para el proyecto de investigación fue necesario comprobar las propiedades mecánicas de los cordones de soldadura, para poder comparar los resultados obtenidos con los procesos de Arco Eléctrico Indirecto y Arco Eléctrico con protección de gas.

4.1.1. Microestructura.

Una vez cortadas, pulidas y atacadas con nital al 2% las probetas para su observación microscópica, se obtuvieron los siguientes perfiles de los cordones de soldadura y las diferentes zonas del proceso de arco sumergido.

En la Figura 4.1(a) se muestra el perfil transversal de los cordones de soldadura donde se observa la zona afectada por el calor (ZAC), la zona de recalentamiento (ZRC), el cordón de soldadura 1 y el cordón de soldadura 2. En la Figura 4.1(b) se observa a mas aumentos los diferentes tipos de microestructuras, en la cual podemos resaltar la zona de recalentamiento la cual se presenta debido a que la soldadura se realizó en dos pasadas, en esta zona se observó una disminución en la dureza. En la Figura 4.1(c) se puede observar a mayores aumentos el crecimiento columnar típico de una soldadura de arco eléctrico formada por ferrita acicular y perlita¹³⁸⁻¹⁴⁰. En la Figura 4.1(d) se observa el metal base, el cual consiste de ferrita poligonal (áreas claras) y perlita (áreas oscuras). En general

podemos observar que la microestructura está compuesta de ferrita poligonal y ferrita acicular mayormente. Este tipo de microestructura observada en el cordón de soldadura provee de excelentes propiedades de tenacidad y resistencia¹⁴¹⁻¹⁴³.

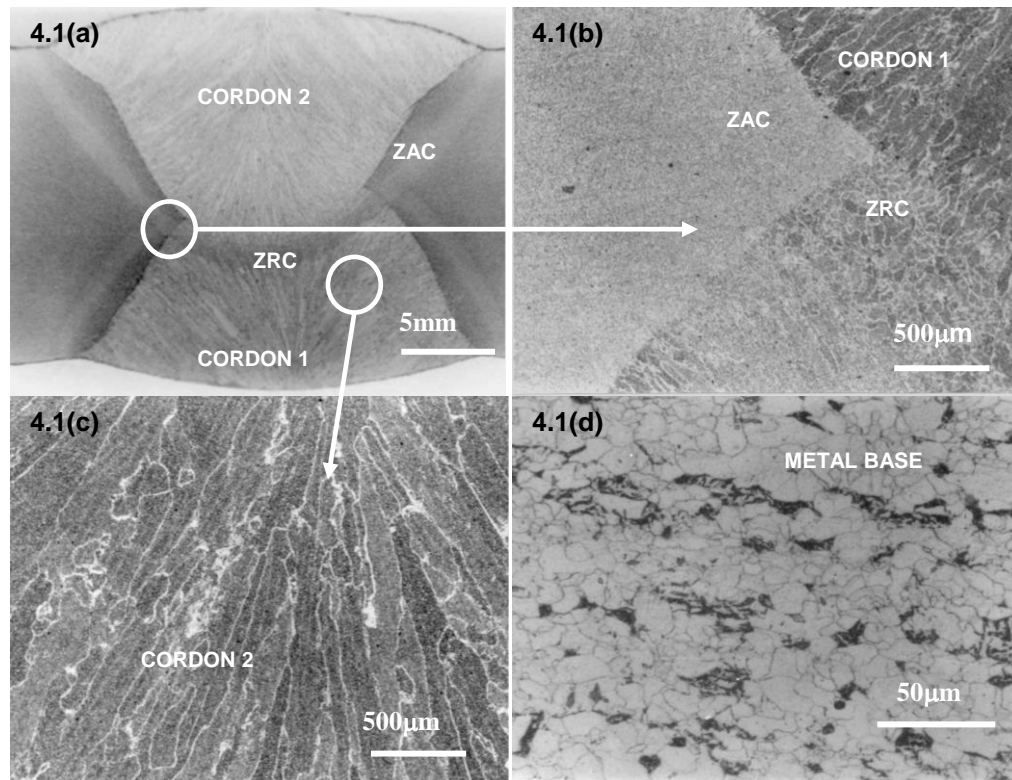


Figura 4.1. Microestructuras de las diferentes zonas del proceso de soldadura de arco sumergido en dos pasadas.

4.1.2. Ensayos de Tensión.

Se realizaron dos pruebas de tensión uniaxial. De acuerdo a la norma ASTM-E8 en probetas redondas maquinadas transversalmente a la dirección de aplicación de la soldadura circunferencial, en una maquina universal servohidráulica MTS-810 con capacidad de carga de 10 KN, instrumentada con extensometro, a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 2 mm/min hasta la cedencia y después a una velocidad de 5mm/min.

La Figura 4.2 muestra la curva esfuerzo – deformación obtenida de los ensayos de tensión. Las propiedades mecánicas se muestran en la Tabla 4.1, las cuales están

dentro de la norma de acuerdo al API SPEC 5L-2004., una vez terminado el ensayo de tensión las probetas fracturas se cortaron transversalmente, pulidas y atacadas con nital al 2% para observar en el microscopio que la zona de falla ocurrió en el metal base, lo cual es un indicativo de la calidad de la soldadura.

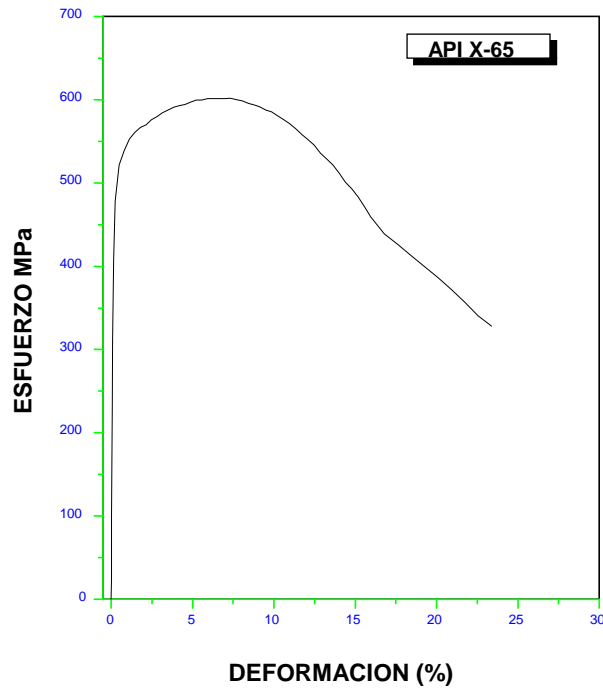


Figura 4.2. Curva Esfuerzo-Deformación del Acero API X-65.

Tabla 4.1. Propiedades Mecánicas obtenidas del Ensayo de Tensión.

Acero	σ_{MAX} (MPa)	YS (MPa)	$\sigma_{RUPTURA}$ (MPa)	ϵ (%)	Zona de falla
X-65	605	523	325	23	Metal base

4.1.3. Análisis de la Fractura.

Después de realizados los ensayos de tensión se procedió a estudiar la fractura utilizando el microscopio electrónico de barrido, en la Figura 4.3 se puede observar que la fractura fue del tipo dúctil originada por nucleación, crecimiento y coalescencia de cavidades, siendo estas cavidades originadas por las inclusiones presentes en la soldadura, la figura 4.3(d) muestra el microanálisis realizado a la inclusión encontrada en la figura 4.3(a), en las figura 4.3(c) se observa una región frágil producida por clivaje¹⁴⁵.

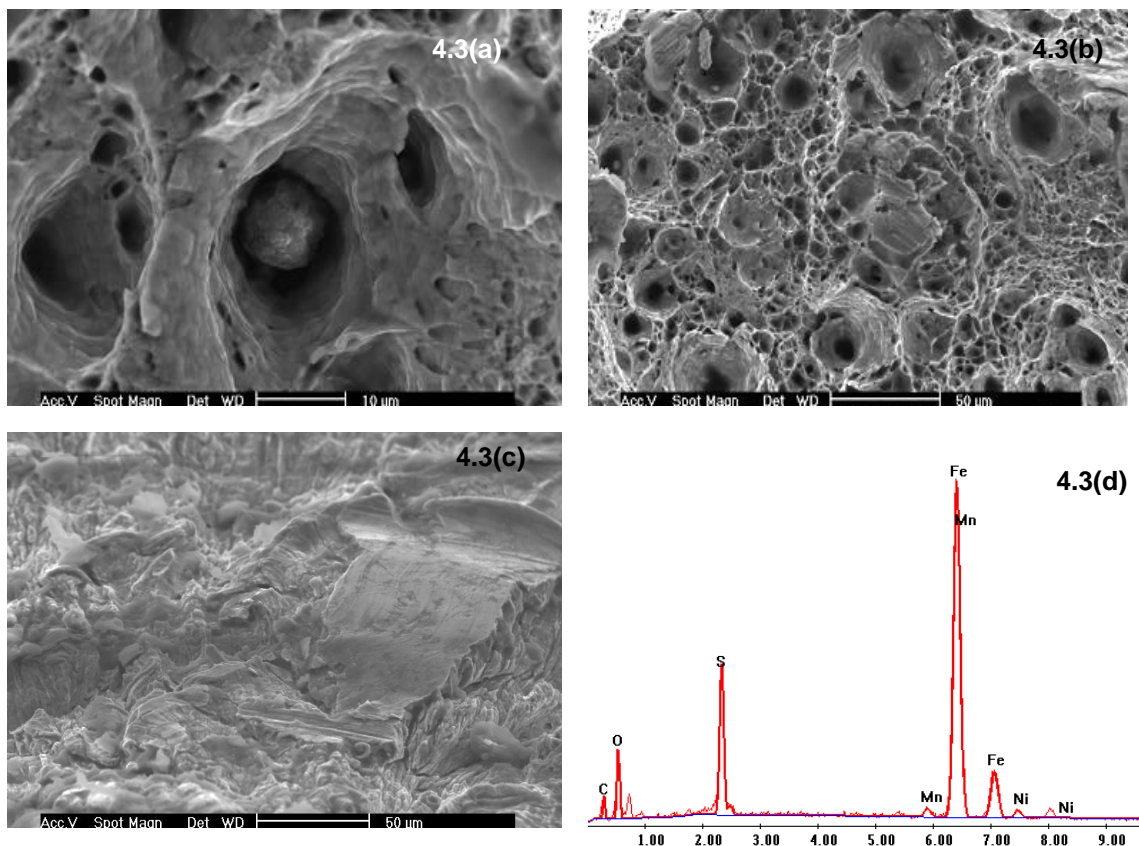


Figura 4.3. Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo de tensión para el proceso SAW y su respectivo EDS.

Las inclusiones encontradas tanto en el metal base como en el cordón de soldadura fueron observadas por SEM con su correspondiente microanálisis Figuras 4.4(b y d), las cuales presentaron una distribución uniforme. Estas inclusiones están compuestas de Fe, Mn, S, Ca, Si, Al, C, O. Estos elementos

pueden formar mezclas de (Fe, Mn)S, CaO, MnS-Al₂O₃, inclusiones de tipo globular (Figura 4.4(c)) compuestas de Ca-Al-Si-Mg-O ó Fe-Mn-S-O. El tamaño de las inclusiones varía de 0.5 – 2 micras y fueron encontradas en las fronteras de grano de la ZAC (Figura 4.4(c)), así como en el metal base como se puede observar en la figura 4.4(a). De acuerdo a Bhatti y colaboradores¹⁴⁶ en este tipo de soldaduras de arco sumergido las inclusiones encontradas están compuestas de MnS y tienen forma globular.

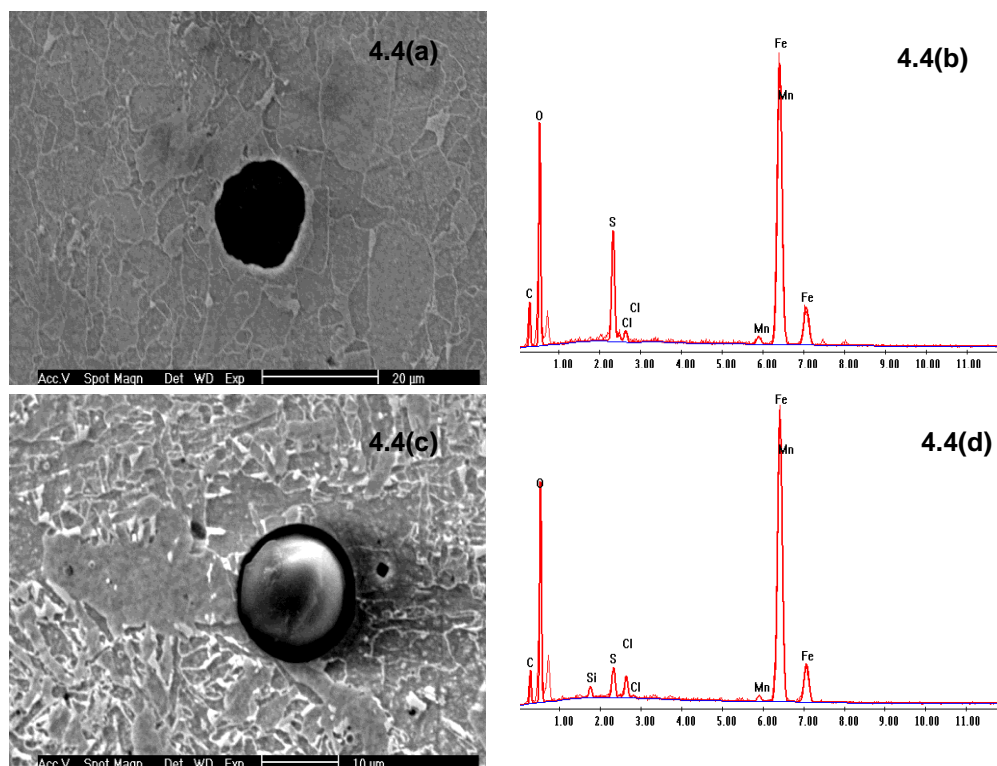


Figura 4.4. Tipos de Inclusiones observadas por MEB en el Metal Base y Cordón de Soldadura y su respectivo EDS.

4.2. Comparación de la Microestructura obtenida de los tres procesos de Soldadura.

Posteriormente una vez que se caracterizó la soldadura obtenida del proceso SAW, se cepillaron y soldaron placas del Acero API X-65 con el proceso de soldadura de Arco Eléctrico Indirecto y el proceso de Arco Protegido con Gas, se

obtuvieron probetas de los cordones de soldadura de los tres procesos, para su estudio microscópico y microdureza para su comparación.

La Figura 4.5 muestra las diferentes microestructuras obtenidas con los tres procesos de soldadura empleados en este estudio, donde se puede observar en la Figura 4.5(a) la macrografía del cordón de soldadura obtenida por el proceso de arco eléctrico indirecto (AEI) de una sola pasada sin preparación de unión, donde se puede observar la penetración completa de la soldadura y una ZAC (Zona afectada por el calor) de 2.5 mm de ancho, así mismo en la parte superior de la macrografía se observan las laminillas del mismo acero en las cuales se inicia el arco eléctrico y el material fundido (mezcla del metal base y el electrodo) fluye a la parte inferior logrando la unión. La Figura 4.5(b) muestra una micrografía del cordón de soldadura entre la línea de fusión y el metal de soldadura donde se puede observar el refinamiento de grano obtenido con este proceso (ferrita acicular), donde también se observa la homogeneidad en la microestructura tanto en el cordón como en la ZAC. De acuerdo a estudios realizados por Grong¹⁴⁴, la ferrita acicular suministra propiedades mecánicas óptimas al metal de soldadura, desde el punto de vista de resistencia y tenacidad, en virtud de su alta densidad de dislocaciones. En la Figura 4.5(c) podemos observar la macrografía de los cordones de soldadura utilizando el proceso de arco protegido con gas (MIG) en la cual se observan los 6 cordones de soldadura depositados con preparación de unión en V y en la Figura 4.5(d) se observa la micrografía del cordón de soldadura en la cual se pueden ver tres diferentes tipos de microestructuras que corresponden al cordón de soldadura, la zona de refinamiento de grano y la ZAC. En la Figura 4.5(e) podemos observar la macrografía de los cordones de soldadura obtenidos por el proceso de arco sumergido (SAW) en dos pasadas con preparación de unión en doble V, en la cual podemos observar claramente las diferentes zonas como son la ZAC, la línea de fusión, una zona de refinamiento de grano y el metal base, en la micrografía (Figura 4.5(f)) se observa que la zona afectada por el calor (ZAC) fue afectada por el segundo cordón produciendo una zona de refinamiento de grano mas grande, también se puede observar el típico crecimiento columnar de una soldadura por arco eléctrico¹⁴⁵.

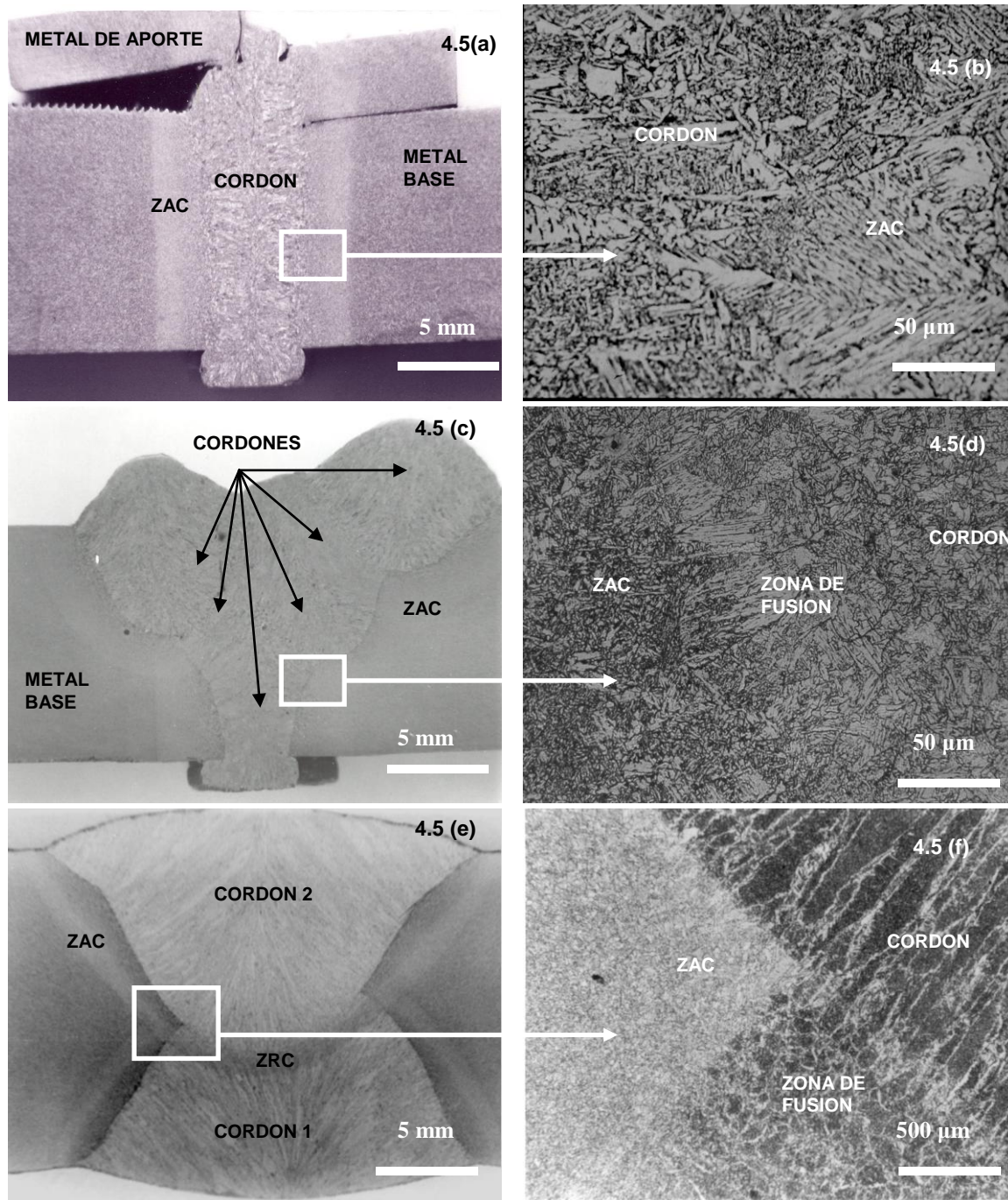


Figura 4.5 Macrografía de la sección transversal del cordón de soldadura obtenido con el proceso AEI (4.5a) y su micrografía (4.5b). Macrografía de la sección transversal del cordón de soldadura obtenido con el proceso MIG (4.5c) y su micrografía (4.5d). Macrografía del cordón de soldadura obtenido con el proceso SAW (4.5e) y su micrografía (4.5f).

En general con la nueva técnica de unión (AEI) se pudo obtener un cordón uniforme, una ZAC y un aporte térmico menor en una sola pasada.

La corrosión en el cordón de soldadura se atribuye generalmente a las diferencias en composición, y a los diferentes potenciales electroquímicos entre el metal base, en la ZAC y en el cordón de soldadura. Un bajo potencial electroquímico en el cordón de soldadura está relacionado con la microestructura y la distribución de inclusiones de acuerdo a estudios realizados por Dawson y colaboradores¹⁴⁷.

4.3. Microdureza de los tres procesos de soldadura.

Los límites de dureza recomendados por evitar el agrietamiento en un ambiente amargo, están en el rango de 20 a 30 Rc (240-250 Hv), pero los 22 Rc y su equivalente en otras escalas de dureza es más común (NACE MR0175/ISO 15156-1). La susceptibilidad al SSC generalmente aumenta cuando se incrementa la dureza, algunas microestructuras son más susceptibles al agrietamiento que otras teniendo la misma dureza. Así mismo un incremento en la dureza va acompañado generalmente por un aumento en la fragilidad y una reducción en la ductilidad^{148,149}.

La Figura 4.6 muestra las medidas de dureza obtenidas de la sección transversal de la soldadura para cada proceso de unión. En esta Figura se observa que no hay una diferencia significativa entre los valores obtenidos de dureza para los procesos de AEI y MIG, así mismo se observa que estos valores están dentro de los límites recomendados para evitar la fractura y el agrietamiento en el cordón de soldadura, en el proceso de arco sumergido se observó una disminución considerable de los valores de dureza en el centro del cordón de soldadura la cual se vio afectada por el segundo cordón depositado con este proceso de unión.

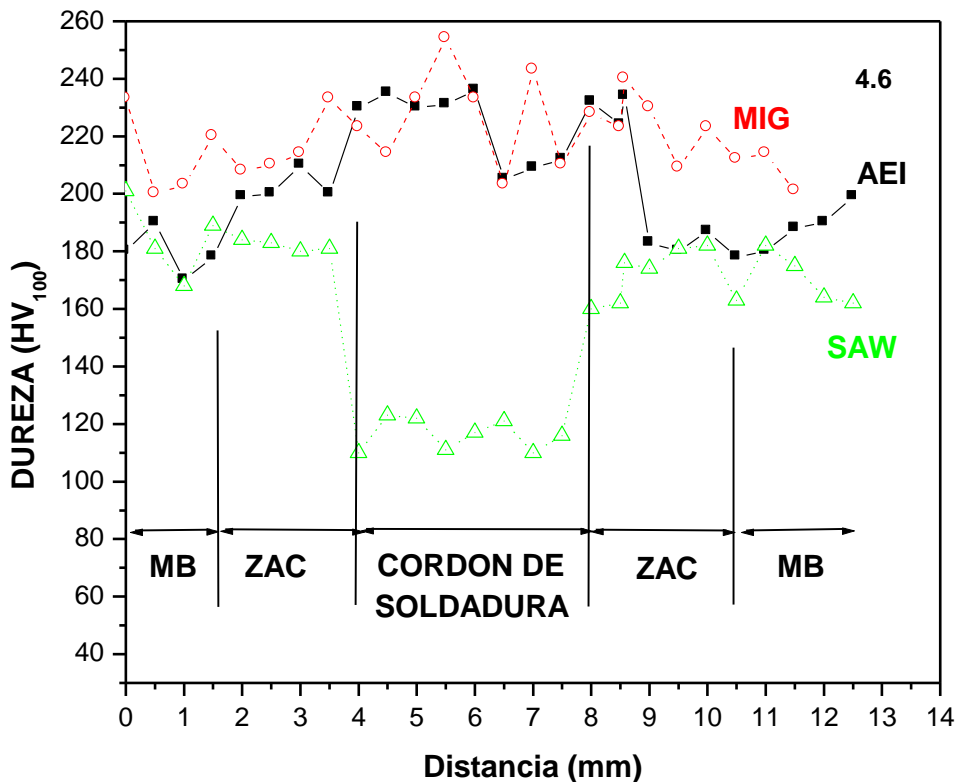


Figura 4.6 Perfiles de dureza obtenidos de los cordones de soldadura para los tres procesos de unión AEI, MIG y SAW.

4.4. Ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta. (SSRT).

Se realizaron los ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta en un ambiente inerte y se procede a medir los diámetros inicial y final. Posteriormente se realizaron a tres temperaturas diferentes (25°C, 37°C y 50°C) en una solución NACE saturada con H₂S para cada proceso de soldadura, mediante la ecuación 3.1 y 3.2 del capítulo 3, se obtuvieron los valores de la susceptibilidad al agrietamiento bajo esfuerzo, expresada como I_{SCC} , (ver Tabla 4.2). En la cual podemos observar que para el proceso SAW los valores de I_{SCC} son más cercanos a uno. Lo cual es un indicativo de que mientras más cercano se encuentre el valor de I_{SCC} a la unidad el material es más susceptible al agrietamiento de acuerdo a la

norma TM198-2004. De acuerdo a King y colaboradores⁶⁰, la susceptibilidad al SCC se incrementa cuando se eleva la temperatura, mientras que para el SSC, la máxima susceptibilidad de una aleación ocurre cerca de la temperatura ambiente.

Tabla 4.2 Valores de I_{SCC} de los tres procesos de unión.

TEMPERATURA	I_{SCC}		
	SAW	MIG	AEI
25°C	0.850	0.766	0.665
37°C	0.863	0.700	0.664
50°C	0.872	0.638	0.644

4.5. Análisis Metalográfico de la Fractura de los Ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta. (SSRT).

Una vez efectuados los ensayos SSRT se procedió a cortar transversalmente una de las partes de la probeta que se fracturo, para pulirla y atacarla con nital al 2% para que se revelara la microestructura y poder observar las probetas en el Microscopio Óptico y ver si la fractura ocurrió en el cordón de soldadura o en el metal base.

En la figura 4.7(a) podemos observar el cordón de soldadura y la zona afectada por el calor correspondiente al proceso de arco sumergido, de los ensayos SSRT en solución NACE saturada con H₂S a temperatura ambiente, en la figura 4.7(b) se observa la zona de fractura la cual ocurrió en el cordón de soldadura. Así mismo se pueden observar en la parte inferior grietas, las cuales están paralelas a la fractura, lo cual es un indicativo de la fragilización por hidrogeno¹⁵⁰⁻¹⁵³.

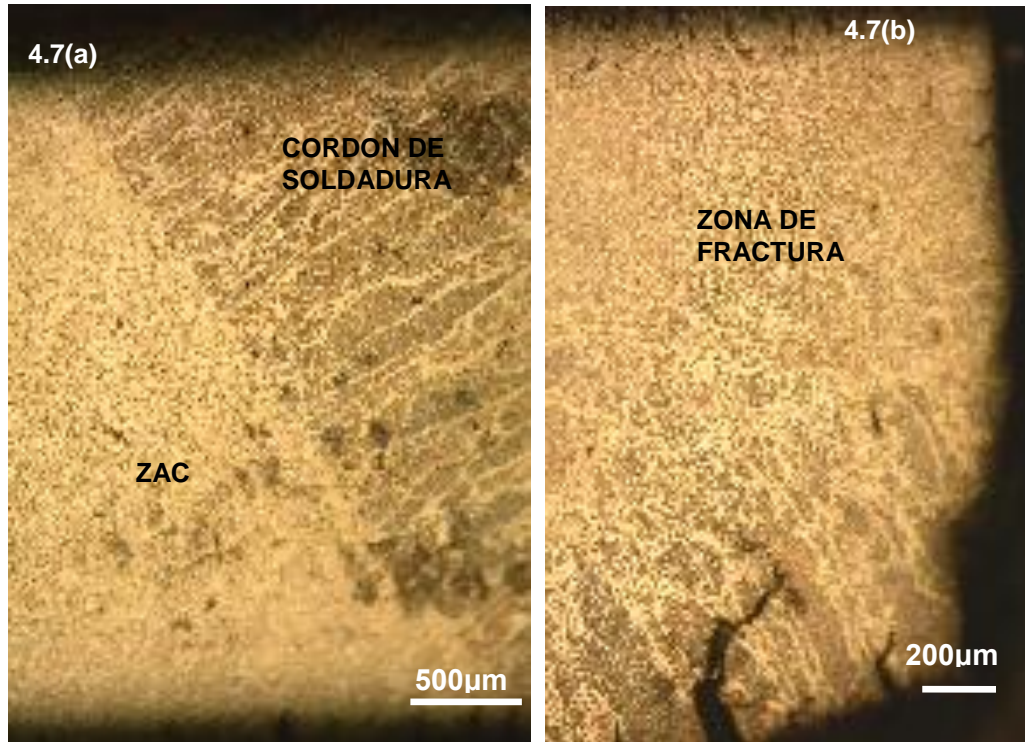


Figura 4.7 Micrografías de la zona de fractura del proceso de arco sumergido en solución NACE saturada con H_2S a temperatura ambiente.

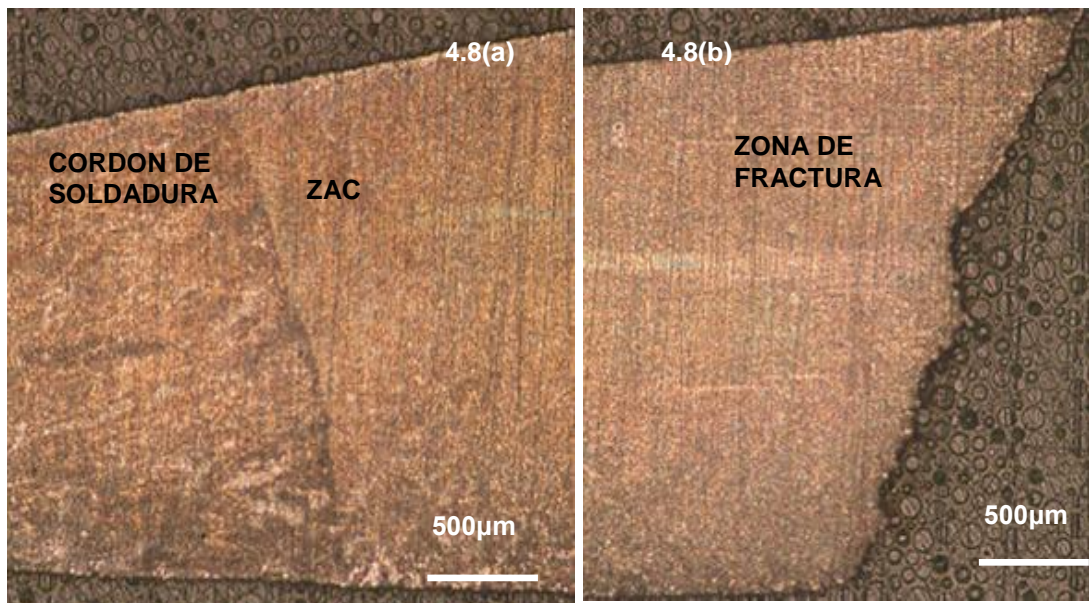


Figura 4.8 Micrografías de la zona de fractura del proceso de arco eléctrico indirecto en solución NACE saturada con H_2S a temperatura ambiente.

En la figura 4.8(a) podemos observar el cordón de soldadura y la zona afectada por el calor correspondiente al proceso de arco eléctrico indirecto de los ensayos SSRT en solución NACE saturada con H₂S a temperatura ambiente, en la figura 4.8(b) se observa la zona de fractura la cual ocurrió en el metal base.

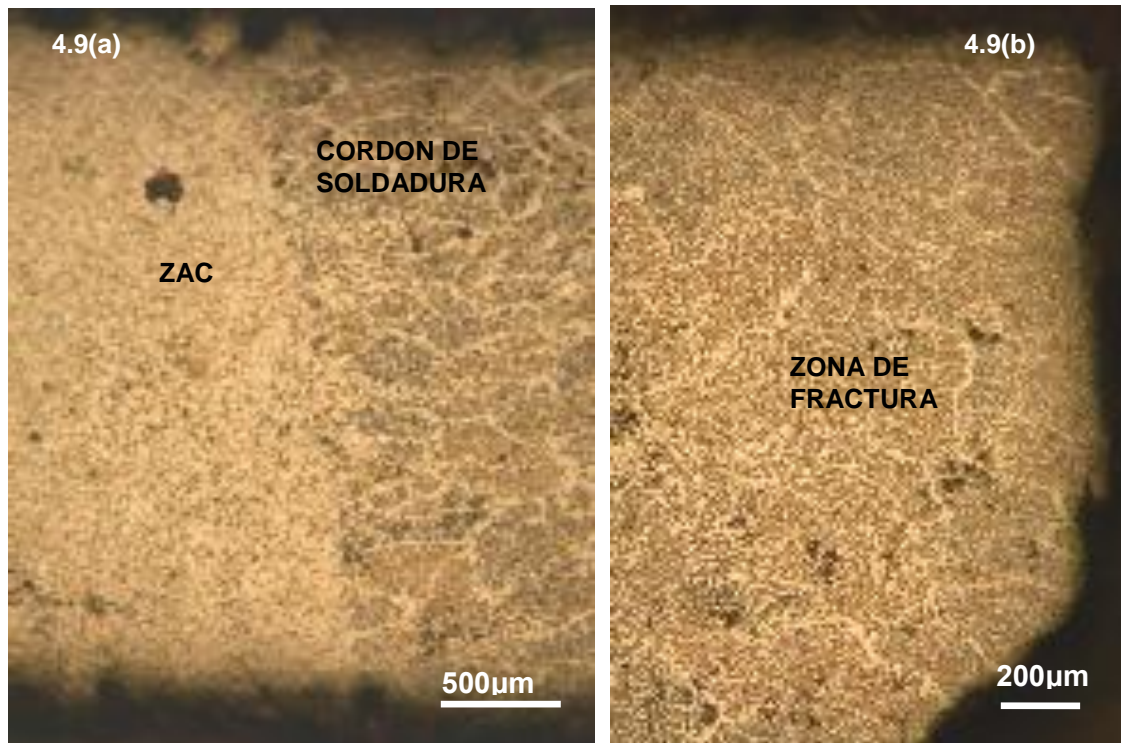


Figura 4.9 Micrografías de la zona de fractura del proceso de arco protegido con gas en solución NACE saturada con H₂S a temperatura ambiente.

En la figura 4.9(a) podemos observar el cordón de soldadura y la zona afectada por el calor correspondiente al proceso de arco eléctrico protegido con gas de los ensayos SSRT en solución NACE saturada con H₂S a temperatura ambiente, en la figura 4.9(b) se observa la zona de fractura la cual ocurrió en el cordón de soldadura.

4.6. Análisis de la Fractura de los Ensayos SSRT utilizando Microscopia de Barrido (MEB).

Del análisis de fractura utilizando MEB para las probetas fracturadas en un ambiente inerte, se observa una fractura completamente dúctil conocida de copa y

cono, este comportamiento se observó para los tres procesos de unión, con la diferencia en los diámetros inicial y final. La cual se puede observar en la figura 4.10(a) donde se ve la fractura del acero API Spec 5L X-65 unido con el proceso de AEI en donde la fractura toma la forma de cono típica de una fractura dúctil, en la Figura 4.10(b) se observa la micrografía de la fractura tomada del centro de la fractura donde observamos que la falla es completamente dúctil y la Figura 4.10 (c) a mas aumentos donde se observa una inclusión de MnS lo cual se comprueba con el análisis de EDS (Figura 4.10(d)). De acuerdo a Kuniya y colaboradores las inclusiones no metálicas de MnS son la iniciación de los sitios para el agrietamiento inducido por hidrógeno.

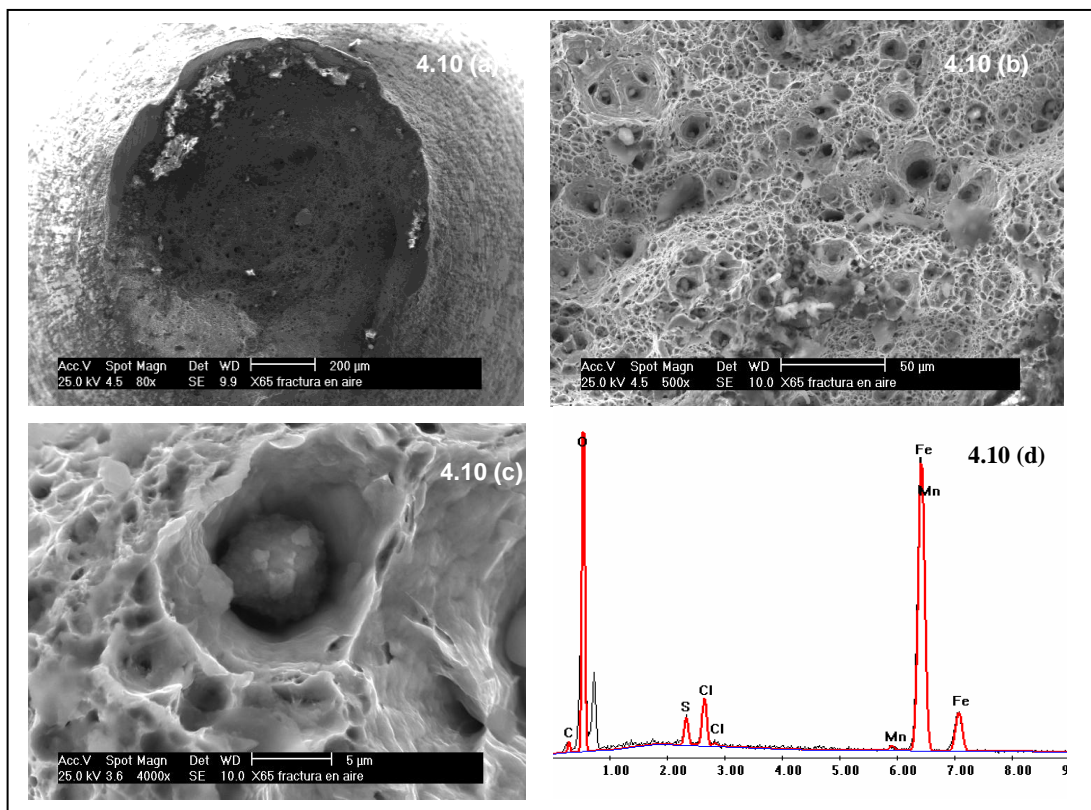


Figura 4.10 Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo SSRT en un medio inerte obtenidas por el proceso de arco eléctrico indirecto y su respectivo análisis por EDS.

En la Figura 4.11(a) podemos observar la superficie fracturada obtenida del ensayo SSRT a 25°C saturada con H₂S. Esta superficie presenta una fractura de tipo frágil. En la Figura 4.11(b) se observa a más aumentos que el agrietamiento ocurrió en forma transgranular. La Figura 4.11(c) muestra la fractura a más aumentos y su respectivo EDS donde se observan oxidos de Fe (Figura 4.11(d)).

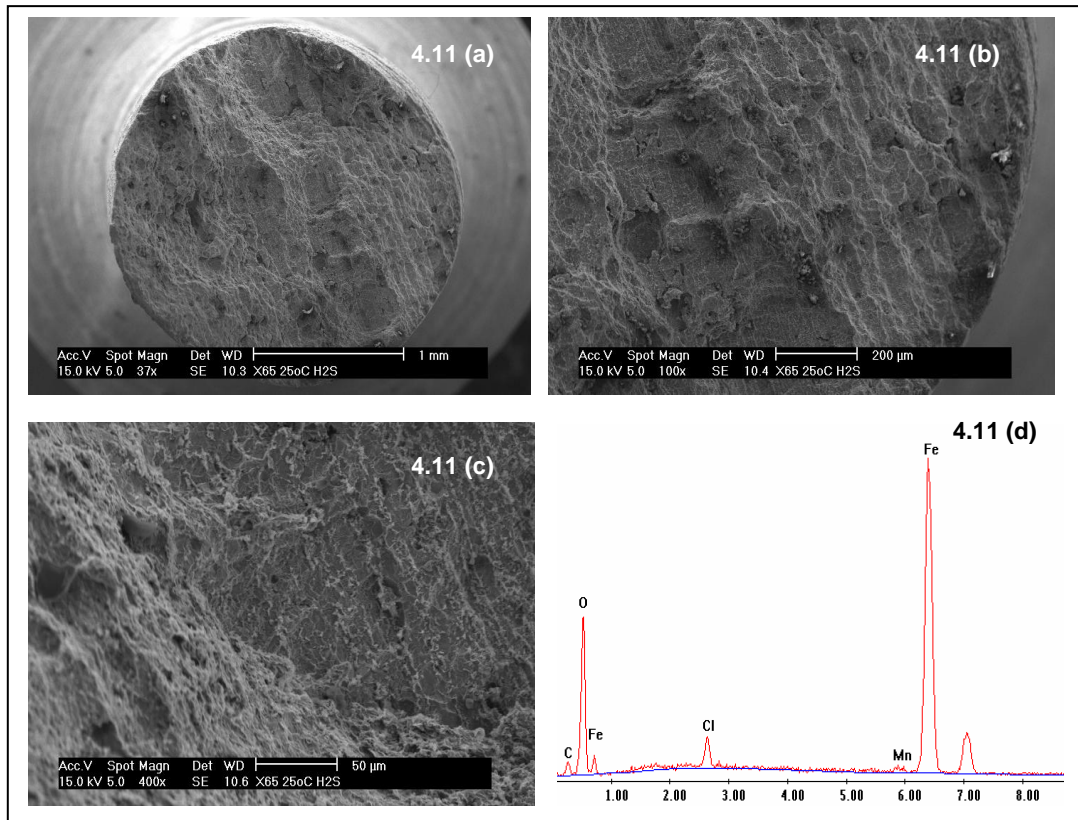


Figura 4.11 Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo SSRT en solución NACE saturada con H₂S a 25°C obtenidas por el proceso de arco eléctrico indirecto.

En la Figura 4.12(a) podemos observar la superficie fracturada obtenida del ensayo SSRT a 25°C del proceso de soldadura MIG en solución saturada. Esta superficie presenta una fractura completamente del tipo frágil. En la Figura 4.12(b) se muestra a más aumentos la fractura donde no se observa fractura dúctil. La Figura 4.12(c) muestra la fractura a más aumentos y su respectivo EDS donde observamos sulfuros de Fe y sulfuros de Mn, oxidos de Fe, Al y Ca.

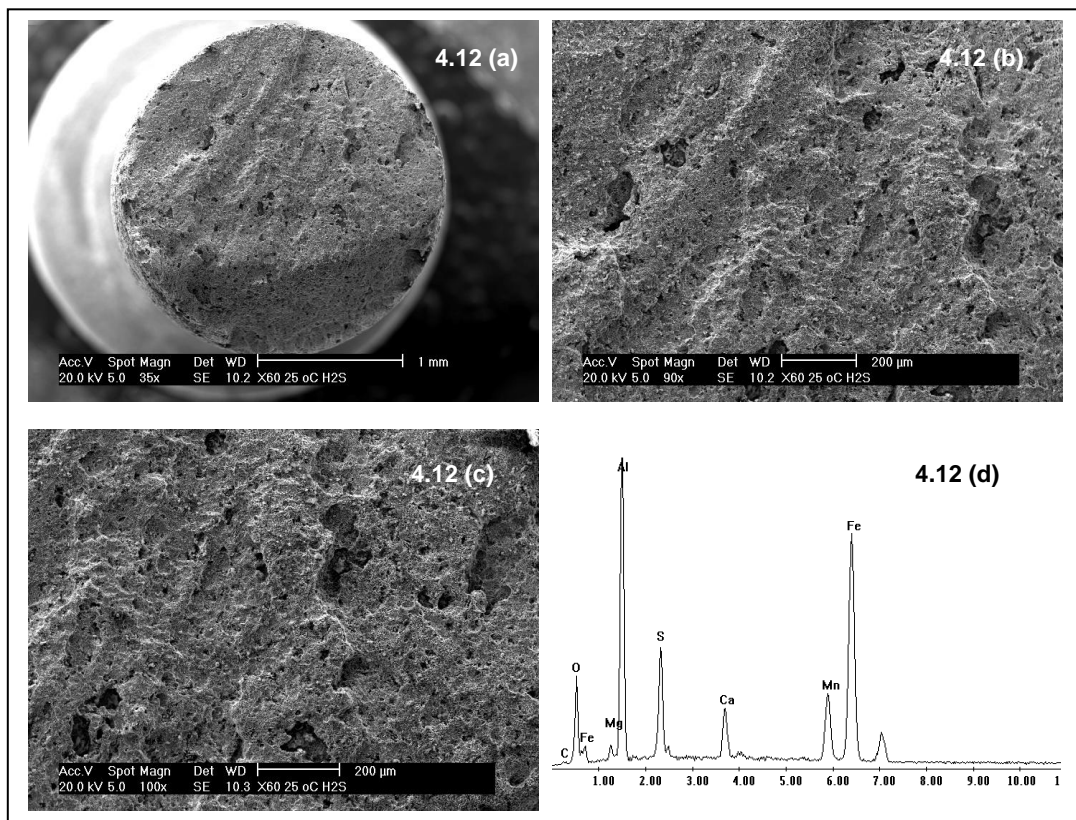


Figura 4.12 Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo SSRT en solución NACE saturada con H₂S a 25°C obtenidas por el proceso MIG.

En la Figura 4.13(a) podemos observar la superficie fracturada obtenida del ensayo SSRT a 25°C del proceso de soldadura de arco sumergido. Esta superficie presenta una fractura de tipo ductil-fragil. En la Figura 4.13(b) se muestra a más aumentos la fractura donde observamos microcavidades. La Figura 4.13(c) muestra la fractura a más aumentos y su respectivo EDS donde observamos sulfuros de Fe, sulfuros de Mn y algunos oxidos (Figura 4.13 (d)).

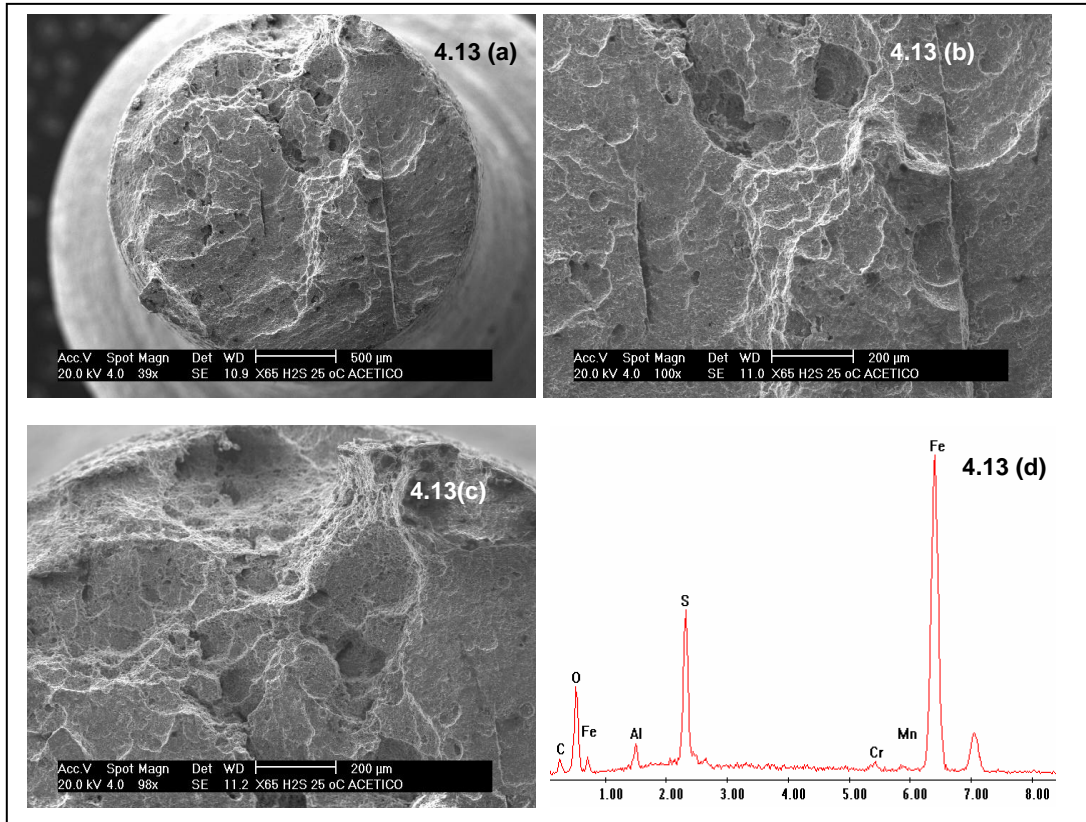


Figura 4.13 Fractografía de la superficie del acero API X-65 sometido al ensayo SSRT en solución NACE saturada con H_2S a $25^\circ C$ obtenidas por el proceso SAW.

De acuerdo al análisis de fractura realizado a los tres procesos de soldadura se observo que el proceso SAW presenta una combinación de fractura frágil y fractura dúctil que no se observa en los otros dos procesos. El proceso de AEI presenta una menor tendencia a la fractura frágil, lo cual está relacionado con los resultados obtenidos de I_{SCC} . Sin embargo, los tres procesos de soldadura no se comportaron completamente frágiles, pero en general, el comportamiento a la fractura fue más cercano a una fractura por clivaje.

Posterior al análisis de fractura, las probetas se cortaron y pulieron de acuerdo al estándar ASTM G1 para observar las grietas laterales que pueden ser indicadores de iniciación a la fractura así como los productos de corrosión utilizando EDS. En la Figura 4.14(a) se muestra solo difusión de material así como picaduras, en la Figura 4.14(c) se observan picaduras en mayor cantidad y con el análisis de EDS se encontraron sulfuros de Fe, O y Mn.

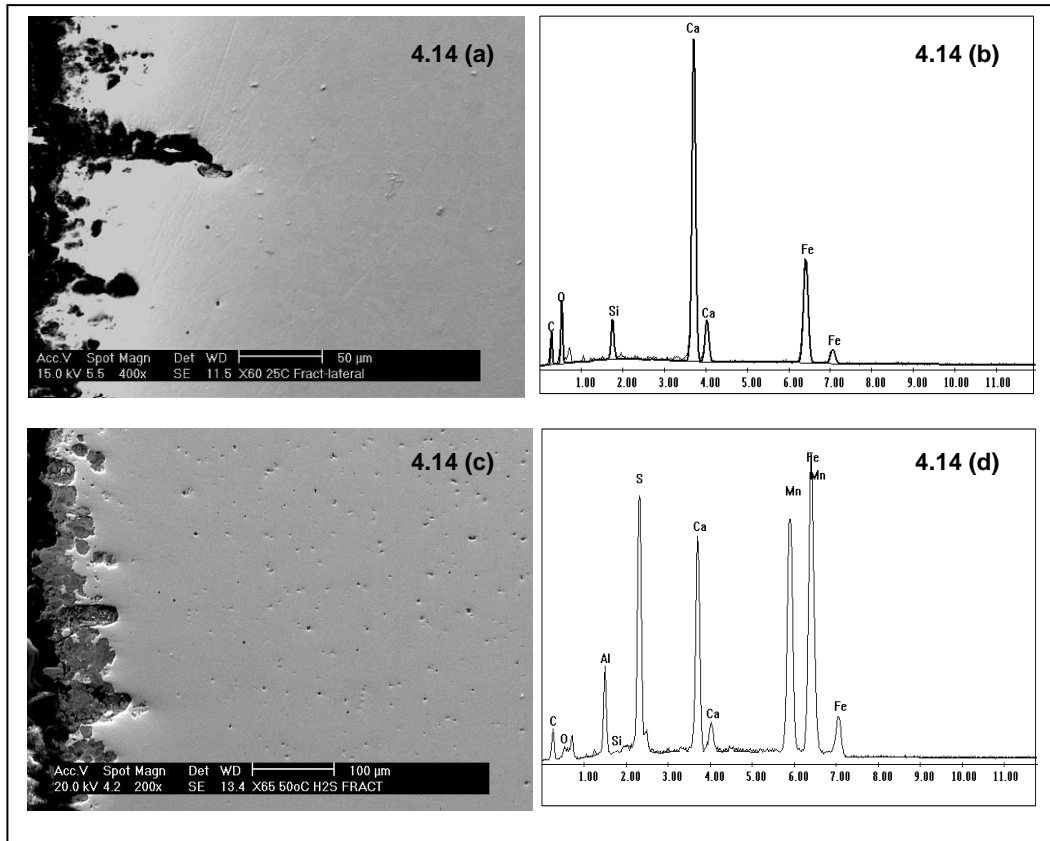


Figura 4.14 Sección transversal de la probeta fracturada y su respectivo EDS, sometido al ensayo SSRT en solución NACE saturada con H₂S a 25°C y 50°C obtenidas por el proceso SAW.

4.7. Curvas de Polarización.

Una vez realizados los ensayos de tensión a velocidad de deformación lenta y el análisis de fractura de las probetas obtenidas, no se tenían los suficientes argumentos para explicar la causa del mecanismo a la fractura llevado a cabo en los ensayos SSRT. Por lo tanto se realizaron pruebas electroquímicas.

La Figura 4.15 muestra las curvas de polarización obtenidas de los cordones de soldadura de los procesos AEI, MIG y SAW a tres temperaturas diferentes (25°C, 37°C y 50°C) en solución NACE saturada con H₂S.

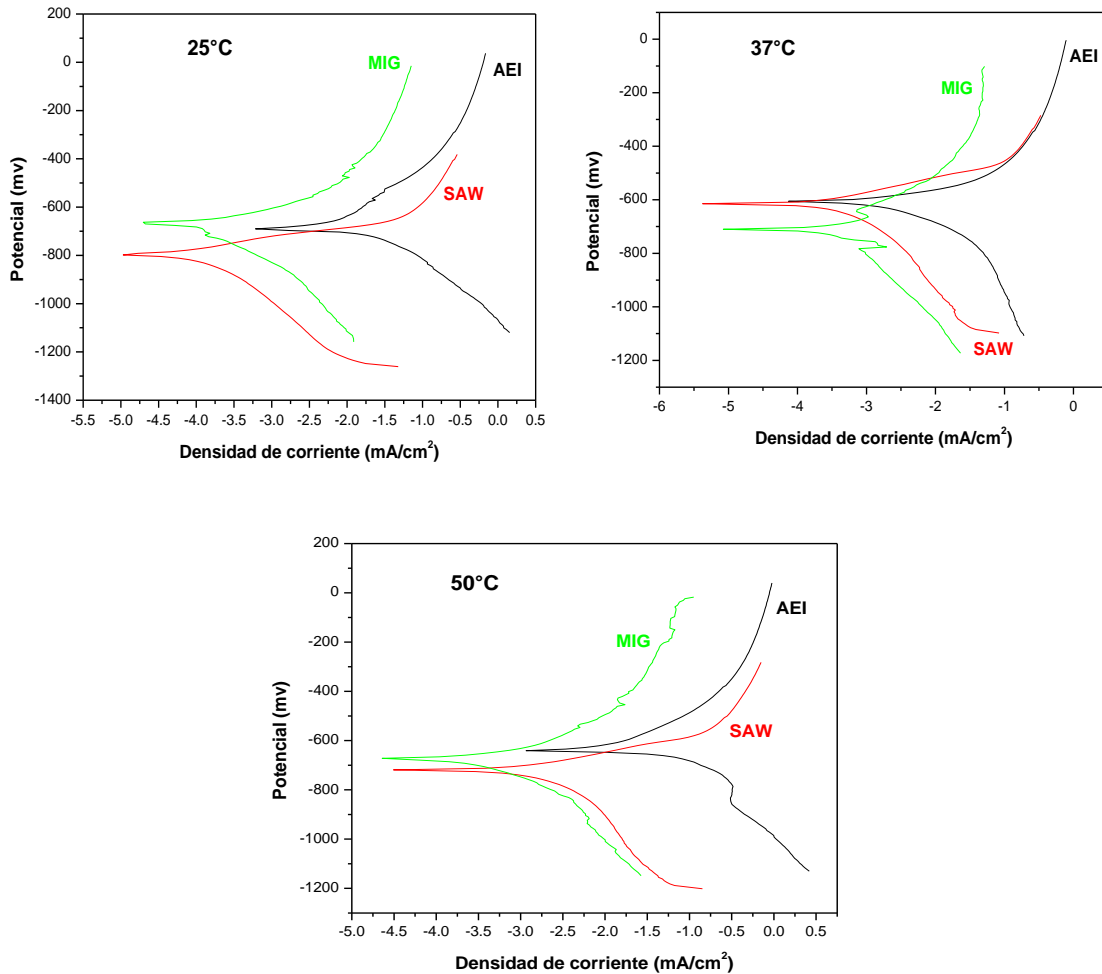


Figura 4.15 Curvas de polarización obtenidas de los cordones de soldadura a diferentes temperaturas en solución NACE saturada con H_2S .

En la Tabla 4.3 se observan los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y de densidad de corriente (I_{corr}) obtenidas por el método de extrapolación de Taffel de la Figura 4.15. De acuerdo a los valores obtenidos a 25°C la soldadura en los procesos MIG y SAW muestran los valores más bajos de densidad de corriente, pero el proceso SAW muestra el potencial más negativo alrededor de -800 mV. A esta temperatura el proceso de AEI presenta la más alta densidad de corriente ver Figura 4.15(a). Este comportamiento electroquímico es observado a 37°C [ver Figura 4.8(b)] y 50°C [ver Figura 4.15(c)], sin embargo a 25°C las uniones

describen la mínima densidad de corriente, así mismo la alta actividad del sistema metal/electrolito se observo a 50°C ver Figura 4.15(c).

En las curvas de polarización (Figura 4.15) no se observó ningún comportamiento pasivo en ninguno de los tres procesos a las tres diferentes temperaturas, solo disolución anódica. Esto se esperaba, debido a que el producto de corrosión encontrado más comúnmente en las soluciones que contienen H₂S es una película porosa de FeS no protectora.

Tabla 4.3 Parámetros de E_{corr} e I_{corr} obtenidos de las curvas de polarización a tres diferentes temperaturas para los tres procesos de soldadura.

	E_{corr} (mV)			I_{corr} (mA/cm ²)		
	25°C	37°C	50°C	25°C	37°C	50°C
AEI	-690	-600	-650	5.674 E-3	3.319 E-3	1.332 E-2
MIG	-670	-700	-690	1.435 E-4	4.010 E-4	4.513 E-4
SAW	-800	-610	-710	1.015 E-4	3.214 E-4	1.311 E-3

Las diferentes microestructuras obtenidas de los procesos de soldadura son la causa de la diferencia en la actividad electroquímica entre los procesos de soldadura como se observo en la Figura 4.1(b) donde la distribución y tamaño de grano de la soldadura desarrollan microceldas galvanicas a través de la sección transversal de la unión.

Conclusiones similares fueron reportadas por Sephton y Pistorius¹⁵⁴, en su investigación sobre la corrosión en soldaduras dentro de un electrolito conteniendo iones de cloro y sulfuro, donde encontraron más diferencias entre las microestructuras de la soldadura y la alta actividad de corrosión que ocurre en el metal base.

4.8. Curvas de Permeabilidad de Hidrógeno.

En la Figura 4.16 se observan las graficas de corriente de permeabilidad de hidrógeno a partir del valor mínimo estable, hasta un máximo de densidad de corriente (estado estacionario), se hicieron mediciones para tres diferentes temperaturas en solución NACE saturada con H₂S para los tres procesos en el cordón de soldadura, con las graficas de la Figura 4.16 y las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5 (del capítulo 3), se obtuvieron resultados de permeabilidad de hidrógeno (Ver Figuras 4.17 y 4.18), en las cuales se observa una relación directa entre el valor de J_{SS} y el incremento de temperatura; sin embargo las medidas de permeabilidad de hidrógeno para el proceso SAW no muestran un comportamiento proporcional con el incremento de temperatura, los valores de J_{SS} para este proceso fueron más constantes. Grandes cambios en los valores de J_{SS} fueron registrados para mediciones de flujo de hidrógeno de 25°C a 50°C para el proceso de AEI (Ver Figura 4.18), los cuales están relacionados con el tipo de microestructura solidificada dentro de la soldadura con el proceso de AEI, conclusiones similares han sido reportadas por Wang y colaboradores¹⁵⁵ ; esto es debido a la alta velocidad de solidificación obtenida con el proceso de AEI la cual desarrolla defectos como son altas vacancias dentro de la microestructura las cuales originan tiempos altos de concentración para la permeabilidad del hidrógeno, debido a esto la diferencia en las fases de la microestructura promueve una diferencia en la velocidad de transportación del hidrógeno atómico el cual es mayor para fases ferríticas reportado por Luu y colaboradores¹⁵⁶.

Adicionalmente la alta actividad anódica observada en las curvas de polarización (Ver Figura 4.15), generan una mayor concentración de hidrogeno atómico absorbido y difundido.

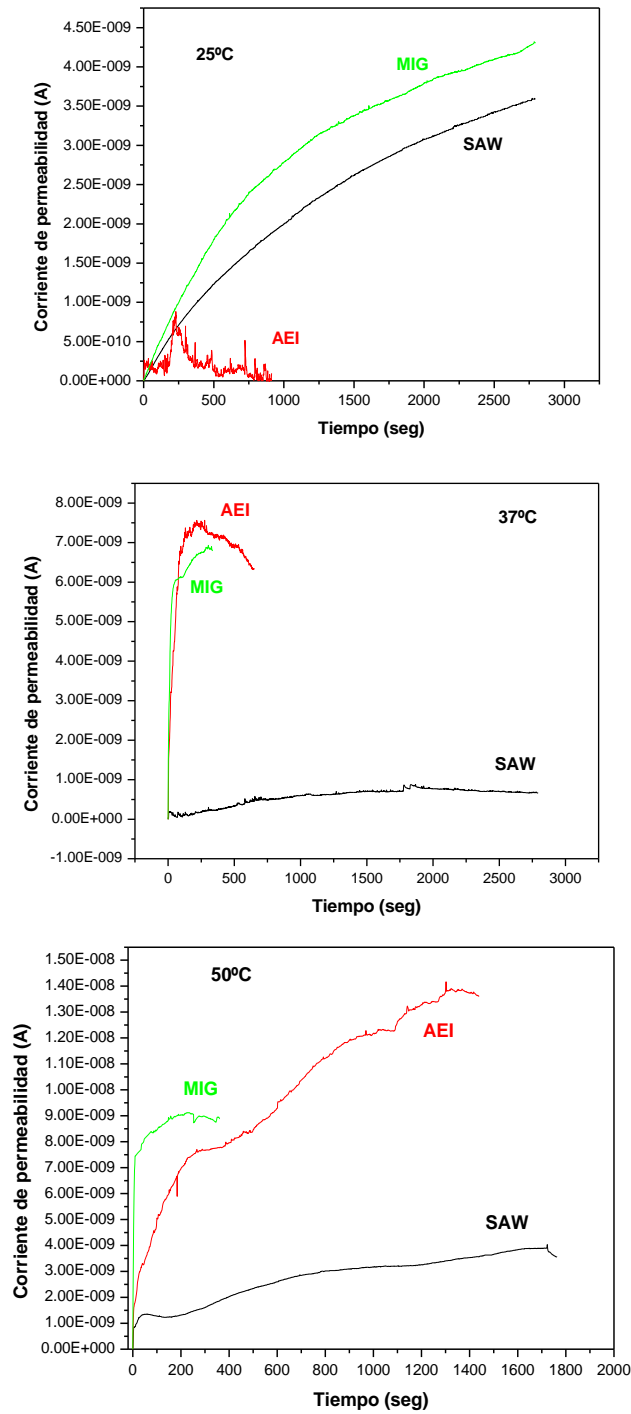


Figura 4.16 Curvas de permeabilidad de hidrógeno obtenidas de los cordones de soldadura a diferentes temperaturas en solución NACE saturada con H_2S .

La figura 4.17 muestra la difusión de hidrógeno D_{eff} en la cual se observa una relación inversa con el incremento de temperatura para el proceso de AEI, en este caso la evolución de hidrógeno por las reacciones electroquímicas fueron reducidas rápidamente con el aumento de temperatura, siendo la causa de esto el tiempo que toma el hidrógeno en pasar a través del lado de la celda anódica (valores altos de t_{lag}). Sin embargo la temperatura incrementa el flujo de hidrógeno a través de la membrana en el proceso de AEI, el tiempo requerido para el flujo de hidrógeno solo es incrementado. Para el caso del proceso MIG el incremento de la velocidad de ingreso del hidrógeno se incrementa con el aumento de la temperatura esto por supuesto es lógico debido a que el incremento del hidrógeno absorbido generado por el rápido ingreso dentro del metal y la oxidación del lado de la celda anódica (para valores menores de t_{lag}). Finalmente la membrana del proceso SAW, presenta un funcionamiento constante a las tres temperaturas. Valores bajos de D_{eff} pueden ser un indicativo de pequeñas cantidades de difusión de hidrógeno en un tiempo diferencial, pero esto es solo un indicativo mas del atrapamiento del hidrógeno dentro de la soldadura, en este caso, el atrapamiento de hidrógeno promueve la fragilización por hidrógeno, tal como se presento en las evaluaciones de SCC, con los valores obtenidos de I_{SCC} los cuales muestran el efecto del hidrógeno dentro del metal, este comportamiento fue encontrado por Tsay y colaboradores en las evaluaciones del efecto del hidrógeno en el medio ambiente sobre el acero T-250 dentro de aire, hidrógeno gaseoso y una solución saturada con H_2S , encontrando evidencia del hidrógeno atrapado por la fractura intergranular.

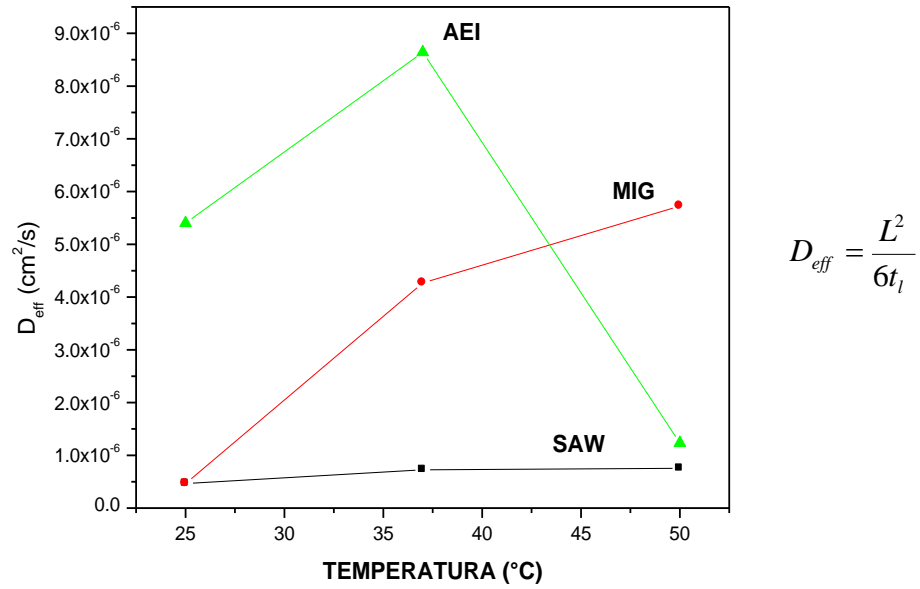


Figura 4.17 Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectiva de hidrógeno D_{eff} (cm^2/s), para los tres procesos de soldadura.

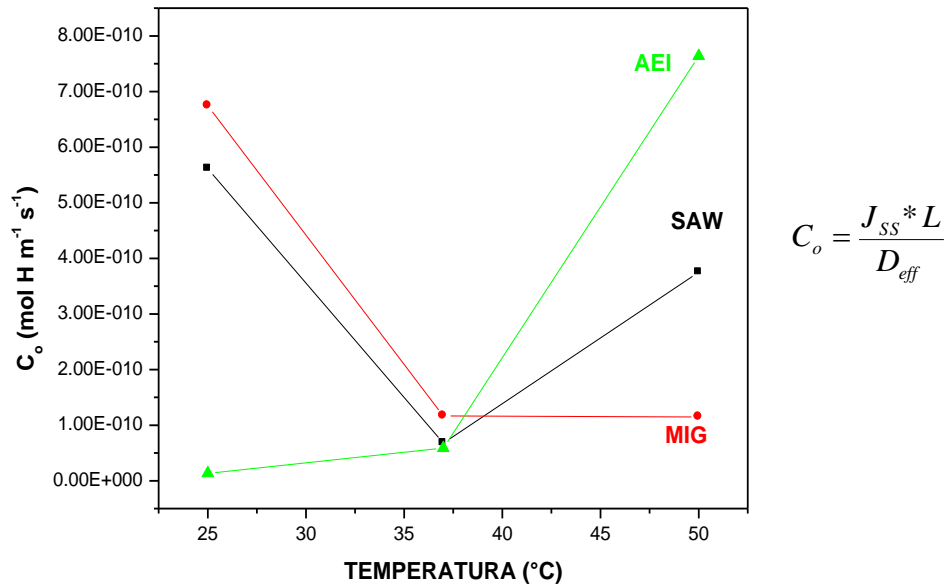


Figura 4.18 Efecto de la temperatura sobre la concentración de átomos de hidrógeno C_o ($mol\ H\ m^{-1}\ s^{-1}$) para los tres procesos de soldadura.

En las Tablas 4.4 y 4.5 se observan los valores de la difusión efectiva de hidrógeno D_{eff} y de la concentración de hidrógeno obtenidos de las graficas 4.17 y 4.18.

Tabla 4.4 Parámetros de D_{eff} (cm^2/seg).

TEMP. (°C)	SAW	MIG	AEI
25	4.63957×10^{-7}	4.63625×10^{-7}	5.40123×10^{-6}
37	7.26917×10^{-7}	4.26722×10^{-6}	8.64198×10^{-6}
50	7.52091×10^{-7}	5.72645×10^{-6}	1.23457×10^{-6}

Tabla 4.5 Parámetros de C_o ($mol\ m^{-1}\ s^{-1}$).

TEMP. (°C)	SAW	MIG	AEI
25	5.6129×10^{-10}	6.74343×10^{-10}	1.34301×10^{-11}
37	6.76575×10^{-11}	1.16444×10^{-10}	5.87565×10^{-11}
50	3.75189×10^{-10}	1.14639×10^{-10}	7.63834×10^{-10}

En la Figura 4.19 se observan las mediciones de I_{SCC} para los tres procesos de soldadura a tres diferentes temperaturas en la cual se observa que el proceso SAW presenta los valores más altos de I_{SCC} , el cual fue relacionado con los resultados de permeabilidad de hidrógeno (Figuras 4.17 y 4.18), mientras que esto es consistente, similarmente las mediciones de I_{SCC} para el proceso de AEI indican una baja concertación para los sitios atrapados dentro del metal y la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, debido a que el flujo de hidrógeno que pasa a través de la celda anódica es mayor como se observa en la Figura 4.17, sin embargo la alta actividad electroquímica genera una alta concentración de hidrógeno atómico, así como una pequeña concentración de este hidrógeno atómico fue atrapado. Mas evidencia del efecto del ingreso del hidrógeno dentro de la soldadura fue observado en las fractografías por SCC. En estas evaluaciones, el ingreso de hidrógeno no fue el suficiente en cantidad y permanencia de tiempo dentro del electrolito para obtener fragilización por hidrógeno, pero el efecto del hidrógeno fue presentado. Adicionalmente con este trabajo se observó que el proceso de AEI presentó una baja susceptibilidad al daño de fragilización por hidrógeno.

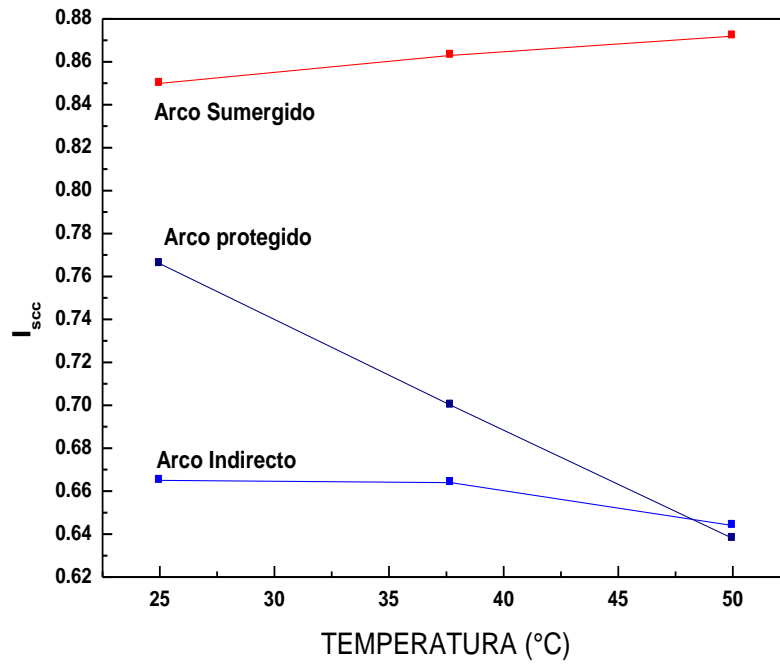


Figura 4.19 Variación de I_{scc} obtenidas de los cordones de soldadura a diferentes temperaturas en solución NACE saturada con H_2S .

CAPITULO 5

5.1. Conclusiones

1. La técnica de unión propuesta, por medio de arco eléctrico indirecto, utilizando el proceso de soldadura MIG, para unir el acero API Spec 5L X-65, ha demostrado ser una técnica de unión nueva que en principio ha cumplido con uno de los objetivos planteados originalmente, ya que se ha logrado unir el acero API Spec 5L X-65 con una pequeña afectación térmica, mientras que al utilizar el proceso de soldadura de arco eléctrico en forma convencional o de arco directo, este si presenta una mayor afectación térmica.
2. El no afectar térmicamente en mayor grado al material base durante la ejecución de la soldadura es de suma importancia, ya que esto es lo que afecta a los procesos convencionales de unión que es donde comienzan las grietas cuando son sometidos a medios corrosivos.
3. La solidificación de la soldadura obtenida por medio del arco eléctrico indirecto se presenta de una forma diferente a la solidificación tradicional de la soldadura convencional, ya que no presenta en su totalidad un crecimiento epitaxial, tal como se presenta en los cordones de soldadura tradicional, por cualquier método de unión que implique la fusión y solidificación.
4. La estructura de solidificación, en las soldaduras obtenidas por arco eléctrico indirecto, para materiales metálicos es más fina que la estructura de solidificación obtenida por arco eléctrico directo, a pesar de las temperaturas de precalentamiento utilizadas en la técnica de arco indirecto.

5. Los valores de microdureza están dentro de los límites recomendados para prevenir la fractura y el agrietamiento en el cordón de soldadura.
6. Con esta técnica de unión se obtuvo una mejor resistencia al SCC a temperatura ambiente (25°C), comparada con los procesos SAW y MIG. Además, en las probetas sometidas a los ensayos SSRT, la falla ocurrió en el metal base para el proceso de AEI y para los procesos SAW y MIG la falla ocurrió en la ZAC. A las temperaturas de 37°C y 50°C la resistencia al SCC para los tres procesos de unión mostraron un comportamiento similar (la falla ocurrió en el metal base).
7. La densidad de corriente obtenida de las curvas de polarización para los tres procesos de unión, prácticamente no fueron afectadas por la temperatura cuando esta se incremento de 25 a 50°C, mientras que la susceptibilidad al SSC en las soldaduras, no fueron afectadas por la temperatura.
8. El mayor flujo de permeabilidad de átomos de hidrógeno presentado por el proceso de AEI fue promovido por la fase ferrítica del metal base el cual es compatible por la fractura ocurrida en los ensayos SSRT.
9. El principal aumento en la corrosión se presentó en el proceso de AEI y se debió a la mayor celda galvánica formada entre la soldadura y el metal base, así mismo este proceso mostró un mejor comportamiento al fenómeno de SCC que los procesos MIG y SAW, lo cual esta soportado por los resultados de permeabilidad de hidrógeno.

5.2 Contribución original al conocimiento

Esta tesis se ha desarrollado sobre un tema de interés y de importancia, ya que actualmente no se ha reportado nada novedoso, sobre la unión de aceros clasificación API y lo que se ha reportado es sobre los mismos procesos de unión, con algunas alternativas durante la fabricación del material que puedan mejorar o minimizar los problemas que ha presentado la zona afectada por el calor, con cualquier proceso de unión que incluya fusión y solidificación.

Por lo anterior podemos afirmar que la técnica de arco indirecto utilizada, para unir el acero API X-65, es una técnica propuesta y desarrollada exclusivamente para este tema de tesis, que hemos denominado de arco eléctrico indirecto y oculto, que ha modificado parcialmente la forma de solidificación tradicional de la soldadura, debido al fenómeno que ocurre durante la soldadura, que consiste en la difusión líquida a muy alta temperatura entre el rango de temperaturas de 2000 a 2200 °C.

La modificación parcial del fenómeno de solidificación, consiste en que en un gran porcentaje los cristales o granos de la soldadura, no crecen a partir de los granos parcialmente fundidos del material base, tal como ocurre en cualquier soldadura que implique fusión y solidificación, esto es debido al fenómeno de difusión líquida, el cual consiste en la fusión de las partes pequeñas del material base que requieren de menor energía térmica, para pasar del estado sólido al estado líquido y mezclarse con el material de aporte, y en ocasiones atrapar alguna porción pequeña del material base rodeada por material fundido.

6. Referencias

- 1.- Pronósticos de producción de las regiones marina y sur para un horizonte del 2000-2014, reporte, PEMEX, 1987, pp. 35.
- 2.- B. D. Craig, "Sour-Gas Design Considerations", SPE Richardson, Texas, 1993, pp. 4-5.
- 3.- F. Sarioglu and et al., "Corrosion of a drilling pipe steel in an environment containing sulphate-reducing bacteria", Int. J. Pres. Ves & Piping, 1997, (73), pp. 127-131.
- 4.- S. D. Marsland, R. A. Dawe, and G. H. Kensall, "Inorganic Chemical Sourcing of Oil Reservoir", SPE Intl. Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, 1989, pp. 8-10.
- 5.- API RP 49 Recommended practice for Drilling and Wells Servicing Operations Involving Hydrogen Sulfide, third edition, API, Dallas, 2001, pp. 40.
- 6.- The Gas Engineer Handbook, ninth printing, Industrial Press, New York City, 1968, pp. 31.
- 7.- ASME B31.3 "Process Piping", New York, 2004, pp. 366.
- 8.- ASME B31.4, "Transmission and Distribution Piping Systems", New York, 2002, pp. 125.
- 9.- ASME B31.8 "Gas transmission and distribution piping systems", New York, 2003, pp. 192.
- 10.- API spec. 5L Specification for the line pipe, 43th edition, API Dallas, 2004, pp. 168.
- 11.- NACE MR0175/ISO 15156:2003, "Petroleum and natural gas industries- Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production", USA, 2003, pp. 175.
- 12.- P.H.M. Hart and P.S. Mitchell, "The effect of vanadium on the toughness of welds in structural and pipeline steels", Welding journal, 1995, pp. 239s-248s.
- 13.- J. L. Albarran, L. Martinez, H. F. Lopez, "Improved sour gas resistance of X-80 steel after quenching and tempering", British Corrosion J., 1998, 33, pp. 202-205.
- 14.- NACE RP-0472:2005 "Methods and Controls to Prevent In-Service Environmental Cracking of Carbon Steel Weldments in Corrosive Petroleum Refining Environments", 2005, pp. 14.
- 15.- O. Grong, "Metallurgical modeling of welding", The Institute of Materials, Cambridge, London, 1994, pp. 1383-1398.
- 16.- K. Yamada, Y. Satoh et al., "Influence of metallurgical factors on HIC of high strength ERW line pipe for sour gas service", pp. 835-842.
- 17.- "Steel Tubular Products" By the ASM Committee on Carbon and Alloy Steels.
- 18.- R.S. Treseder. "Oil Industry Experience with Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking" H₂S Corrosion in Oil and Gas Production. NACE, 1981, pp. 162.

- 19.- F.G. Arieta and C.M. Sellars "Precipitation Kinetics of Nb(C,N) in austenite for the low C High Nb HSLA Steels", The Minerals, Metals and Materials Society, 1993, pp. 101.
- 20.- J.M. Gray "Modern Pipeline Technology – Specification Trends and Production Experience". HSLA Steels 2000, The Metallurgical Industry Press, 2000.
- 21.- J.H. Wood, "HSLA Steels: Metallurgy and applications", Proceedings of and International Conference on HSLA Steel, Beijing China, 1985, pp. 4-8.
- 22.- T.M. Noren, "Special Report on Columbium as a Micro-Alloying Element in Steel and its Effect on Welding Technology" Ship, structure committee Washington D.C, 1963, pp. 15.
- 23.- D.J. Dulieu, Hist. Met. Soc., 1985, 19, pp. 104.
- 24.- M. Cohen, and W.G. Owen, "Microalloying 75", Union Carbide Corporation, New York, 1977, pp. 17.
- 25.- L.F. Porter and P.E Repas, "The Evolution of HSLA Steels", Journals of metals, 1982, pp. 7.
- 26.- F.B. Pickering, "High-Strength, Low-Alloy Steels- A Decade of Progress", Microalloying 75, 1975, pp.9.
- 27.- J.H. Reynolds, ESSC Project 7210MA/816, Final Report,1992, pp. 13
- 28.- D.L. Naylor, Conf. Report on Microalloying Engineering Steels, Metals and Materials, Enc, 1989, pp.40.
- 29.- T. Gladman "Structure-Property Relationships in High-Strength Microalloyed Steels, Microalloying 75, 1975, pp.32.
- 30.- W.B. Lee, S.G. Hong, "Carbide precipitation and High-Temperature Strength of Hot-rolled High-Strength, Low-Alloy Steels containing Nb and Mo", Metallurgical and Materials Transactions, 2002, pp. 1689-1698.
- 31.- M. Charleux, W.J. Poole, M. Miltzer and A. Deschamps, "Precipitation Behavior and its Effect on Strengthening of HSLA-Nb/Ti steel, Metallurgical and Materials Transactions, 2001, pp. 1635-1647.
- 32.- O. Kosik, D.J. Abson and J.J. Jonas Journal of Iron and Steels Institute, 209, 1971, pp. 624-629.
- 33.- L. Meyer and F. Heisterkamp and D. Lauterborn. "Processing and Properties of Low Carbon Steels, AIME, 1973, pp.297.
- 34.- A. Nicholson "Steelmaking and Non-Metallic Inclusions", Materials Science and Technology, 7, 1992.
- 35.- D.C. Hilty and V. T. Popp, Electric Furnace Conference Proceedings, AIME, 27, 1969, pp. 52.
- 36.- L. Luyckx, Metallurgical Transactions, 1970, 1, pp. 3341.
- 37.- J.L. Mielich, Journal of Iron and Steels Institute, 1971, 209, pp. 469.
- 38.- C.D. Beachem and G.R. Yoder, "Elastic-Plastic Fracture by Homogeneous Microvoid Coalescence Tearing Along Alternating Shear Planes", Metallurgical Transactions, 4A, 1973, pp. 1145-1153.
- 39.- J.P. Grudas, "Micromechanics of Fracture and Crack Arrest in two High Strength Steels" Ph. D. Dissertation, Johns Hopsking University, Baltimore, MD, 1985.
- 40.- A.H. Cotrell, "Theory of Brittle Fracture in Steel and Similar Metals" Transactions of the ASME, 1958, 212, pp. 192-203.

- 41.- J.F. Knott, "Micromechanics of Fracture and Toughness of Engineering Alloys", Fracture, I, Waterloo Canada, 1977, pp. 61-91.
- 42.- E. Smith, "The Nucleation and Growth of Cleavage Microcracks in mild steel". Proceeding of the Conference on the physical Basis of Fracture, Institute of Physics and Physics Society, 1966, pp. 36-46.
- 43.- T.L. Anderson and R.H. Doods Jr., "Specimen Size Requirements for Fracture Toughness Testing in the Ductile Brittle Transition Region", Journal of Testing Evaluation to appear, 1991.
- 44.- A.R. Rossenfield, and D.K. Shetty, "Cleavage Fracture in the Ductile-Brittle Transition Region", ASTM STP 856, American Society for Testing and Materials Philadelphia, 1985, pp. 196-209
- 45.- J.J. Duga, W.H Fisher, R. W. Buxbaum, "The Economic Effects of Fracture in the United States", NBS Special Publication, 1983, pp.647-649.
- 46.- A.A. Griffith, "The Phenomena of rupture and flow in solids", Philosophical transactions, Series A, 221, 1920, pp. 163-198.
- 47.- C.E., "Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners", Transactions of the Institute of Naval Architects, 55, 1913, pp. 219-241.
- 48.- T.L. Anderson. Fracture Mechanics, 2000, pp. 21-23
- 49.- G.R. Irwin, "Fracture Dynamics", Fracturing of Metals, ASM, Cleveland, 1948, pp. 147-166.
- 50.- E. Orawan, "Fracture and Strength of solids", Reports on Progress in physics, XII, 1948, pp. 185.
- 51.- A.A. Wells, "Instable Crack Propagation in Metals: Cleavage and Fast Fracture", Proceedings of the Crack Propagation, Paper 841, Cranfield, Uk,1961.
- 52.- G.R. Irwin, "Plastic Zone near a Crack and Fracture Toughness", Sagamore Research Conference Proceedings, 4, 1961.
- 53.- J.R. Rice, "A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks", Journal of Applied Mechanics, 1968, 35, pp. 379-386.
- 54.- R.P. Wei, and Gangloff, "Environmentally Assisted Crack Growth in Structural Alloys: Perspectives and New Directions" ASTM STP 1020, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp. 233-264.
- 55.- H. Riedel, "Creep Crack Growth" ASTM STP 1020, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp.101-126.
- 56.- C.P. Dillon, "Corrosion Control Process Industries", 2nd Edition, MTI Publication, No. 45, 1997, pp. 295
- 57.- J.L. Albarran, L. Martinez, H.F. Lopez, "The sour gas susceptibility of an X-80 steel for oil and gas transporter", Scripta Materialia, 1998, 38, pp.749-755.
- 58.- O.M. Akselsen. et. al., "Assessment and predictions of HAZ tensile properties of high strength steels", Welding Journal, 1989, 68, pp. 356s-362s
- 59.- C.H. Hudgins, "Hydrogen sulfide cracking of carbon and alloy steels", Corrosion, 1966, pp. 238-251

- 60.- N.A. King, and D.S. Walcerley, "Corrosion of Mild steel by Ferrous Sulphide", British Corrosion Journal, 1973, 8, pp. 41-45
- 61.- W. Bruckhoff, et al. "Rupture of a sour gas line due to stress oriented hydrogen induced cracking: failure analyses, experimental results and corrosion prevention", NACE Corrosion, Boston, 1985, pp. 25-29G.
- 62.- S.B. Hyne, and G.D. Derald, "How to handle sulfur deposited by sour gas", Word Oil, 1980, pp. 111-116.
- 63.- Smitthells Metals Reference Book. Brandes, sixth edition 1983.
- 64.- H.J.C Rodríguez.: "Influencia de H₂ sobre la tenacidad a la fractura del acero API-X52", Tesis, IPN, 1996
- 65.- R.G. Baker and F. Watkinson, "Effect of temperature and strain rate on hydrogen embrittlement of steels", British welding Journal, 1967, 14, pp. 337-342
- 66.- B.E. Wilde and M.J. Doyle, "A comparative between threshold stress and crack initiation stress intensity for SSC", Corrosion, 1979, 35, pp. 273-276.
- 67.- J. Genescá y J. Avila, "Más allá de la herrumbre", La ciencia para todos, México, 1999, pp. 335.
- 68.- Ch. Jiang, Y.R. Zhu, S.Q. Guo, "The existence of intergranular ferrite plates and nucleating inclusions in the heat affected zone of X-60 pipe steel", Journal of Materials Science, 1997, pp. 2985-2989..
- 69.- I. Madariaga and I. Gutierrez, "Nucleation of acicular ferrite enhanced by the precipitation of CuS on MnS particles", Scripta Materialia, 1997, 37, pp. 1185-1192.
- 70.- G. Ravichandran, V.P. Raghupathy, "Prediction of axis shift distortion during circumferential welding of thin pipes using the finite element method", Welding journal, 1997, pp. 39s-54s.
- 71.- J. Hill, "Hydrogen Bake out, preheat and postweld heat treatments help solve corrosion problems for oil industry", Welding journal, 1992, pp. 51-53.
- 72.- C. Bloch, J. Hill and D. Connell. "Proper PWHT can stop stress-induced corrosion", Welding journal, 1997, pp. 31-41.
- 73.- ASME BOILER AND PRESSURE VESSEL COMMITTEE SECTION II, PARTE C, "Specifications for welding rods, electrodes, and filler metals", N. York, 2001, pp. 723-732
- 74.- ASME BOILER AND PRESSURE VESSEL COMMITTEE SECTION IX, "Qualification standard for welding and brazing procedures, welders, brazers, and welding and brazing operators", N. York, 2004, pp. 275.
- 75.- C. Shell. "The effect of local hard zones on the sulphide stress corrosion cracking of C-Mn steels expose to mildly sour environments", The NACE international annual conference and corrosion show, 1995, pp.69-73.
- 76.- J. Russell. Ed., "SSC", ASM International, 1992.
- 77.- D.J. Unger, "Analytical fracture mechanics", Academic Press, USA, 1995.
- 78.- A.S. Mtz., "Fractura asistida por el medio en aceros para el transporte de hidrocarburos", Tesis Doctoral, 1999.
- 79.- P. Marcus and J. Oudor, "Corrosion Mechanics in Theory and Practice", Marcel Dekker Inc., N. York, 1995.

- 80.- V. Gunaraj and N. Murugan, "Prediction and optimization of weld bead volume for the submerged arc process-part 1", *Welding journal*, 2000, pp. 286s-294s.
- 81.- W.A. Bruce, "Industry Standards crash up with in-service welding", *Welding journal*, 1999, pp. 43-46.
- 82.- S.H. Wang, Z. Yonggang, "Room temperature creep and strain-rate-dependent stress-strain behavior of pipeline steels", *Journal of Materials Science*, 2001, pp.1931-1938.
- 83.- N.S. Prasad and T.K. Sankara, "Finite element analysis of temperature distribution during arc welding using adaptive grid technique", *Welding journal*, 1996, pp. 123s-128s.
- 84.- NACE Standard TM0284-2003, "Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen Induced Cracking", Houston TX, 2003, pp. 15.
- 85.- C. De Waard and D.E. Millians, "Carbonic Acid Corrosion of Steel", *Corrosion*, 1975, pp. 77-81.
- 86.- D.W. DeBerry and W.S. Clark, "Corrosion due to use of carbon dioxide for enhanced oil recovery", Contract No. DOE/M-TI, U.S. DOE, 1979.
- 87.- A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai, "CO₂ Behavior of carbon and chromium steels", paper 4 presented NACE Corrosion, Anaheim, 1983, pp. 18-22.
- 88.- A. Rybakov, V. Bender, L. Shitova, "Causes and nature of hydrogen-sulphide cracking of welded joints on the existing pipe steels", *Welding Science and Technology. Proceedings, International Welding Conference, Japan-Slovak Welding Symposium*, 1996. pp. 173-177.
- 89.- I. Takeuchi, M. Nagase and et. al. "Development of high strength and heavy wall line pipe", *Line Pipe Research. Proceedings, 8th Symposium*, Houston TX, 1993. pp. 3.1-3.15.
- 90.- C.B. Dallam, B.K. Damkroger, "Characterization of welds", *ASM Handbook. Vol 6: Welding, Brazing and Soldering*, ASM International, 1993. pp. 97-106.
- 91.- R.D. Kane, J.P. Ribble, M.J. Schofield, "What's behind the corrosion of microalloyed steel weldments", *Welding Journal*, 1991, pp. 56-64.
- 92.- Japan Steel Works, "The welded clad steel pipe", *JSW Technical Review*, no. 15. 1991, pp.37-38.
- 93.- S. Hasebe, K. Bessyo, Y. Yamaguchi, "The COD value of welded joints on line pipe", *Sumitomo Search*, no. 12, 1974, pp. 59-69.
- 94.- S. Hasebe, T. Tanaka, E. Miyoshi, T. Ikeshima, "Development of high strength steel for line pipe", *Australian Welding Research*, Melbourne, 1973, pp. 11-20.
- 95.- K. Narita, F. Koshiga, "Report on the weldability of line pipe steels and welding materials for pipeline welding", *Nippon Kokan. Tech. Rep.* 1971, pp. 21-25.
- 96.- E. Saldaña, H. Castro, C. Rodriguez, J. Belzunce, "Properties of microalloyed steels used for sour gas transportation", *Revista de Metalurgia*, Oviedo, 2001, 37, pp. 103-107.
- 97.- M. Elboudjaini, Y.Z. Wang, R.W. Revie, R.N. Parkins, "Stress corrosion crack initiation processes: pitting and microcrack coalescence", *Corrosion*, Orlando, FL, USA, 2000, pp. 379.1-379.

- 98.- G. Sussek, R. Poepperling, "Effects of material characteristics and testing parameters in the case of Hydrogen-Induced corrosion of structural steels and tube steels", Announce. Index, Weinheim, Germany, 1992, pp. 48.
- 99.- J.C. Turn, "On the sulfide stress cracking of line pipe steels", Corrosion, NACE International, Houston, TX, 1983, pp. 364-370.
- 100.- B.R.W. Hinton and R.P.M. Procter, "The effect of strain-rate and cathodic potential on the tensile ductility of X-65 pipeline steel", Corrosion Science, Pergamon Profess, Maxwell House, Fairview Park, Elmsford, NY., 1983, 23, pp. 101-123.
- 101.- A. Cayon, C. Rodriguez, R. Lezcano, J.A. Alvarez, "SCC behavior of pipeline microalloyed steels", European Conference on Fracture, San Sebastian, Spain, 2000, pp. 6-9.
- 102.- R.W. Carnes, "Homopolar welding requires only seconds to make weld", Pipe Line and Gas Industry, 1998, 81, pp. 33-36.
- 103.- NACE STANDARD TM0177-2005, "Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments", Houston TX, 2005, pp. 43.
- 104.- B. Jang, H.K. Kim and S.S. Kang. "The effects of root opening on mechanical properties, deformation and residual stress of weldments", Welding Journal, 2001, pp. 80s-89s.
- 105.- S.I. Kuchuk-Yatsenko, B.I. Kazymov and V.G. Krivenko "Flash welding of large high-strength steel pipe", Welding journal, 1990, pp. 47-50.
- 106.- F. Nadeau, J.Blain and M. Dufour "Computerized system automates GMA pipe welding", Welding journal, 1990, pp. 53-59.
- 107.- T.G. Gooch, "Corrosion behavior of welded stainless steel", Welding journal, 1996, pp. 135s-154s.
- 108.- D.V. Dorling "Applying Pulsed GMA Welding to Pipeline Construction", Welding journal, 1992, pp. 39-44.
- 109.- D.K. Aidun, K.M. Makhamreh "An evaluation of weldments joined by Fe-Mn-Al and Fe-Cr-Ni consumables", Welding journal, 1994, pp. 61s-65s.
- 110.- T. McGaughy "Two new technologies may increase pipe production and reduce cost", Welding journal, 2000, pp. 65-68S.
- 111.- H. Nakasugi, S. Sugimura, H. Mutsuda, "Development of new line-pipe steels for sour-gas service", Nippon Steel Technical Report, 1979, 14, pp. 66-78.
- 112.- J. K. Choi, H.P. Kim, S. I. Pyun, "Effects of nonmetallic inclusions on the quality of welded, line-pipe steels", J. Korean Inst. Met., 1986, 24, pp. 14-22.
- 113.- A. Takahashi, "Sulfide stress cracking in welds of high strength line pipe steels", Current Advances in Materials and Processes, Japan, 1993, pp. 644-647.
- 114.- A. Tamoto, "Full ring of line pipe for sour service", Current Advances in Materials and Processes, Japan, 1993, pp. 640-643.
- 115.- K. Ishizaki, "Characteristics of brittle fracture of API X-65 steel pipe", Nippon steel technical report, 1973, pp. 49-56.
- 116.- B. Lefebvre, G. Guntz, Y. Provou, "Behavior of Longitudinal Welds of Pipes Exposed to the Action of H₂S", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1982, pp. 225-230.

- 117.- C. Perrollet, J.L. Crolet, "Evaluation of susceptibility to H₂S Embrittlement using delayed fracture test on polished cylindrical", Mem. Etud. Sci. Rev. Metall., 79, 1, 1982, pp. 5-14.
- 118.- M.G. Vassilaros, J.F. Knott, "Impact toughness and cleavage fracture strength of a ultra-low-carbon steel", International Trends in Welding Science and Technology, Proceedings, 3rd International Conference on Trends in Welding Research, Gatlinburg, 1993, pp.519-525.
- 119.- Y. Komizo, Y. Fukada, "Effect of seam weld metal chemistry on field weldability of line pipe", Sumitomo Search, 1989, pp.1-8.
- 120.- A.A. Ignatushenko, A.V. Denisenko, Y. V. Dyachenko, "Mechanised underwater welding using austenitic consumables", Oxford, England; Pergamon Press, 1983, pp. 227-236
- 121.- Matsumoto, K. Kobayashi, M. Tanaka, A. Kamada, "Fatigue strength of seam weld in steel pipes for pipe line use", Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1981, pp. 323.
- 122.- Shoemaker, R.F. McCartney, K.D. Ives, "Mechanical crack arrestor concepts for line-pipe applications", Materials Engineering in the Arctic, Canada, 1977, pp. 298-305.
- 123.- J. Asensio, J.I. Verdeja, B. Fernandez, "Quantitative metallographic characterization of an API X-65 steel partially deformed in alpha + beta for pipeline applications", International Metallography Conference, Colmar, France, 1995, pp. 49-57.
- 124.- R.A. Doughty, K. Wogoman, "Mexico Builds Most Modern CO₂ Welded Pipeline in the World", Welding Journal, 1979, pp. 15-19.
- 125.- T. Ogawa, H. Kashina, Y. Omotani, Y. Yamaguchi, "Recent production techniques and quality of ERW high test line pipe", Sumitomo Metals, 1979, pp. 396-414.
- 126.- L. Damian, D. Nitescu, "The resistance to hydrogen action in the case of large-diameter pipes longitudinally welded", Cercet. Metal., 1992, pp. 132-141.
- 127.- S. Yao, Z.X. Shi, S.N. Lou, "A study on welded joint toughness of X-60 steel", China Welding, vol.9, no.2, 2000, pp. 109-115.
- 128.- S.Bott, F.G. de Souza et. al, "High-Strength Steel Development for Pipelines", Metallurgical and Materials Transactions, 2005, pp.443-454.
- 129.- M. Elboudjaini, V.S. Sastri, "Studies on Inhibition of Hydrogen-Induced Cracking of Linepipe Steels", Corrosion, 2006, pp. 29-34.
- 130.- A. Contreras, A. Albiter et. al. "Slow strain rate corrosion and fracture characteristics of X-52 and X-70 pipeline steels", Materials Science and Engineering A, 2005, pp. 45-52.
- 131.- NACE TM0198-2004, "Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service", Houston, TX., 2004, pp. 21.
- 132.- ASTM G1-2003, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", USA, 2003, pp. 1-9.
- 133.- M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, Proceedings of Royal Society, A270,1962, pp. 90-102.
- 134.- R.N. Parking and J.A. Beavers, Corrosion, vol. 59, no. 3, 2003, pp.258-273.

- 135.- M.P.H. Brongers, J.A. Beavers, C.E. Jaske, and B.S. Delanty, Corrosion, vol. 56, no.10, 2000, pp.1050-1058.
- 136.- J.J. Park, S.I. Pyun, K.H. Na, S.M. Lee and Y.T. Kho, Corrosion, vol.58, no.4, 2002, pp. 329-336.
- 137.- M. Puiggali, S. Rousserie and M. Touzet, corrosion, vol.58, no. 11, 2002, pp.961-970.
- 138.- R.J. Pargetr, "Factors Affecting the Susceptibility of Carbon-Manganese Steel Welds to Cracking in Sour Enviroment". American society for testing and materials. Philadelphia U.S.A. 1990, pp. 177-179
- 139.- H.J. Cialone and D.N. Williams, "Sensitivity to Sulfide-Stress Cracking at Welds in line-pipe Steels", Battelle Division, Columbus O. H 43201, 1990 U.S.A. pp. 154-155
- 140.- Metallography and Phase Diagrams", Metals Handbook, vol. 8, 8th Ed. pp. 76-78
- 141.- A. R. Bhatti, M. E. Saggese, D. N. Hawkins, J. A. Whiteman and M. S. Golding, Welding Research Supplement, July 1984, pp. 224-230.
- 142.- R. E. Dolby 1976, Factors controlling weld toughness-the present position, pt. II-weld metals. The Welding Institute members report 14/1976/M(1976).
- 143.- P. R. Kirkwood 1978(May), Microstructural and toughness control in low carbon weld metals, Metal Construction: 260-264.
- 144.- Oystein Grong , Metallurgical modeling of welding, The Institute of Materials, Cambridge, London 1994.
- 145.- Welding Brazing and Soldering", Metals Handbook, 9th Ed. Vol. 6, 1998, pp. 766.)
- 146.- A.R. Bhatti, M.E. Saggese and et. al. "Analysis of inclusions in submerged arc welds in microalloyed steels", Welding journal, 1984, pp. 224s-230s
- 147.- J. L. Dawson, J. W. Palmer, P. J. Moreland and G. E. Dicken, Advances in corrosion control and materials in oil and gas production, European Federation of Corrosion Publications, Number 6, Edited by P. S. Jackman and L. M. Smith, 1999 IOM Communications Ltd, pp. 155-169.
- 148.- G.M. Omweg, G.S. Frankel, W.A. Bruce, J.E. Ramirez and G. Koch, "Performance of Welded High-Strength Low-Alloy Steels in Sour Environments, Corrosion Engineering, July 2003, pp.640-653.
- 149.- M.S. Cayard and R.D. Kane, "Large-Scale Wet Hydrogen Sulfide Cracking Performance: Evaluation of Metallurgical, Mechanical, and Welding Variables", Corrosion Engineering, March 1997, pp.227-233.
- 150.- Welded Linepipes for Sour Gas Service, Technical Review, NKK Nippon Kokan. Japan, 1992, pp.1-64.
- 151.- S. Endo, "Sulfide Stress Corrosion Cracking in Welded Joints of Welded Linepipes", ISIJ International, 1994, pp. 217-223.
- 152.- M. Kimura, "Sulfide Stress Corrosion Cracking of Line Pipe"; Corrosion, 1989, pp. 340-346.
- 153.- Y. Kobayashi, "The Resistance of Welded Linepipes to Sulfide Stress Cracking", Corrosion Science, 1987, pp. 1117-1135.
- 154.- M. Sephton and P. C. Pistorius: Corrosion Engineering Section, 2000, pp.1272-1278.

- 155.- S. H. Wang, W. C. Luu, K. F. Ho, and J. K. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) pp. 447-454
- 156.- W. C. Luu, P. W. Liu, and J. K. Wu, *Corrosion Science*, Vol. 44 (2002) pp. 1783-1791.
- 157.- R. Beeson, "Pipeline welding goes mechanized", *Welding journal*, 1999, pp. 47-50. B.A. Harle, J. A. Beavers, "Low-pH stress corrosion crack propagation in API X-65 line pipe steel", *Corrosion NACE International*, Houston, TX, 1993, pp. 861-863..
- 158.- J.G. Maldonado, M.S. Cayard and D. K. Russell "Pitting, tensile overloading produce most coiled-tubing failures", *Oil & Gas Journal*, 98, 2000, pp. 48-55..
- 159.- J.H. Hensler, "Cold cracking comparison of several types of X-65 line pipe", *Australian Welding Journal*, 24, 3, 1980, pp. 5-7.
- 160.- .
- 161.- AG. Mazel, EV. Lopatin, IA. Romanova, "Technology of welding industrial pipelines of X-65 steel for acid gas and oil", *Welding International (UK)*, vol. 8, no. 3, 1994, pp. 25-27.
- 162.- RN. Parkins, WK Jr. Blanchard, BS. Delanty, "Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact With Solutions of Near Neutral pH", *Corrosion (USA)*, vol. 50, no. 5, 1994, pp. 394-408.
- 163.- M. Cabrini, FM. Bolzoni, G. Razzini, "Effect of cathodic potential and strain rate on hydrogen stress cracking of a API 5L X-60 pipeline steel", *International Corrosion Congress (ICC)*, South Africa, 1999, pp. 30.
- 164.- PR. Pperling, C. Bennett, A. Brown, "Results of full scale testing and laboratory tests of line pipe steels", *NACE International*, Houston, TX., 1996, pp. 257-271.
- 165.- J. Beavers, R. Parkins, "Standard test procedure for stress corrosion cracking threshold stress determination", *NACE International*, Houston, TX, 1990, pp. 30-40.
- 166.- D. Bridoux, C. Perdix, Y. Lafrance, "Development of new high strength pipeline steels for transporting sour gas and oil", *Rev. Metall., Cah.* 1988, pp. 425-436.
- 167.- H.F. Wachob, "The Influence of microstructure on the resistance of low strength ferrous alloys to gas phase hydrogen degradation", *Analysis Associates*, Palo Alto, Calif. 1981, pp. 57.
- 168.- .PJ. Ferreira, S. Hertzman, "Delta-ferritic grain growth in simulated high temperature HAZ of three duplex stainless steels", *Conference*, Beaune, France, vol. 2, 1991, pp. 959-966.
- 169.- G. Gabetta, S. Di Liberto, A. Bennardo, "Strain rate induced stress corrosion cracking in buried pipelines", *British Corrosion Journal*, 2001, pp. 24-28.
- 170.- X.Y. Zhou, J. Congleton, Y.M. Han, "Mechanisms of stress corrosion cracking for iron base alloys in hot Ca(NO₃)₂ solution", *British Corrosion Journal*, 2000, pp. 217-224.
- 171.- A.J. Szyprowski, "Sulphide corrosion of alloy steels in chloride solutions; potentiokinetic Investigations"; *British Corrosion Journal*, 1998, pp. 103-110.

- 172.- J.L. Albarran, R. Raghunath, H.F. López, “ Micro structural Aspects of Sulfide Stress Cracking in an API X-80 Pipeline Steel”, Metallurgical and Materials Transactions, 1996, pp. 3601-3611.
- 173.- L. Yajiang, Z. Zengda, W. Xing, “Phase Constitution Characteristics of the Fe-Al Alloy Layer in the HAZ of Calorized Steel Pipe”, Welding Journal, 1997, pp. 356s-360s.
- 174.- R. García, V.H. López, E. Bedolla, “MIG Welding process with indirect electric arc”, Journal of Materials Science Letters, 21, 2002, pp. 1965-1967.
- 175.- R. Garcia, A. Manzano, V.H. López, E. Bedolla, “Comparative Welding Study of Metal Matrix, Composites with the MIG Welding Process, using Direct and Indirect Electric Arc”, Metallurgical and Materials Transactions, 33B, 2002, pp. 930-937.
- 176.- F. William, Jr. Brown, E.S. John, “Plane strain crack toughness testing of high strength metallic materials”, ASTM Special Technical Publication, No. 410.
- 177.- J.J. Perdomo, J.L. Morales and Vitoria, “Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide Corrosion of API 5L Grades B and X52 Steels”, Materials Performance, 2002, pp. 54-58.
- 178.- H.Y. Liou, R.I. Hsieh, “Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels”, Corrosion Science, 2002, pp. 2841-2856.
- 179.- Z. Szklarska, Z. Xia, “Hydrogen trapping by cold-worked X-52 steel”, Corrosion Science, vol.39, no. 12, 1997, pp. 2171-2180.
- 180.- W. Chen, F. King, “Characteristics of Near-Neutral-pH Stress Corrosion Cracks in an X-65 Pipeline”, NACE Corrosion, vol. 58, no.3, 2001, pp. 267-275.
- 181.- Wu-Yang Chu; Chi-Mei Hslao., “Investigation of Stress Corrosion Cracking of the Cast and Forged Steel in Water”, Metallurgical Transactions, vol. 15A, 1984, pp. 2087-2088.
- 182.- E.T. Wessel, “State of the art of the wol specimen for KIC fracture toughness testing” Pergamon Press, 1968, pp. 77-103.
- 183.- H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno, “Effects of Mn, P, and Mo on Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Low Alloy Steels”, Metallurgical transactions, vol. 19A, 1988, pp. 2171-2177.
- 184.- R. Gee, Z.Y. Chen, “Hydrogen embrittlement during the corrosion of steel by wet elemental sulphur”, Corrosion Science, vol. 37, no. 12, 1995, pp. 2003-2011.
- 185.- I. Shim, J.G. Byrne, “A Study of Hydrogen Embrittlement in 4340 Steel I: Mechanical Aspects”, Materials Science and Engineering, 1990, pp. 169-180.
- 186.- B. Gu, W.Z. Yu, J.L. Luo, “Transgranular Stress Corrosion Cracking of X-80 and X-52 Pipeline Steels in Dilute Aqueous Solution with Near-Neutral pH”, Nace corrosion, 1999, pp. 312-318.
- 187.- ASTM G129-2000, “Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking”, USA, 2000, pp. 7.

- 188.- Z.S. Tong, B.X. Feng, "Investigation of Polarization Current during Slow Strain Rate Testing for Small Single-Edge Notch Specimens", Corrosion NACE, vol. 46, no. 3, 1989, pp. 203-209.
- 189.- Z. Fang, Y. Wu, R. Zhu, "Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel Weldments in the Active State", Corrosion NACE, vol.50, no.3, 1994, pp. 171-175.
- 190.- R.N. Parkins, "Strain Rate Effects in Stress Corrosion Cracking", Corrosion NACE, 1990, pp. 178-188.
- 191.- Y. Yamaguchi, H. Nonaka, "Determination of the Fracture Mechanism of Mild Steel in an Overprotective Environment by Slow Strain Rate Testing", Corrosion NACE, vol. 50, no. 3, 1994, pp. 197-204.