



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**ESTUDIO DEL EFECTO DEL HIDRÓGENO GASEOSO EN UN
ACERO MICROALEADO EXPERIMENTAL PROCESADO
TERMOMECAÑICAMENTE.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

ARTURO SANTOYO MONDRAGÓN



Ciudad De México

2019



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: **Profesor: Bernardo Fabián Campillo Illanes.**

VOCAL: **Profesor: Osvaldo Flores Cedillo.**

SECRETARIO: **Profesor: Balbina Ojeda Ramírez.**

1er. SUPLENTE: **Profesor: José Fernando Flores Álvarez.**

2° SUPLENTE: **Profesor: Itzel Reyes Chaparro.**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA UNAM – EDIFICIO D – LABORATORIO DE POSGRADO.

INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS UNAM – CUERNAVACA MORELOS.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS – UAEM
(CUERNAVACA MORELOS).

ASESOR DEL TEMA: BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES.

SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay): JULIO CÉSAR VILLALOBOS BRITO.

SUSTENTANTE (S): ARTURO SANTOYO MONDRAGÓN.

ÍNDICE.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	6
1.1. OBJETIVOS.	7
1.1.1. OBJETIVO GENERAL.	7
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	7
1.2. HIPÓTESIS.....	7
2. ANTECEDENTES.	9
2.1. GENERALIDADES DE LOS ACEROS MICROALEADOS.	9
2.2. CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS ACEROS MICROALEADOS.	9
2.2.1. GRADOS DE ACEROS MICROALEADOS (HSLA) DE MAYOR APLICACIÓN Y/O USO, SE PUEDEN CLASIFICAR EN TRES GRANDES GRUPOS:	10
2.2.2. DESIGNACIÓN POR SAE DE LOS ACEROS MICROALEADOS:	11
2.3. ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN LOS ACEROS MICROALEADOS.	12
2.4. CONTROL DE PROPIEDADES.	14
2.4.1. LAMINACIÓN CONTROLADA.	15
2.4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS MICROALEADOS LAMINADOS EN CALIENTE.	17
2.4.2.1. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO.....	17
2.4.2.1.1. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO DE FERRITA.	17
2.4.2.2. PROPIEDADES DE TENSIÓN.....	19
2.4.2.3. TENACIDAD.	21
2.4.2.4. DUREZA.....	22
2.4.2.5. DIRECCIONALIDAD DE PROPIEDADES.	22
2.5. TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LOS ACEROS.....	23
2.6. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LOS ACEROS.....	24
2.6.1. ENTRADA DEL HIDRÓGENO EN LOS METALES.	25
2.6.2. LOCALIZACIÓN DEL HIDRÓGENO DENTRO DEL METAL.	27
2.6.3. TRANSPORTE DE HIDRÓGENO EN EL HIERRO Y EL ACERO.	29
2.6.4. DAÑOS POR HIDRÓGENO Y FRAGILIZACIÓN.....	30
2.6.4.1. PROCESO DE DAÑO POR HIDRÓGENO.	30
2.6.4.2. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO.....	33
2.6.4.2.1. FRAGILIZACIÓN REVERSIBLE POR HIDRÓGENO INTERNO.	34
2.6.4.3. AMPOLLAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO.	36
2.6.4.4. ATAQUE POR HIDRÓGENO.	37
2.6.4.5. AGRIETAMIENTO POR FORMACIÓN DE HIDRUROS.	38

2.7. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ACEROS MICROALEADOS.	38
2.7.1. EFECTO DEL HIDRÓGENO EN EL TIPO DE FRACTURA DE LOS ACEROS.	40
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	42
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
4.1. TRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO.....	55
4.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	56
4.3. MICROESTRUCTURA.....	56
4.3.1. METALOGRAFÍA A COLOR.	59
4.3.2. INCLUSIONES.	74
4.3.3. PRECIPITADOS.....	79
4.4. ENSAYO DE TENSIÓN.	80
4.5. DUREZA.	90
4.6. PERMEABILIDAD DE HIDRÓGENO.	91
5. CONCLUSIONES.....	97
BIBLIOGRAFÍA.	100
ANEXOS.....	103

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

1. Planteamiento Del Problema.

El desarrollo de una economía basada en el hidrógeno como fuente energética, necesitaría establecer infraestructuras con la finalidad de producirlo, transportarlo y almacenarlo. Para que el almacenamiento de hidrógeno se convierta en una realidad práctica, este se debe transportar eficientemente, que sea confiable y seguro a través de tuberías durante su transporte. Este medio parece ser uno de los más interesantes que tendrán que ser previstos en un futuro. Con la finalidad de reducir los costos en la producción de tuberías, que está directamente relacionado con la cantidad de metal necesario, se han utilizado ampliamente los aceros microaleados de alta resistencia. Sin embargo, se ha encontrado que estos aceros son susceptibles a la fragilización por hidrógeno (HE siglas en inglés), induciendo a la degradación en sus propiedades mecánicas [1] [2].

El hidrógeno es un elemento común en la industria del petróleo que puede ser generado como producto de corrosión o por aplicaciones de soldadura utilizando electrodos revestidos. Algunas de las variables tales como: microestructura, resistencia, recuperación de dislocaciones o co-precipitación de elementos microaleantes, pueden ser muy importantes para los efectos del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas de los aceros. Los efectos de daño por hidrógeno sobre los aceros podría estar relacionado a HE y el agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC siglas en inglés) [3] [4]. Estos fenómenos están asociados con la cantidad de hidrogeno absorbido en el acero, y su acumulación en la red y otros defectos (precipitados, dislocaciones, límites de grano, etc.); esto promueve el agrietamiento, ampollamiento y fallas futuras.

Los efectos de HE están caracterizados por un ligero descenso en su ductilidad provocando fracturas frágiles con un esfuerzo aplicado relativamente bajo ($<\sigma_y$). Incluso, a pocas ppm de hidrógeno disuelto en el acero, puede propiciar agrietamiento y pérdida de ductilidad, particularmente en aceros de alta resistencia [5].

Los efectos combinados sobre el procesamiento termomecánico y la susceptibilidad a HE sobre la microestructura, modifica las propiedades mecánicas de los aceros, y depende de la velocidad de difusión de hidrógeno, la densidad de

sitios de trampas y el nivel de esfuerzos expuesto en presencia de hidrógeno; causando concentración local de hidrógeno segregado en campos de esfuerzos tri-axiales y en defectos inducidos por deformación [6].

1.1. Objetivos.

1.1.1. Objetivo General.

Estudiar el efecto del hidrógeno gaseoso en un acero microaleado experimental con resistencia máxima de 1000 MPa.

1.1.2. Objetivos Específicos.

- Diseñar un tratamiento termomecánico con enfriamientos controlados a distintas velocidades, para la obtención de distintas microestructuras a partir de una colada de acero microaleado experimental.
- Estudiar el efecto de la composición química y de las microestructuras obtenidas para evaluar sus propiedades mecánicas, caracterización química y microestructural: (Análisis químico: metalografía, análisis de microscopía: óptico, SEM).
- Estudiar el efecto de fragilización por hidrógeno gaseoso en las propiedades mecánicas del acero microaleado.

1.2. Hipótesis.

En las probetas que serán fragilizadas a una mayor presión, la ductilidad y tenacidad disminuirán debido a la permeabilidad del hidrógeno en dichas piezas.

ANTECEDENTES.

2. Antecedentes.

2.1. Generalidades de los aceros microaleados.

Los aceros de alta resistencia baja aleación, inicialmente denominados así, (HSLA por sus siglas en inglés), y posteriormente de manera más precisa y específica se les designó como aceros microaleados, están diseñados para proveer mejores propiedades mecánicas que los aceros al C convencionales. Estos no son considerados aceros de aleación en el sentido normal debido a que están diseñados para cumplir propiedades mecánicas específicas en forma global - integral, en vez de una composición química específica. La composición química de un acero microaleado específico puede variar para diferentes secciones, para cumplir las propiedades mecánicas requeridas. Estos aceros tienen bajo contenido de carbono (0,05 a 0,25 %C) para asegurar la formabilidad y soldabilidad [7].

2.2. Clasificación general de los aceros microaleados.

Estos aceros incluyen muchos grados estándar ya designados para proveer combinaciones de propiedades deseadas tales como resistencia, tenacidad, formabilidad y soldabilidad; esta clasificación está dirigida a las microestructuras involucradas en estos aceros.

- Aceros ferríticos-perlíticos: Contienen muy pequeñas adiciones (generalmente de 0,10 %) de elementos formadores de carburos o carbonitruros como Nb, V, Ti, para endurecimiento por precipitación, refinamiento de grano y control de la temperatura de transformación.
- Aceros perlíticos en condición de laminación: Los cuales pueden incluir aceros al C-Mn, pueden tener también pequeñas adiciones de microaleantes para mejorar su resistencia, tenacidad, formabilidad y soldabilidad.
- Aceros con ferrita acicular: Son aceros de bajo C (menos de 0,05 %) con una excelente combinación de esfuerzos de cedencia (~ 690 MPa), soldabilidad, formabilidad y buena tenacidad.

- Aceros de doble fase: Tienen una microestructura de martensita dispersa en una matriz de ferrita la cual provee una buena combinación de ductilidad y alta resistencia a la tensión [7].
- Aceros con inclusiones controladas-modificadas: Proveen ductilidad y tenacidad a través del espesor, mejoradas por las pequeñas adiciones de Ca, Zr, Ti, o tierras raras para que las formas de las inclusiones de S, se modifiquen en su forma y comportamiento mecánico, de inclusiones alargadas a inclusiones en forma de pequeños glóbulos y dispersos en la matriz.
- Aceros resistentes al agrietamiento inducido por H: Con bajo contenido de C y S, con inclusiones y segregación de Mn controlada, además de contenidos de Cu mayores a 0,26% en peso [7].

2.2.1. Grados de aceros microaleados (HSLA) de mayor aplicación y/o uso, se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Grupo A, aceros normalizados de alto límite elástico: este grupo de aceros se caracteriza por poseer una buena soldabilidad y su elevado límite elástico se consigue por la adición de pequeñas cantidades de elementos de aleación como el Nb.
- Grupo B, aceros normalizados resistentes a la corrosión atmosférica: los elementos que se añaden como microaleantes a esta grupo de aceros son Ni, Cr, Cu, Si y P. Son aceros que poseen unas cuatro veces más resistencia a la corrosión y valores de resiliencia superiores a los de los aceros al carbono.
- Grupo C, aceros templados y revenidos de muy altas características mecánicas: son aceros que en función de la composición química, espesores y tratamiento térmico, pueden llegar a alcanzar límites elásticos de entre 343 y 2010 MPa. Estas elevadas propiedades mecánicas provienen de la estructura martensítica que se consigue después de un tratamiento térmico de temple. Para ello, las piezas de acero se calientan a una temperatura a la cual se consigue una estructura austenítica, con los carburos de los elementos de aleación en disolución. A continuación, la pieza se enfría y la estructura austenítica se transforma en una estructura mixta de martensita y bainita inferior [7].

2.2.2. Designación por SAE de los aceros microaleados:

La razón por la cual los aceros microaleados han llegado a tener una gran importancia en la industria automotriz se debe a que, son aceros más resistentes que los convencionales. Por lo que éstos pueden ser utilizados en secciones más delgadas realizando el mismo desempeño mecánico requerido, haciéndolos particularmente más atractivos para los equipos de transportación donde la reducción de peso es muy importante.

De acuerdo a la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE), los grados específicos de estos aceros son identificados en una nomenclatura de 6 dígitos, que describen el nivel de resistencia, composición química general, nivel general de carbono y desoxidación o control de inclusión de sulfuros [7].

- Primer, segundo y tercer carácter: Mínimo esfuerzo de cedencia, expresado en miles de libras por pulgada cuadrada (ksi).
- Cuarto carácter: Composición química general:
 - X – Alta resistencia baja aleación, que puede ser, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, Zr cualquiera ligeramente o en combinación, con 10 ksi (69 MPa) de diferencia entre la especificación mínima de cedencia y resistencia a la tensión. N y P pueden ser utilizados en combinación con cualquier otro de los elementos antes mencionados.
 - Y – Con el mismo significado de X pero con 15 ksi (103,4 MPa) de diferencia entre la especificación mínima de cedencia y la resistencia a la tensión.
 - Z – Con el mismo significado de X pero con 20 ksi (138 MPa) de diferencia entre la especificación mínima de cedencia y la resistencia a la tensión [7].
- Quinto carácter: Nivel general de carbono.
 - H – Máximo Nivel de carbono (0,23%).
 - L – Máximo Nivel de carbono (0,13%).
- Sexto carácter: Práctica de desoxidación o de control de inclusión de sulfuros.
 - K – Calmado con práctica de grano fino.
 - F – Calmado con práctica de grano fino y control de inclusiones de sulfuros [7].

2.3. Elementos de aleación en los aceros microaleados.

- Carbono: Incrementa notablemente la cantidad de perlita en la microestructura y es uno de los más potentes y económicos elementos endurecedores del acero, sin embargo, el alto contenido de este elemento reduce considerablemente la soldabilidad y tenacidad al impacto del acero.
- Nitrógeno: Se utiliza para obtener la resistencia típica a un bajo costo, sin adición a aceros con contenido de vanadio mejora el endurecimiento por precipitación, la precipitación del nitruro de vanadio mejora el refinamiento de grano debido a su menor solubilidad en la austenita que el carburo de vanadio [7].
- Manganeso: Principal elemento endurecedor en aceros de alta resistencia al carbono presente en cantidades de más de 1%, su función es un endurecedor por solución sólida en ferrita, además de reducir la temperatura de transformación austenita – ferrita y mejorar el endurecimiento por precipitación de los aceros con contenido de vanadio.
- Silicio: Utilizado como desoxidante en metal líquido, tiene un efecto significativo en el mejoramiento del esfuerzo de cedencia por endurecimiento por solución sólida.
- Cobre: Provee resistencia a la corrosión atmosférica, la cual es mejorada cuando el fósforo está presente en cantidades de 0,05%. El endurecimiento de la ferrita por precipitación da al acero una mejora en la resistencia, acompañada de un decremento en la ductilidad.
- Fósforo: Es un efectivo endurecedor por solución sólida en la ferrita, también mejora la resistencia a la corrosión, pero con un decremento en la ductilidad, a bajos niveles puede causar fragilización por segregación a las fronteras primarias de grano austenítico.
- Cromo: Es a menudo agregado con el cobre para mejorar su resistencia a la corrosión [7].
- Níquel: Incrementa moderadamente la resistencia por endurecimiento por solución en la ferrita, incrementa la resistencia a la corrosión atmosférica y en combinación con cobre y fósforo, también mejora la resistencia al agua marina.

- Molibdeno: Mejora el endurecimiento cuando se desean productos de transformación diferentes a la ferrita y perlita, además incrementa la solubilidad del niobio en la austenita.
- Niobio: Incrementa el esfuerzo de cedencia por una combinación de endurecimiento por precipitación y refinamiento de grano, es el elemento refinador de grano más efectivo debido a que el carburo de niobio es más estable en la austenita que el carburo de vanadio a las temperaturas típicas de laminación.
- Aluminio: Es utilizado comúnmente como desoxidante, fue el primer elemento utilizado para controlar el crecimiento de grano austenítico durante el recalentamiento [7].
- Vanadio: Incrementa la resistencia por endurecimiento por precipitación de la ferrita y refinamiento del tamaño de grano ferrítico, la precipitación del carbonitruro de vanadio en la ferrita puede desarrollar un aumento significativo en la resistencia que depende tanto del proceso de formado, como de la composición base.
- Titanio: Ofrece control de forma de sulfuros. Pequeñas adiciones de este elemento limitan el crecimiento de grano austenítico, mientras que el endurecimiento por carburos se ve afectado con variaciones en el contenido de oxígeno, nitrógeno y azufre.
- Zirconio: Mejora las características de inclusiones, particularmente en sulfuros con cambios en su forma que mejoran la ductilidad.
- Elementos de tierras raras: Principalmente cerio, lantano y praseodimio pueden ser utilizados para el control de forma de inclusiones de sulfuros [7].

La función principal de los elementos aleantes en estos aceros ferríticos - perlíticos es el endurecimiento de la ferrita por refinamiento de grano, endurecimiento por precipitación y endurecimiento por solución sólida, así como una cierta resistencia a la corrosión en presencia de Cu. El endurecimiento por solución sólida está intrínsecamente relacionado al contenido de aleantes, mientras el refinamiento de grano y el endurecimiento por precipitación dependen de los efectos complejos del diseño de la aleación y tratamientos termomecánicos [7].

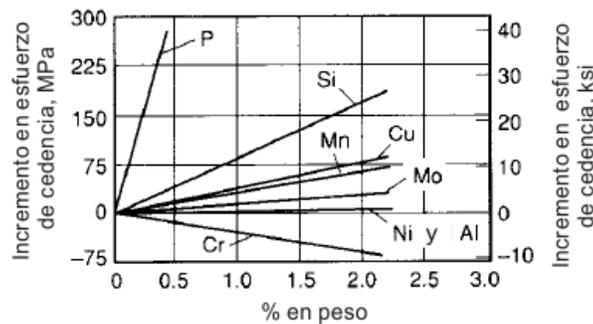


Figura 1. Endurecimiento por solución sólida de la ferrita [7].

Los elementos aleantes también son seleccionados por la influencia en la temperatura de transformación, de tal forma que la transformación de austenita a ferrita y perlita ocurra a bajas temperaturas durante el enfriamiento. Esta disminución en la temperatura de transformación genera una transformación de grano más fino, el cual es la mayor fuente de endurecimiento. A bajos niveles típicos de C en estos aceros, elementos tales como Si, Cu, Ni y P son particularmente efectivos para producir perlita fina. Los elementos tales como Mn y Cr, los cuales están presentes en ferrita y cementita, también endurecen a la ferrita por solución sólida en proporción a la cantidad de ferrita disuelta, tal como se muestra en la figura 1 [7].

2.4. Control de propiedades.

La mayoría de los aceros microaleados son entregados en su condición de laminación en caliente con microestructura de ferrita y perlita. Las excepciones son aquellos aceros con microestructura de ferrita acicular y los de doble fase, los cuales utilizan la formación de una estructura mixta para su endurecimiento, mientras que los aceros ferríticos – perlíticos generalmente requieren del endurecimiento de ferrita. La perlita es generalmente un agente de endurecimiento indeseable en aceros estructurales debido a que reduce la tenacidad al impacto y requiere altos contenidos de carbono [8].

2.4.1. Laminación controlada.

Este proceso ha sido ampliamente aplicado en aceros microaleados con una composición cuidadosamente seleccionada para mejorar y optimizar las propiedades mecánicas a temperatura ambiente. La laminación controlada es un proceso que contiene varias etapas de laminación que son a temperaturas controladas, con una cierta reducción con cada pasada predeterminada y temperaturas de acabado definidas precisamente.

Este proceso es ampliamente utilizado para obtener propiedades mecánicas confiables en aceros para ductos para el transporte de hidrocarburos, puentes, plataformas y muchos otros componentes ingenieriles. El uso de la laminación controlada resulta en una buena combinación de resistencia y tenacidad, con cierta tendencia a reducir el contenido de C. Esta reducción no sólo provee tenacidad al acero, sino también soldabilidad.

El objetivo básico de la laminación controlada es refinar y/o deformar los granos de austenita durante el proceso de laminación para obtener granos de ferrita fina durante el enfriamiento. La laminación controlada puede ser llevada a cabo en aceros al C, pero donde se ha visto más beneficiada es en los aceros microaleados. Durante el laminado, los carbonitruros no disueltos de V y Nb inhiben el movimiento de la frontera de grano de austenita y así retardan el crecimiento de este. En aceros al C, sin embargo, las temperaturas involucradas en la laminación en caliente producen un crecimiento de grano de austenita, lo cual básicamente limita algún beneficio de refinamiento de grano por laminación controlada [8].

Los tres métodos de laminación controlada son:

- *Laminación controlada convencional.*
- *Laminación controlada de recristalización.*
- *Laminación controlada de recristalización dinámica.*

Estos tres diferentes métodos utilizan diferentes técnicas para el refinamiento de grano, pero estos son precedidos por una operación de deformación para refinar el tamaño de grano mediante una recristalización repetida. El Nb es más efectivo que el V en la inhibición del crecimiento de grano de la austenita durante el laminado, debido a que el Nb forma precipitados menos solubles que los carburos de V en la austenita (ver figura 2). Estos pueden alcanzar tamaños de grano en la austenita del orden de 20 μm . Los granos de austenita son deformados o refinados posteriormente por laminación controlada durante operaciones de acabado [8].

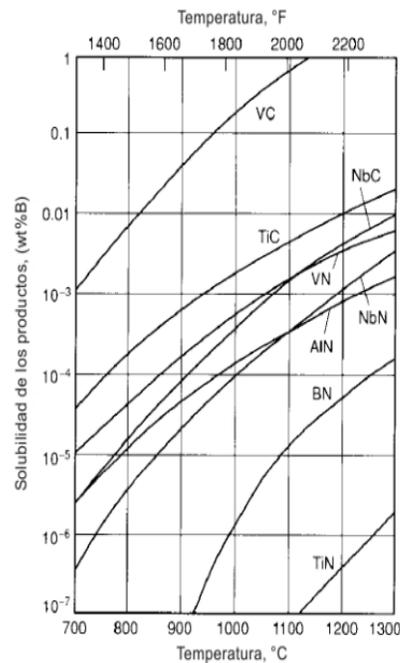


Figura 2. Solubilidad de productos en función de la temperatura para 8 compuestos de carbonitruros en austenita [9].

2.4.2. Propiedades mecánicas de los aceros microaleados laminados en caliente.

2.4.2.1. Mecanismos de endurecimiento.

La resistencia mecánica es usualmente la propiedad mayormente requerida, generalmente expresada en términos de cedencia y esfuerzo último a la tensión en pruebas de tensión uniaxial. Existen cuatro diferentes mecanismos de endurecimiento que pueden ser utilizados en diferentes maneras para mejorar las propiedades mecánicas de los aceros que son:

- Endurecimiento por deformación.
- Refinamiento de grano.
- Endurecimiento por solución sólida.
- Endurecimiento por precipitación.

De estos el endurecimiento por solución sólida ya fue mencionado anteriormente. Los primeros dos son empleados en metales puros, mientras que las últimas dos dependen del equilibrio físico - químico en sistemas de aleaciones [10].

2.4.2.1.1. Mecanismos de endurecimiento de ferrita.

La ferrita en aceros microaleados es típicamente endurecida por refinamiento de grano, endurecimiento por precipitación y en menor medida por solución sólida. El refinamiento de grano es el mecanismo de endurecimiento más deseable ya que no sólo mejora la resistencia, sino que también lo hace con la tenacidad.

- Refinamiento de grano: Este es afectado por los efectos del diseño de la aleación y los métodos de procesamiento utilizados en las diferentes etapas del laminado en caliente, los cuales incluyen:

1. La adición de titanio o aluminio para retardar el crecimiento de grano austenítico cuando el acero es recalentado para deformación en caliente o subsecuente tratamiento térmico.
2. El laminado controlado de aceros microaleados para condicionar la austenita para que transforme a ferrita de grano fino.
3. El uso de aleantes o rápidas velocidades de enfriamiento para reducir la temperatura de transformación de austenita a ferrita [10].

- Endurecimiento por precipitación: Ocurre la formación de partículas finamente dispersas desarrolladas durante el calentamiento y enfriamiento. Debido a que el endurecimiento por precipitación es generalmente asociado con una reducción en tenacidad, el refinamiento de grano es a menudo utilizado en conjunto con el endurecimiento por precipitación para mejorar la tenacidad.

El endurecimiento por precipitación está influenciado por el tipo de carbonitruro, su tamaño de grano, por el número de carbonitruros precipitados y su velocidad de enfriamiento (ver figura 3). La formación de carburos resulta ser más efectivo en el endurecimiento por precipitación de los aceros microaleados con niobio, titanio o vanadio. El número de partículas finas de carburos formadas durante el calentamiento y enfriamiento está determinado por la solubilidad de éstos en la austenita [10].

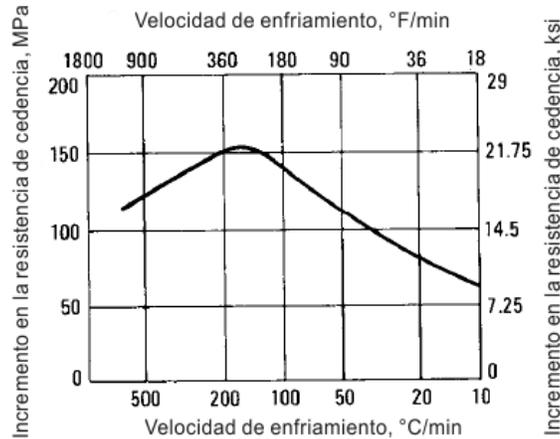


Figura 3. Efecto de la velocidad de enfriamiento en el incremento del esfuerzo de cedencia debido al endurecimiento por precipitación en un acero con 0.15%V [10].

2.4.2.2. Propiedades de tensión.

Estas propiedades están influenciadas por los elementos aleantes y sus métodos de producción. En los aceros microaleados con V, el esfuerzo de cedencia está influenciado por el contenido de Mn, N y las velocidades de enfriamiento. Por ejemplo, la velocidad de enfriamiento, modifica el nivel de endurecimiento por precipitación en aceros al V y además depende de la temperatura, el espesor del producto y el medio de enfriamiento. Para productos delgados, la temperatura es el factor principal que influencía las velocidades de enfriamiento, así como la presencia de N. Por ejemplo, la resistencia de los aceros al V se muestra en la figura 4, en función de la temperatura de enfriamiento con variaciones de N.

El esfuerzo de cedencia en aceros al Nb y V también es afectado por procesos de laminado y sus velocidades de enfriamiento. La figura 5 muestra el efecto de las temperaturas de acabado, en el esfuerzo de cedencia de aceros Nb-Mn después de reducciones de 66 y 75%. Además aceros HSLA típicos con laminación controlada y enfriamiento acelerado, están especificados en la ASTM A 841 [11].

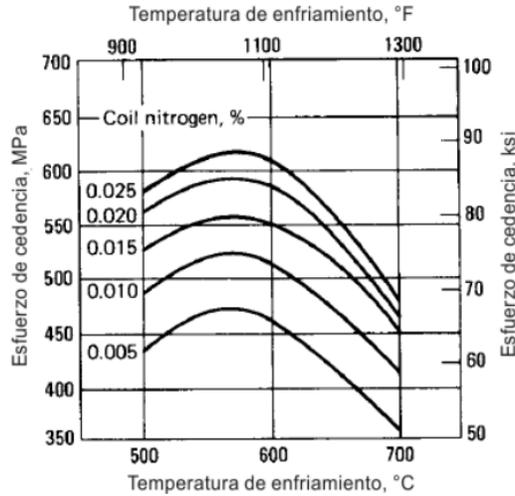


Figura 4. Efecto de la temperatura de enfriamiento y el contenido total de N en el esfuerzo de cedencia de un acero microaleado al Vanadio (0.13%C, 1.4%Mn, 0.5%Si, 0.12%V) [11].

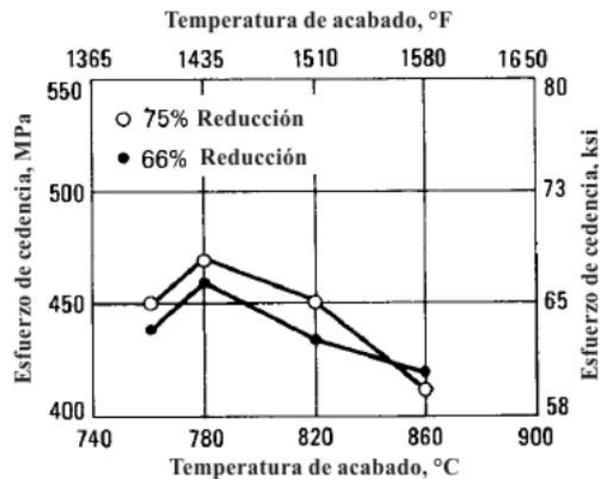


Figura 5. Efecto de las temperaturas de acabado y reducciones durante el laminado final en la resistencia de cedencia de un acero Nb-Mn (0.1%C, 1.25%Mn, 0.027%Nb, 0.2%Si, 0.03% Al). La temperatura de recalentado fue 1080°C, con una velocidad de enfriamiento de 10°C/s y una temperatura de enfriamiento de 600°C [11].

2.4.2.3. Tenacidad.

La tenacidad de los aceros microaleados estructurales, es determinada por ensayos de impacto tipo Charpy y es superior a la de los aceros estructurales al C. Las temperaturas de transición también son más bajas. La figura 6 compara valores de impacto Charpy-V de aceros estructurales al C (ASTM A 7), aceros HSLA y aceros aleados tratados térmicamente. En la presencia de un esfuerzo elevado, la falla es frágil y es menos probable que ocurra a temperatura ambiente en aceros con temperaturas de transición más bajas. Las temperaturas de transición dúctil - frágil en aceros laminados o en condiciones de normalizado son controladas principalmente por su composición química (particularmente C) y el tamaño de grano de la ferrita. La tenacidad se reduce cuando los aceros HSLA ferríticos - perlíticos son endurecidos por precipitación. La tenacidad de aceros al V puede ser mejorada por normalizado o laminación controlada de recristalización. La tenacidad de aceros al Nb normalmente es modificada por una laminación controlada convencional, aunque los efectos de la laminación controlada de recristalización aún están bajo estudio. La figura 6 muestra el rango de la tenacidad para aceros al Nb con laminación controlada, evaluados por temperaturas de transición dúctil-frágil [11].

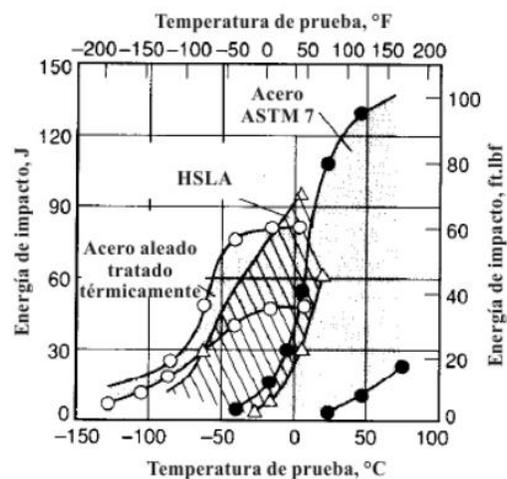


Figura 6. Comparación general de la tenacidad Charpy - V para un acero de bajo C (ASTM A7, ASTM A283, grado D), un acero HSLA y un acero aleado tratado térmicamente [11].

2.4.2.4. Dureza.

La dureza es una condición de la superficie del material, no representa ninguna propiedad de la materia y está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del material. Si bien, es un término que nos da idea de solidez o firmeza, no existe una definición única acerca de la dureza y se le suele definir arbitrariamente en relación al método particular que se utiliza para la determinación de su valor. De esta manera la definición más utilizada dice que esta propiedad es la resistencia de un material a ser penetrado al aplicársele una carga estática o dinámica [11].

2.4.2.5. Direccionalidad de propiedades.

En los aceros microaleados, el cambio en las propiedades mecánicas es el resultado del uso del Nb y V, junto con el proceso de laminación controlada, el resultado es la mejora en el esfuerzo de cedencia, soldabilidad y tenacidad. Los granos de ferrita son reducidos, con un incremento en el esfuerzo de cedencia. Debido a este incremento, existe reducción en la tenacidad debido al endurecimiento por precipitación que generalmente puede ser tolerado. Las propiedades remanentes, son sólo típicas en las probetas analizadas en dirección a la laminación. En dirección transversal, la tenacidad es reducida considerablemente y la formabilidad es inadecuada debido a las formas características de inclusiones no metálicas, las cuales, durante la laminación se deforman (elongación) en dirección a la laminación. El efecto de las inclusiones elongadas en la tenacidad se muestra en la figura 7. Para los datos presentados, la energía de impacto para 100% de fractura de corte, excede 55 J en dirección longitudinal, pero sólo 20 J en dirección transversal. Para aceros calmados con aluminio, las bajas energías en dirección transversal son debidas principalmente a inclusiones de sulfuros elongados. Reduciendo el contenido de S a 0.010% no es suficiente para eliminar esta direccionalidad [12].

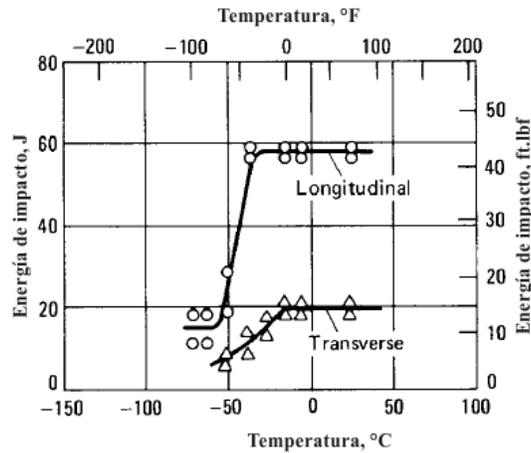


Figura 7. Comportamiento de transición típico para aceros HSLA sin control de inclusiones. Los datos se determinaron en pruebas Charpy-V [12].

Para prevenir la formación de sulfuros elongados durante la laminación en caliente, es necesario alterar sus composiciones. Esto puede realizarse añadiendo elementos tales como Zr, Ti, Ca o tierras raras, los cuales forman sulfuros de alto punto de fusión. Estos sulfuros son menos plásticos a temperaturas de laminación en caliente y no pueden ser deformados fácilmente. La adición de tierras raras puede mejorar efectivamente la tenacidad en dirección transversal. De los elementos mencionados anteriormente, el Ca y tierras raras son los utilizados más frecuentemente para mejorar las propiedades en ambas direcciones de laminación [12].

2.5. Tratamientos térmicos en los aceros.

Una de las características más importantes de los aceros es la habilidad de alterar su microestructura por medio de diferentes tratamientos térmicos. Cada microconstituyente imparte una serie de propiedades al producto final. La cantidad de perlita y ferrita pueden ser ajustadas por el contenido de C y la velocidad de enfriamiento para producir grandes rangos de dureza y resistencia. Por ejemplo, un acero templado en agua, llega a ser muy duro pero frágil por la transformación de martensita. En un acero revenido, la martensita se transforma, y por consiguiente disminuye su dureza, la tenacidad y la ductilidad aumentan, sacrificando un poco la dureza y la resistencia. Por otro lado, es factible procesar

piezas complejas considerando como ventaja la formabilidad y la ductilidad de láminas de aceros ferríticos, a través del laminado en frío y recocido. En los aceros templados y revenidos, una microestructura bainítica tiene una única combinación de alta resistencia y tenacidad. De esta forma, más que otro material, puede ser manipulado por tratamientos térmicos para proveer una multiplicidad de microestructuras y propiedades finales [8].

2.6. Efecto del hidrógeno en los aceros.

Existen muchas aplicaciones en las cuales, el esfuerzo de cedencia de un material es un factor limitante en el diseño. Si la resistencia del material es incrementada, esto permitiría construir una estructura más ligera. Así los materiales ofrecerían alta relación entre resistencia-peso. Los aceros pueden ser producidos con esfuerzos de cedencia de hasta 2000 MPa, pero desafortunadamente como el esfuerzo de cedencia es alto, otras propiedades mecánicas tienden a disminuir. En particular, los materiales se vuelven más susceptibles a una fractura frágil, especialmente cuando son afectados por fenómenos ambientes tales como: fragilización por hidrógeno, agrietamiento por corrosión y esfuerzos (SCC), o corrosión y fatiga [13]. Los problemas relacionados a la formación de blisters inducidos por hidrógeno, tienden a ser más un problema en los aceros de baja resistencia utilizados para tuberías destinadas al transporte de crudo. Está establecido que los aceros de alta resistencia son susceptibles a la fragilización por disolución de hidrógeno, principalmente a fallas por agrietamiento por SCC, que son atribuidos a este tipo de fragilización [13], pueden ser identificados dos clases de efectos del hidrógeno en general:

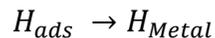
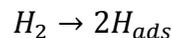
- Fractura cuasi-frágil en materiales de alta resistencia que puede ocurrir con relativamente bajas concentraciones de hidrógeno.
- Agrietamiento interno y ampollamiento superficial en materiales de baja resistencia (principalmente en aceros al C) debido a muy altas fugacidades internas de hidrógeno, permitiendo un agrietamiento

inducido por presión de hidrógeno, comúnmente denominado agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC) [11].

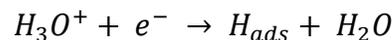
2.6.1. Entrada del hidrógeno en los metales.

El hidrógeno puede entrar en los metales, en forma gaseosa o por una forma de reducción electroquímica de las especies que contienen hidrógeno para fases acuosas [11].

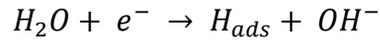
- Entrada en forma gaseosa: Muchos modelos han sido propuestos para la entrada de hidrógeno en forma gaseosa, y los detalles de este proceso aún son inciertos. En términos generales, sin embargo, las reacciones involucradas son la adsorción de hidrógeno molecular, la disociación de la molécula de hidrógeno para así producir átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie y la subsecuente difusión de los átomos adsorbidos en la superficie dentro de la red del metal.



- Entrada del hidrógeno en fase acuosa: El mecanismo de producción electroquímica de hidrógeno en los aceros en solución acuosa ha recibido mucha atención. Es aceptado que la reacción ocurre en varias etapas. La primera de estas es el paso de la transferencia de carga inicial para producir una adsorción del hidrógeno atómico. En soluciones ácidas, esto involucra la reducción de un ion de hidrógeno [12].



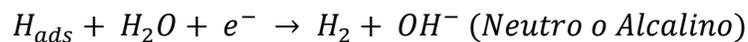
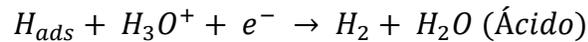
En soluciones neutras y alcalinas, donde la concentración de hidrógeno es muy baja, la reacción cambia para la reducción de las moléculas de agua:



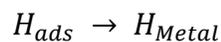
La segunda etapa de la reacción para producir hidrógeno molecular puede ocurrir a través de dos mecanismos. El primero de estos, conocido como desorción química, recombinación química o reacción de Tafel, dos átomos de hidrógeno adsorbido se combinan para producir hidrógeno molecular:



Alternativamente, los átomos de hidrógeno adsorbido pueden participar en una segunda reacción electroquímica, conocida como desorción electroquímica, o reacción Heyrovsky:



Una tercera reacción, la cual va en paralelo con la reacción de desorción, es la entrada del hidrógeno atómico dentro del metal desde un estado de adsorción en la superficie.



En muchas circunstancias, la cinética de estas reacciones es controlada por la velocidad a la cual el hidrógeno puede difundir dentro del metal. Si el hidrógeno adsorbido es producido de una fase gaseosa o una

solución acuosa, parece que la presencia de los átomos de hidrógeno distorsiona la estructura cristalina de la superficie del metal [11] [12].

2.6.2. Localización del hidrógeno dentro del metal.

El hidrógeno existe en los metales en forma monoatómica, comúnmente descrito como hidrógeno atómico. En la práctica, el estado de carga del átomo de hidrógeno no es conocido a ciencia cierta, pero parece probable que tiende a adquirir una carga negativa por atracción de los electrones en los orbitales de valencia de la red del metal. Esto ha sugerido que resulte en un debilitamiento del enlace metal-metal el cual es responsable de la fragilización por hidrógeno [14].

El hidrógeno tiene una muy baja solubilidad en la red del hierro, el cual hace muy difícil las observaciones directas del átomo de hidrógeno. El hidrógeno ocupa un sitio intersticial en la red de Fe-BCC. Los dos sitios están normalmente asociados con solutos intersticiales en estructuras BCC, sitios octaédricos y tetraédricos como se muestra en la figura 8.

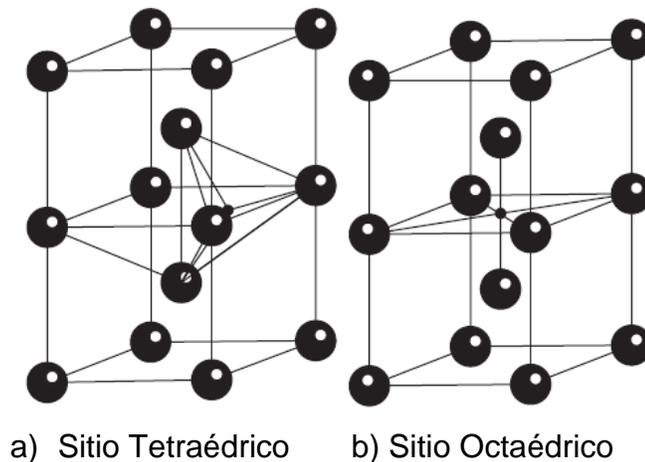


Figura 8. Sitios octaédricos y tetraédricos en una red BCC [15].

En adición a los sitios intersticiales en la red, los átomos de hidrógeno también son fuertemente atraídos por los defectos en el metal, y estos son referidos como trampas. Estas trampas incluyen vacancias, dislocaciones, fronteras de grano, huecos e inclusiones no metálicas. De los diferentes tipos de trampas, las

vacancias son relativamente sin importancia a temperatura ambiente, simplemente debido a su baja concentración. Las fronteras de grano en Fe puro también atrapan muy poco hidrógeno, aunque la segregación del C y otras impurezas en las fronteras de grano pueden aumentar la tendencia de atrapamiento [14].

Las trampas pueden ser clasificadas de varias formas, dos de las más importantes están relacionadas al número de átomos de hidrógeno el cual puede ser retenido en la trampa y por la energía de enlace de la misma como se describe en la tabla 1. El hidrógeno atrapado en huecos consiste en adsorción de este en las paredes de la grieta, junto con hidrógeno molecular en la grieta misma. Una alta fugacidad en el acero, puede ser ocasionada por el contacto con soluciones ácidas principalmente H₂S y pueden desarrollarse en los huecos, altas presiones. Cuando esto se combina con la fragilización por hidrógeno alrededor del hueco, puede permitir el crecimiento de grietas desarrolladas alrededor de inclusiones no metálicas que han sido aplanadas por un laminado, generando ampollas paralelas a la dirección de laminado [14] [15].

Tabla 1. Clasificación y tipos de defectos de trampas de hidrógeno en metales [15].

Clasificación	Descripción
<i>Saturable</i>	El número de sitios para que los átomos de hidrógeno sean fijados (fronteras de grano, dislocaciones).
<i>No Saturable</i>	El número de sitios de átomos de hidrógeno en las trampas, variando de acuerdo a la fugacidad (huecos).
<i>Reversible</i>	La energía de enlace de las trampas es relativamente pequeña y el hidrógeno puede escapar de las trampas así como entró.
<i>Irreversible</i>	La energía de enlace de las trampas es grande y el hidrógeno no se escapará de las trampas a temperatura ambiente.

2.6.3. Transporte de hidrógeno en el hierro y el acero.

Como un pequeño átomo intersticial, el hidrógeno difunde rápidamente en el hierro, la velocidad de difusión comienza a ser de un orden similar a los solutos en solución acuosa. El estudio del transporte de hidrógeno en el acero es comúnmente llevado a cabo por mediciones de permeabilidad. Esto involucra la permeación del hidrógeno a través de una membrana delgada de acero (menor a 1 mm). El hidrógeno entrante puede ser de fase gaseosa o de solución acuosa, mientras que sucede esto, el flujo de hidrógeno a través de la membrana puede ser determinado por extracción de vacío del gas mediante un detector o algo más simple y por oxidación electroquímica del hidrógeno a iones de hidrógeno. Este último método forma la base para el estudio de permeación de hidrógeno mediante una celda electroquímica desarrollada originalmente por Devanathan y Stachurski y que se muestra en la figura 9 [2] [11].

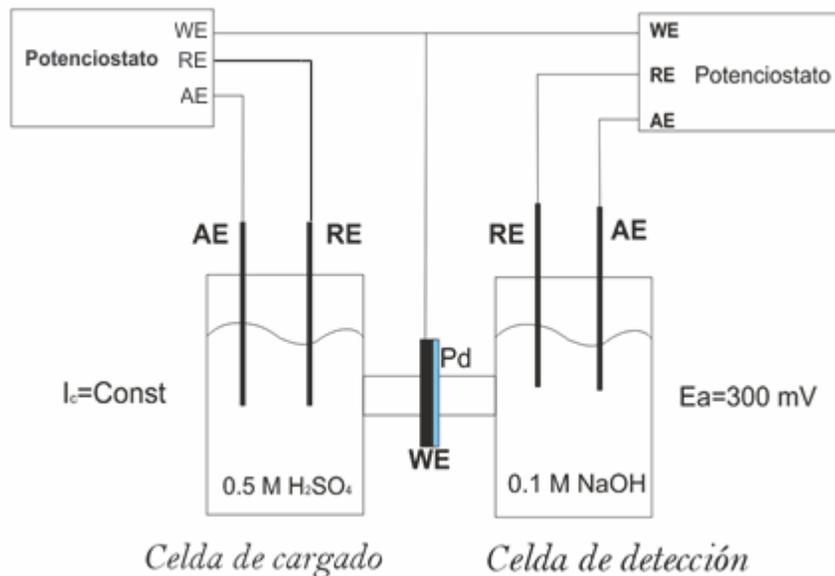


Figura 9. Esquema de una doble celda electroquímica para ensayos de permeación de hidrógeno [11].

En las mediciones de permeación, el primer signo de la difusividad de hidrógeno a través de la membrana de 1 mm (o menor) puede ser observado en pocos

minutos. La medición práctica de los parámetros de difusión tiende a ser irreproducibles, debido al efecto de varios tipos de trampas, los cuales tienden a incrementar la solubilidad del hidrógeno y además disminuir el coeficiente de difusión. En los aceros, el efecto de las trampas resulta en una difusividad aparente más baja, la cual depende del estado metalúrgico del acero así como también de su composición química. Los valores típicos de difusividad en un acero de alta resistencia a temperatura ambiente están en la región de $10^{-11} m^2s^{-1}$ [2] [11].

2.6.4. Daños por hidrógeno y fragilización.

El daño por hidrógeno es un término utilizado para designar un número de procesos en los metales por los cuales la capacidad de carga de un metal es reducido debido a la presencia de hidrógeno. El efecto perjudicial del hidrógeno en metales es usualmente mayor cuando está presente debido a la combinación de esfuerzos residuales o aplicados.

Varios tipos de daño por hidrógeno no están relacionados a procesos de corrosión del todo. Sin embargo, el daño por hidrógeno tiene muchas similitudes sin tener en cuenta la fuente del hidrógeno.

Muchos metales y aleaciones son susceptibles al daño por hidrógeno; sin embargo, las formas específicas de este son generalmente comunes entre sistemas particulares de aleaciones. El daño por hidrógeno en una u otra forma puede restringir severamente el uso de ciertos materiales [14].

2.6.4.1. Proceso de daño por hidrógeno.

El hidrógeno es conocido por causar varios problemas en muchos metales y está presente durante la producción, procesado y servicio de metales en operación, tales como:

- Refinamiento (precipitados de solidificación a concentraciones saturadas).
- Limpieza ácida.
- Electropulido.
- Contacto con agua u otro líquido o gas que contiene hidrógeno.

Dependiendo del tipo de interacción metal-hidrógeno, el daño por hidrógeno se manifiesta por sí mismo en una forma muy severa. Los tipos de interacción entre el hidrógeno y metales incluye la formación de solución sólida de hidrógeno en metales, hidrógeno molecular, productos gaseosos de reacciones entre el hidrógeno y la aleación o elementos agregados como impurezas o compuestos de hidruros intermetálicos frágiles [14].

Tipos específicos de daño por hidrógeno (algunos de los cuales ocurren sólo en aleaciones específicas) son clasificados como:

- Fragilización por hidrógeno.
- Ampollamiento inducido por hidrógeno.
- Agrietamiento por precipitación de hidrógeno.
- Ataque por hidrógeno.
- Agrietamiento por formación de hidruros.

Los primeros tres tipos son usualmente observados a temperatura ambiente y están cercanamente relacionados unos con otros.

El daño por hidrógeno usualmente se manifiesta así mismo como fragilización en aceros de alta resistencia y ampollamiento inducido en aceros de baja resistencia. La solubilidad y difusividad de hidrógeno en estos aceros disminuye considerablemente a temperaturas bajas; además, cuando una sección pesada de acero contiene hidrógeno a elevadas temperaturas y es enfriado rápidamente a temperatura ambiente, el hidrógeno remanente en el acero precipita fuera del

estado gaseoso. La presión del gas de hidrógeno es comúnmente elevada como para producir grietas internas. El ataque por hidrógeno es un fenómeno que se lleva a cabo a elevadas temperaturas, en el cual este reacciona con los substratos del metal o adición de aleantes [14]. Un número de elementos de transición y metales de tierras raras forman hidruros, y la formación de hidruros en el metal puede provocar agrietamiento. El daño por hidrógeno es un fenómeno complejo que se manifiesta de muchas formas. Diversos mecanismos han sido propuestos, en los cuales se tienen las siguientes teorías:

- Teoría de presión por hidrógeno.
- Teoría de la reducción de energía superficial (adsorción superficial).
- Teoría de decohesión.
- Teoría del aumento del flujo plástico. Decarburización (ataque por hidrógeno).
- Formación de hidruros.

La teoría de presión de hidrógeno, asume que la fragilización es ocasionada por la presión ejercida por el hidrógeno en forma de gas en las fronteras de las grietas. Por ejemplo, cuando un acero se encuentra saturado con hidrógeno a elevadas temperaturas y entonces enfriado, el hidrógeno gaseoso precipita en micro cavidades, y se puede generar una presión extremadamente alta del gas.

Algunos defectos en metales forjados y grietas en soldadura pueden ser explicados por la teoría de presión de hidrógeno, cuando este es cargado en los aceros durante corrosión acuosa o cargado catódico, que puede producir también una alta presión en las superficies cercanas a huecos o poros.

La teoría de reducción de energía en la superficie explica que la absorción de hidrógeno disminuye la energía libre superficial del acero y favorece la propagación de grietas conteniendo aún, baja presión de hidrógeno gaseoso [14].

La teoría de decohesión mantiene que el hidrógeno disuelto tiende a migrar hacia regiones de esfuerzo hidrostático (usualmente llamado tri-axial) debilitando al

material por la disminución de la fuerza de enlace entre los átomos del metal. Esta teoría es una de las más aceptadas, por el tipo de fragilización que es generalmente encontrado en partes procesadas que se agrietan durante su transporte o que se encuentran agrietadas en algún punto durante el ensamblado. Las fronteras de grano en los aceros son aparentemente sensibles a este tipo de debilidad del enlace atómico.

La teoría del aumento del flujo plástico está basada en la evidencia fractográfica, donde los granos facetados o fractura intergranular después del agrietamiento por esfuerzo debido al hidrógeno, revela hoyuelos en altos aumentos (1000 a 5000x). Esto, sin embargo, se complica por la influencia de precipitados en la frontera de grano, los cuales pueden actuar como sitios de nucleación y promueven la acumulación de hidrógeno durante el movimiento en las fronteras de grano. Para aleaciones de Ti, la repetida formación y ruptura de la fase de hidruros frágiles en las puntas de grieta es el mecanismo dominante, probablemente ninguno es aplicable a todos los metales y muchos de ellos pueden actuar simultáneamente para fragilizar al material. Cualquier mecanismo, tiene como resultado final un efecto adverso en las propiedades mecánicas del material [14].

2.6.4.2. Fragilización por hidrógeno.

La fragilización por hidrógeno en muchos metales y aleaciones, presenta efectos que pueden estar marcados desde un ligero descenso en el porcentaje de reducción de área, hasta una fractura macroscópica frágil con un esfuerzo aplicado relativamente bajo (usualmente por debajo del esfuerzo de cedencia). Incluso pequeñas cantidades de hidrógeno pueden tener un efecto adverso, particularmente para aceros de alta resistencia con un esfuerzo de tensión superior a los 1240 MPa. Unas pocas partes por millón de hidrógeno disuelto en el acero pueden causar un agrietamiento y pérdida de ductilidad. Incluso cuando la cantidad de gas que está en solución es muy pequeña para reducir la ductilidad, de tal forma que puede ocurrir una fractura retardada por efecto del hidrógeno.

2.6.4.2.1. Fragilización reversible por hidrógeno interno.

La fragilización reversible por hidrógeno ha sido también llamada como fragilización de fluencia lenta y falla retardada. Los efectos mecánicos, como se describen subsecuentemente, pueden considerarse desde la pérdida de ductilidad hasta el agrietamiento. Para ser completamente reversible, la fragilización debe ocurrir sin algún tipo de reacción química del hidrógeno o que cause agrietamiento microscópico [11]. La fragilización reversible por hidrógeno puede ocurrir después de que pequeñas concentraciones han sido absorbidas del ambiente. Sin embargo, las concentraciones locales de hidrógeno pueden ser subsecuentemente más grandes que los valores promedio, debido a que el hidrógeno absorbido difunde entre los granos o preferencialmente en las fronteras de grano. La degradación es aumentada por la velocidad de deformación, la cual sugiere que la difusión es dependiente del tiempo como un factor de control. Por otra parte, la fragilización es más severa a temperatura ambiente durante esfuerzo sostenido o en ensayos llevados a cabo a velocidades de deformación lentas. Otro factor como temperaturas elevadas puede causar que el hidrógeno difunda en las áreas de localización concentrada. El efecto del hidrógeno es también fuertemente influenciado por otras variables, tales como:

- El nivel de esfuerzo (o dureza) de la aleación.
- La microestructura.
- La magnitud de esfuerzo aplicado.
- La presencia de esfuerzo de tensión tri-axial localizado.
- La cantidad previa de trabajo en frío.
- El grado de segregación de tensión de elementos de bajo punto de fusión tales como: P, S, N, Ti o Sb en las fronteras de grano.

Este tipo de fenómeno es el clásico tipo de fragilización por hidrógeno. Su único aspecto es la naturaleza retardada de las fracturas; que tiene lugar, después de que la probeta es cargada con hidrógeno y la fractura no ocurre instantáneamente sólo después de transcurrido cierto tiempo. Esta dependencia del tiempo (periodo

de incubación) para la fragilización por hidrógeno es más notable a bajas velocidades de deformación. La fragilización reversible por hidrógeno también ha sido observada en una amplia variedad de materiales, incluyendo aleaciones base níquel y aceros inoxidable austeníticos con un cargado severo de hidrógeno. Sin embargo, se ha dado mucha atención al agrietamiento en aceros de alta resistencia, cuando son sometidos a esfuerzos en componentes expuestos a hidrógeno durante procesos como electropulido, decapado y otras fuentes [11].

En los aceros, unas pocas partes por millón de hidrógeno disuelto, pueden causar agrietamiento y pérdida de ductilidad. Mientras la fragilización por hidrógeno causa reducción de esfuerzo y ductilidad, la dureza puede mantenerse igual. La pérdida de ductilidad, es una de las formas más documentadas de daño por hidrógeno, ocurre en el acero y otras aleaciones expuestas al hidrógeno.

Generalmente afecta aleaciones de baja resistencia. La fractura no ocurre necesariamente, como en aleaciones de alta resistencia; estas aleaciones sólo experimentan un descenso en la elongación y reducción de área, dependiendo de la velocidad de deformación y el contenido de hidrógeno. Este tipo de fragilización en los aceros es reversible; esto es, la ductilidad puede ser restaurada mediante un relevado de esfuerzo aplicado y envejecido a temperatura ambiente, provista de grietas microscópicas que aún no han iniciado. El agrietamiento por hidrógeno está caracterizado por presentar una fractura frágil en algunas aleaciones debido a la exposición de hidrógeno en procesos de conformado o una exposición a ambientes de hidrógeno. Este tipo de daño ocurre más usualmente en aceros de alta resistencia aunque puede ocurrir en aceros de menor resistencia que han sido deformados en frío.

Entre los factores que influyen en el agrietamiento se incluyen la dureza o nivel de resistencia, el nivel de esfuerzo, la duración de la carga sostenida y la concentración de hidrógeno. El agrietamiento prevalece más a temperatura ambiente, y puede ocurrir bajo esfuerzos cuando la cantidad de gas en solución es muy pequeña para reducir la ductilidad [16]. La tendencia del agrietamiento disminuye con el aumento de la temperatura, y el fenómeno de fragilización por hidrógeno virtualmente desaparece por arriba de 200°C. Las grietas inician

generalmente de forma interna, usualmente generadas a partir de una muesca donde se genera un esfuerzo máximo hidrostático localizado. El esfuerzo de tensión residual puede también promover la iniciación de agrietamiento por hidrógeno. La fractura por hidrógeno no siempre es intergranular. En aceros de alta resistencia, el agrietamiento es usualmente intergranular, pero también se ha observado clivaje transgranular. Para aceros de baja resistencia y con alta tenacidad, el modo de fractura es dúctil, con disminución del tamaño de los hoyuelos generados por la interacción de partículas de segunda fase durante la deformación [12].

2.6.4.3. Ampollamiento inducido por hidrógeno.

Se presenta frecuentemente en aleaciones de baja resistencia, así como también en metales que han sido expuestos a condiciones de cargado de hidrógeno. Por ejemplo, en el almacenamiento y conservación de ácidos o en la corrosión del metal en ambientes que contienen H_2S . Durante la evolución de hidrógeno atómico generado en la superficie metálica cuando es absorbido por el metal y difunde en el interior de este y precipita como hidrógeno molecular en huecos internos, límites de grano, o interfaces de inclusión/matriz y esto puede generar un aumento en la presión, suficiente para producir grietas internas. Si esta grieta solamente existe debajo de la superficie, la presión del gas de hidrógeno interno en las grietas puede ser tan fuerte como para deformar la capa exterior del metal; de tal manera que en la superficie del metal aparezcan blisters (ampollas) como los que se observan en la figura 10 [8]. La presencia de cianuros, ácido sulfhídrico y agua, aumenta la absorción de hidrógeno en el acero.

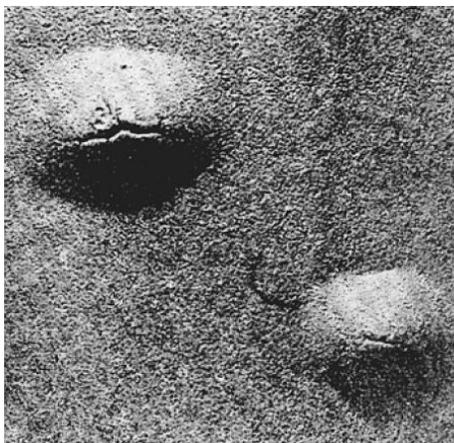


Figura 10. Blisters inducidos por hidrógeno de 9.5 mm de espesor en una placa de acero, que había estado en servicio en un buque de una refinería.

1.5 X [8].

El ampollamiento inducido por hidrógeno también ocurre sobre las placas de acero que son utilizadas como cátodos en procesos como electrólisis industrial. Los gasoductos que transportan gas amargo pueden desarrollar agrietamiento inducido por hidrógeno en la pared del tubo, las grietas generadas por este fenómeno en gasoductos se asocian siempre a ciertas características metalúrgicas, tales como: inclusiones, partículas grandes de precipitados en bandas de microestructuras martensíticas. La presencia de bandas de martensita en el acero aumenta la susceptibilidad al agrietamiento inducido por hidrógeno.

2.6.4.4. Ataque por hidrógeno.

El acero expuesto al hidrógeno a una alta presión y a una alta temperatura parece no ser afectado por varios días o meses y después repentinamente pierde resistencia y ductilidad. Este tipo de daño se denomina ataque por hidrógeno. Es importante señalar que el ataque por hidrógeno es diferente a la fragilización por hidrógeno, donde se lleva a cabo un daño irreversible y ocurre a altas temperaturas; mientras que la fragilización por hidrógeno es a menudo reversible y ocurre a temperaturas por debajo de los 200°C. El hidrógeno absorbido reacciona internamente con los carburos para producir burbujas de metano a lo largo de los límites de grano; estas burbujas crecen y posteriormente se combinan para formar

grietas. La falla está caracterizada por la decarburización y agrietamiento en los límites de grano o por burbujas en la matriz metálica. Este tipo de daño ocurre a presiones de hasta 21 MPa y temperaturas de 540°C. La falla por hidrógeno depende de las temperaturas y presiones parciales de hidrógeno, los niveles de esfuerzo, el tiempo de exposición y de la composición del acero [12].

2.6.4.5. Agrietamiento por formación de hidruros.

Un gran número de metales de transición, tierras raras, alcalinotérreos y las aleaciones de estos metales están sujetos a la fragilidad y al agrietamiento debido a la formación de hidruros. Entre estos metales, los más importantes son Ti, Ta, Zr, U, Th. La presencia de estos hidruros puede causar aumentos significativos en la resistencia y grades pérdidas de ductilidad y dureza. El uso de la colada al vacío y la modificación de sus componentes pueden reducir la susceptibilidad a la formación de hidruros.

2.7. Efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de aceros microaleados.

Este tipo de aceros que están destinados para el uso del transporte de gas amargo y la extracción de gas, contienen ácido sulfhídrico (H_2S) disuelto, lo que agrava los procesos de corrosión en las tuberías. Bajo estas condiciones se favorece el agrietamiento de estas tuberías por efecto del hidrógeno atómico, el cual se produce en su superficie como un subproducto de corrosión del acero expuesto. Los aceros microaleados pueden fallar debido a una severa degradación por H_2S , el cual se encuentra presente en el petróleo crudo y en el gas natural, por lo que se debe prestar atención al tamaño, morfología y distribución de inclusiones no metálicas en aceros microaleados para evitar agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC), así como también al tipo de microestructura presente en el acero y el nivel de resistencia del material. El efecto de los factores del material en la difusividad del hidrógeno depende de dos factores principales que son: la concentración de hidrógeno atómico en la superficie del metal debido a factores ambientales, tales como el pH de la solución

y la presión parcial de gas de hidrógeno; el otro factor es el microestructural, que consiste en fases primarias y secundarias, incluyendo inclusiones no metálicas y precipitados que pueden afectar el atrapamiento y difusividad del hidrógeno en acero [11].

Estos factores antes mencionados pueden afectar las propiedades mecánicas de los aceros, algunas de estas y sus efectos se describen a continuación.

- Constantes elásticas: Existe la evidencia de pequeños cambios en las propiedades elásticas de los aceros como resultado del hidrógeno disuelto, estos cambios son pequeños y en consecuencia poco prácticos. Esto es quizá desde el punto de vista de la baja solubilidad del hidrógeno en la red del hierro y el pequeño efecto en la fuerza de enlace metal-metal.
- Esfuerzo de cedencia: El efecto en el esfuerzo de cedencia del hierro y los aceros es impredecible. Para el hierro puro, policristalino o monocristalino, el esfuerzo de cedencia frecuentemente presenta una disminución por el efecto del hidrógeno, pero puede incrementarse o mantenerse igual, dependiendo de la estructura de dislocaciones, orientación cristalina y la pureza del hierro.
- Comportamiento plástico: El efecto del hidrógeno en el comportamiento plástico del hierro y los aceros es muy complejo, el hidrógeno puede endurecer o ablandar el material, de acuerdo a su estructura y modo de deslizamiento. Lunarska [16] concluyó que la segregación de hidrógeno alrededor de las dislocaciones disminuye su campo de esfuerzos elásticos. A temperatura ambiente (donde la tasa de difusión del hidrógeno es suficientemente alta que puede mantener el movimiento de dislocaciones), se permite un ablandamiento de monocristales cuando sólo un sistema de deslizamiento es operativo. El hidrógeno también puede suprimir el deslizamiento de las dislocaciones de tornillo,

y esto resulta en un endurecimiento cuando múltiples sistemas de deslizamiento son activados [16].

2.7.1. Efecto del hidrógeno en el tipo de fractura de los aceros.

De acuerdo con la evidencia fractográfica, Beachem propuso una teoría para el agrietamiento asistido por hidrógeno en el cual el efecto del hidrógeno se incrementa debido al constante movimiento de las dislocaciones. En esta teoría el hidrógeno absorbido en la superficie de una muesca o defecto se difunde de forma asistida por las dislocaciones, a través de planos de deslizamiento, lo cual provoca el debilitamiento de enlaces y consecuentemente el avance de la grieta a menores niveles de energía. La decohesión se asocia a la fragilización por hidrógeno con la disminución de la fuerza del enlace atómico, como resultado de la concentración local del hidrógeno. Así, la fractura por clivaje ocurre cuando el esfuerzo aplicado excede el esfuerzo cohesivo, que se asume disminuye por la presencia del hidrógeno. En los sistemas en los cuales ocurre fractura transgranular, se espera que la falla sea a lo largo de los planos de clivaje y que exhiban fractografía de clivaje [8] [11] [12] [16].

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3. Metodología Experimental.

En la primera parte se describe sistemáticamente la secuencia empleada en la elaboración del acero microaleado experimental, a ser estudiado en este trabajo:

1. Se realizó el cálculo de las cargas requeridas para su elaboración a partir de los siguientes elementos microaleantes, ferroaleaciones y chatarra, los cuáles se muestran en las tablas 2 y 3:

Tabla 2. Composición química de la chatarra utilizada para la elaboración del acero microaleado.

Elemento.	Chatarra (% wt).	Deseada (% wt).	Peso (g).
C	0.0644	0.0207	-----
Si	0.0978	0.244	11.82
Mn	0.3596	1.0	51.13
P	0.0119	0.003	-----
S	0.0209	0.005	-----
Cr	0.0125	1.0	73.69
Mo	0.0313	0.18	17.75
Ni	0.0137	0.5	32.97
Al	0.0086	0.045	4
Co	0.0055	----	-----
Cu	0.0542	1.0	64.21
Nb	<0.000	0.0245	4.12
Ti	0.0022	0.0154	1.82
V	<0.000	----	-----
Pb	0.0055	----	-----
Fe	99.3	95.95	-----

Tabla 3. Composición química de los elementos microaleantes y ferroaleaciones usados para la elaboración del acero microaleado.

Forma De La Aleación.	Composición.
Mn	99.9%
Si	99.9%
Cr	99.9%
Ferro - Molibdeno	64% Mo
Ni	99.9%
Cu	99.9%
Al	99.9%
Ferro - Niobio	40% Nb
Ferro - Titanio	74% Ti

Cálculos de chatarra.

Peso de la chatarra: 6500 g.

Si

6500 g	95.95 %
X	0.244 %

X= 16.52 g; tomando en cuenta un 10% de pérdidas para Si.

$$X = (16.52 \text{ gr}) \cdot (1.1) = \mathbf{18.18 \text{ g} - chatarra} = (18.18 \text{ g}) - (6500 \text{ g}) \cdot (0.0978/100) = 18.18 - 6.357 \text{ g} = \mathbf{11.823 \text{ g.}}$$

Mn

6500 g	95.95 %
X	1.0 %

X= 67.74 g; tomando en cuenta un 10% de pérdidas para Mn.

$$X = (67.74 \text{ gr}) \cdot (1.1) = \mathbf{74.51 \text{ g} - chatarra} = (74.51 \text{ g}) - (6500 \text{ g}) \cdot (0.3596/100) = 74.51 - 23.37 = \mathbf{51.13 \text{ g.}}$$

Cr

6500 g	95.95 %
X	1.0 %

X = 67.74 g; tomando en cuenta un 10% de pérdidas para Cr.

$$X = (67.74) * (1.1) = \mathbf{74.514 \text{ g} - chatarra} = 74.51 - (6500 \text{ g}) * (0.0125/100) = \mathbf{73.69 \text{ g.}}$$

Mo

6500 g	95.95 %
X	0.18

X = 12.19 g; tomando en cuenta un 10% de pérdidas para Mo.

$$X = (12.19) * (1.1) = \mathbf{13.40 \text{ g} - chatarra} = 13.40 - (6500 \text{ g}) * (0.0313/100) = \mathbf{11.36 \text{ g.}}$$

Debido a que se utiliza una ferroaleación de Fe - 64Mo. $11.36/0.64 = \mathbf{17.75 \text{ g.}}$

Ni

6500 g	95.95 %
X	0.5

$$X = 33.87 \text{ g; (No se incluyen pérdidas) - chatarra} = 33.87 - (6500 \text{ g}) * (0.0137/100) = \mathbf{32.97 \text{ g.}}$$

Al

6500 g	95.95 %
X	0.045

X = 3.04 g; se recomiendan **4 g.**

Cu

6500 g	95.95 %
X	1

$$X = 67.74 \text{ g} - \mathbf{chatarra} = 67.74 - (6500 \text{ g}) * (0.0542/100) = \mathbf{64.217 \text{ g.}}$$

Nb

6500 g	95.95 %
X	0.0245

$$X = 1.65 \text{ g; debido a que se utiliza una ferroaleación Fe - 40Nb. } 1.65/0.40 = \mathbf{4.125 \text{ g.}}$$

Ti

6500 g	95.95 %
X	0.0154

X = 1.043 g; tomando en cuenta un 30% de pérdida para Ti.

$$X = (1.043 \text{ g}) * (1.3) = 1.35 \text{ g.}$$

Se utilizó un ferroaleación de Fe - 74Ti = $(1.35/0.74) = \mathbf{1.82 \text{ g.}}$

Una vez calculadas las cargas de la materia prima (ferroaleaciones y microaleantes) se agruparon. En la figura 11 se muestra las cargas de los elementos microaleantes, la figura 12 muestra barras de chatarra de acero bajo carbono.



Figura 11. Cargas de elementos microaleantes y ferroaleaciones.



Figura 12. Barras de chatarra de bajo carbono utilizadas para la fabricación del acero microaleado experimental.

Nota: Se obtuvieron solamente cuatro lingotes, con la materia prima calculada en el balance de carga.

2. Posteriormente las cargas se colocaron en un horno de inducción (ver figura 13) con capacidad de 25 Kg con el propósito de realizar la fusión de la aleación experimental. En la figura 14 se muestran algunos aspectos de la fusión de la aleación.



Figura 13. Horno de Inducción.



Figura 14. Proceso de fabricación del acero experimental y colada.

3. Posteriormente se coló la aleación en moldes metálicos obteniéndose lingotes, los cuales fueron maquinados en tochos con las siguientes dimensiones para poder realizar el procesamiento termomecánico, de 15x5x5 cm, tal y como se muestran en la figura 15.

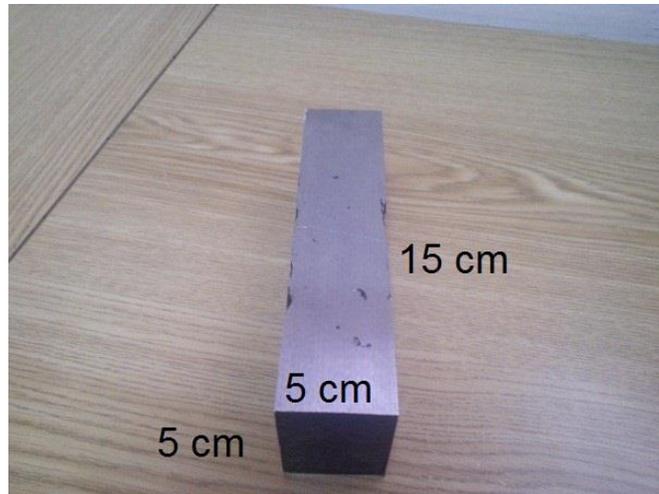
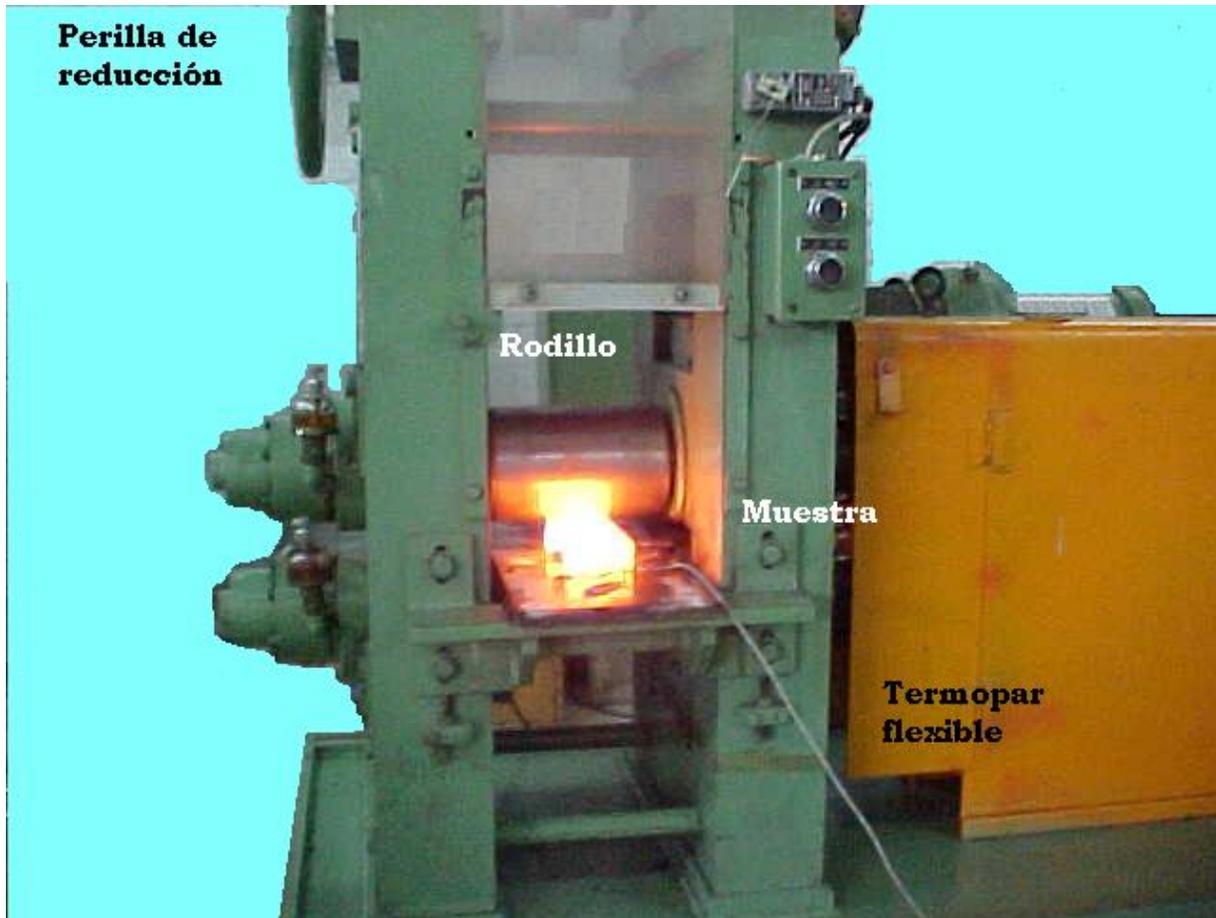
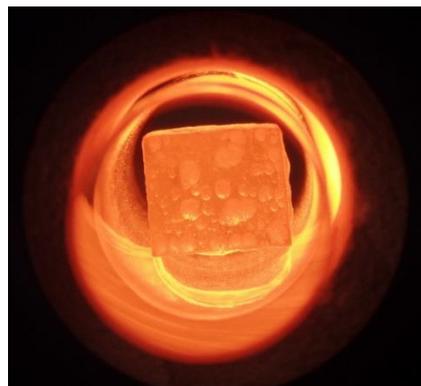


Figura 15. Tochos maquinados obtenidos a partir de los lingotes de colada.

4. Posteriormente se realizó el tratamiento termomecánico tal cual se muestra en la figura 16 a), se colocaron tochos de 15x5x5, fueron recalentados en un horno de carburo de silicio, con una atmósfera parcialmente oxidante. La velocidad de calentamiento de dichas muestras fue de 0.4 °C/s, desde la temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura de 1250 °C, una vez que las muestras alcanzaron esta temperatura permanecieron durante 90 minutos e inmediatamente después, se laminaron en un molino reversible Fenn de 25 toneladas. La figura 16 b) muestra el tocho durante el tratamiento termomecánico, a un costado se tiene un termopar que ayudó al registro de temperaturas durante este proceso.



a)



b)

Figura 16. a) Laminador utilizado en el tratamiento termomecánico. b) Tocho durante el tratamiento termomecánico.

5. El enfriamiento de las piezas se llevó a cabo utilizando 4 velocidades de enfriamiento: rocío de agua, aceite, aire y mezcla de aceite – agua.
6. Después del procesamiento termomecánico se obtuvieron las piezas laminadas para las distintas condiciones de enfriamiento.
7. De las piezas laminadas se obtuvieron probetas para realizar el ensayo de tensión, así como piezas pequeñas que fueron montadas en baquelita para poder realizar de esta forma su caracterización microestructural.
8. Se realizaron los ensayos de tensión sin realizar el cargado de hidrógeno, y con los datos obtenidos se realizó la gráfica correspondiente de esfuerzo – deformación.
9. Posteriormente se realizaron los ensayos de tensión en las probetas ya cargadas con hidrógeno para cada condición. El cargado se realizó en una cámara de doble válvula de acero inoxidable (ver figura 17) durante 12 horas, la presión final dentro de la cámara fue de 45 kgf/cm^2 o 650 psi, se realizó nuevamente la gráfica esfuerzo – deformación con los datos obtenidos.



Figura 17. Cámara de doble válvula para cargado de hidrógeno.

10. Se determinaron las durezas de las piezas enfriadas en las distintas condiciones en un durómetro BUEHLER MACROMET 3.



Figura 18. Durómetro.

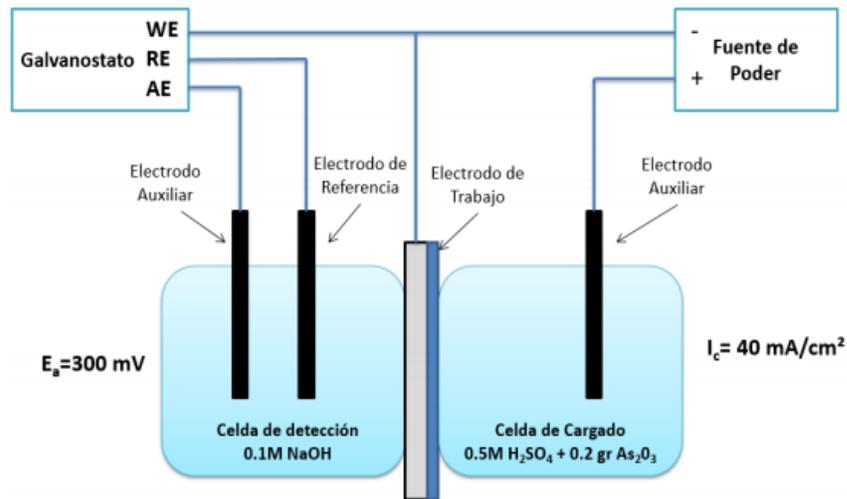
11. Posteriormente se realizó el análisis metalográfico, desbastando desde lija 80 hasta lija 1200, intercambiando entre cada tamaño de lija la posición de la pieza (girándola 90°). Después se realizó un pulido grueso y fino respectivamente. El ataque se realizó con el reactivo NITAL 3, para así poder revelar la microestructura y así poder observarla en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

12. Una vez obtenidas las imágenes en el MEB, se llevaron a cabo metalografías a color en algunas de las muestras, siendo el procedimiento de desbastado y pulido igual que en el paso 12. El ataque se realizó con el reactivo Beraha ($3g K_2S_2O_5 + 2g NH_2SO_3H$). La microestructura fue revelada con luz polarizada, se observó en un microscopio óptico. Con las imágenes obtenidas se realizó una cuantificación de fases con el programa Image Pro - Plus, para conocer un porcentaje aproximado de estas en la microestructura.
13. También se realizó un mapeo en el MEB, a presión alta y 20 kv, para encontrar la distribución de los distintos elementos en la microestructura.
14. Para el siguiente análisis se realizó un revenido en piezas a 230 °C y un enfriamiento en aire, con las probetas existentes de cada una de las condiciones de enfriamiento, el proceso de desbastado y pulido fue de la misma forma que se realizó en el paso 12 y 13. El ataque se realizó con el reactivo Vilella (5mL HCl + 1g Ácido Pícrico + 100 mL Etanol), calentado a 60 °C. Se revelaron Inclusiones para cada condición y precipitados de una forma general.
15. Se realizaron pruebas de permeabilidad de hidrógeno, utilizando una celda de acrílico (ver figura 19), una lámina de 0,91 mm de espesor de cada una de las condiciones de enfriamiento del acero, se adicionó NaOH 0,1 molar en un extremo de la celda, se activó la fuente de poder y se esperó a la detección del NaOH, posteriormente se tomó el tiempo, para conocer nuestro tiempo de inicio de cargado y saber así cuál es el tiempo cero.

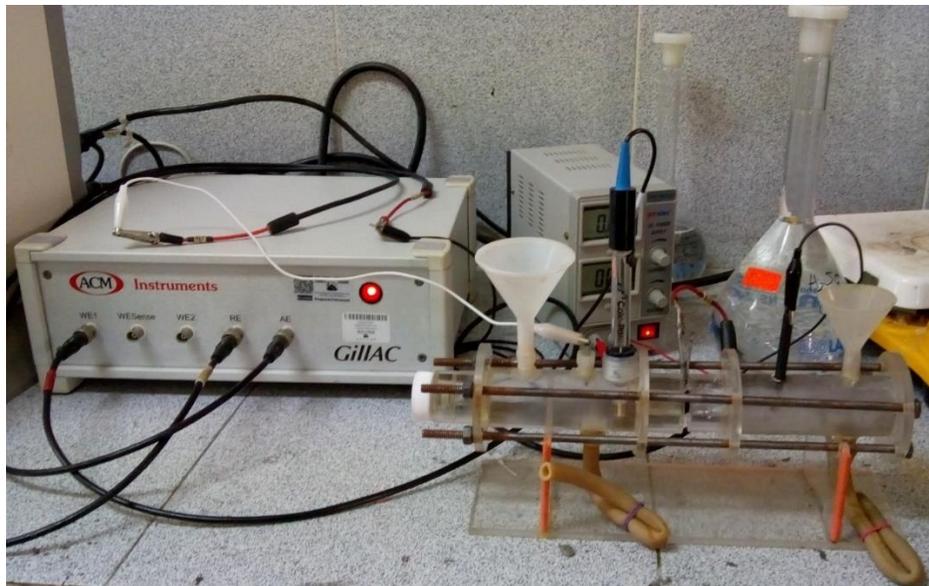
Al inicio del cargado se adiciona H_2SO_4 , esto después de la detección del NaOH, aplicando 0,1 Amperes de corriente.

En este último paso también se adiciona arsénico, con el objetivo de evitar que el hidrógeno se combine nuevamente para formar H_2 .

Por último se hace la descarga de la celda y se guardan los datos correspondientes a la prueba.



a)



b)

Figura 19. a) Esquema de la doble celda electroquímica utilizada para los ensayos de permeabilidad. b) Doble celda electroquímica utilizada para la realización de los ensayos de permeabilidad.

Con los datos obtenidos se realizaron gráficos de Densidad de Corriente vs. Tiempo, de los cuales se obtuvieron los coeficientes de difusión de hidrógeno (D_{app}), flujo de hidrógeno (J_{ss}) y concentración de hidrógeno en el acero (C_{app}).

16. Por último se realizó el análisis de todos los resultados obtenidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4. Resultados y Discusión.

Una vez obtenido el acero de colada y habiéndose fabricado los tochos se procedió a realizar un laminado controlado, para lo cual se diseñó un tratamiento termomecánico que a continuación se describe. En la figura 20 se muestra el ciclo del tratamiento termomecánico realizado en el acero experimental.

4.1. Tratamiento Termomecánico.

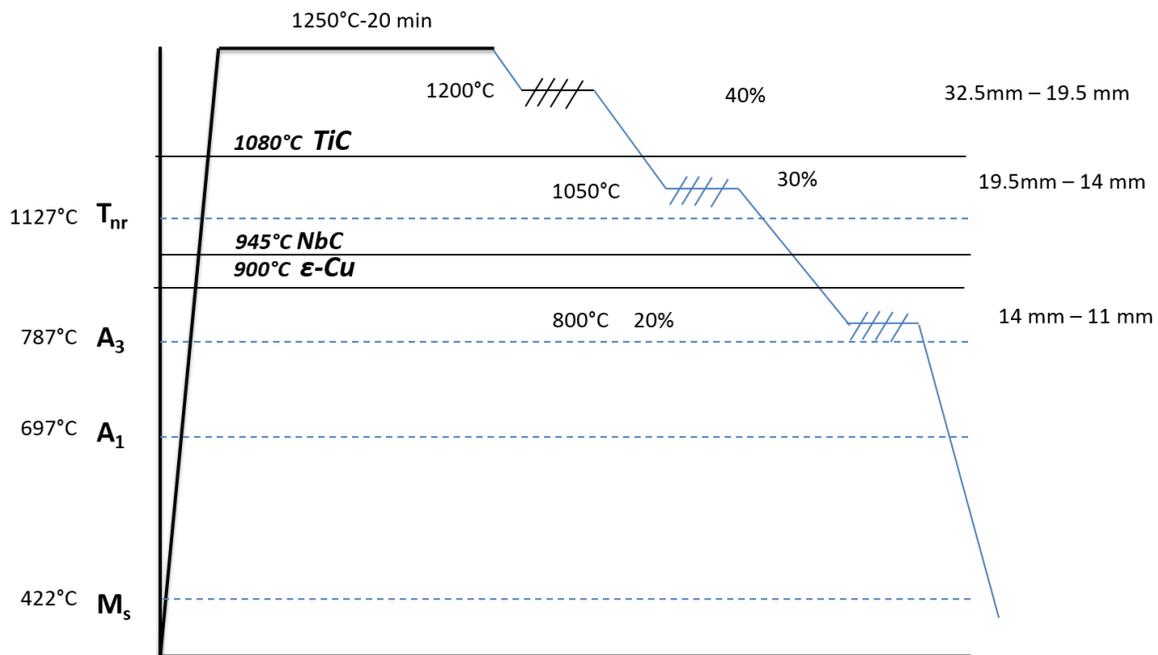


Figura 20. Diagrama obtenido durante el tratamiento termomecánico.

Se realizó primero un calentamiento hasta una temperatura de 1250 °C, este se mantuvo por más de 20 min para homogenizar toda la microestructura en los tochos. Después se procedió con la primera laminación en la cual se alcanzó un cuarenta por ciento de deformación, la temperatura fue aproximadamente de 1200 °C. Antes de la siguiente deformación, se muestra la temperatura aproximada de formación de los TiC (1080 °C). La segunda laminación se realizó a una temperatura de 1050 °C, alcanzando un 30 por ciento de deformación aproximadamente. Posteriormente se muestran las temperaturas de formación de los NbC (945 °C) y de la ε-Cu (900 °C).

La última reducción fue de un veinte por ciento aproximadamente, realizada a los 800 °C. Al término de esta se procedió con los enfriamientos controlados en aceite, aire, rocío con agua y mezcla de agua – aceite.

4.2. Composición Química.

La composición química obtenida del acero microaleado para el presente trabajo se muestra en la tabla 4. Este resultado se obtuvo mediante espectrometría por emisión de chispa. Del análisis resaltan los elementos principales en este tipo de aceros microaleados de alta resistencia y baja aleación, siendo estos C, Mn, Cr, Mo, Nb y Ti. De estos elementos principalmente Nb y Ti tienen una fuerte tendencia a formar carburos y/o carbonitruros finos, que precipitan en la matriz de los aceros durante el proceso termomecánico, y que contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas, ya que la recristalización es inhibida, obteniendo un producto de grano fino, dándole al acero una mayor resistencia y tenacidad. Además los elementos como Cr y Mo, en un momento dado pueden llegar a formar también carburos y/o carbonitruros, pero son menos reactivos con relación al C.

Tabla 4. Composición química del acero experimental.

C	Mn	S	Si	P	Ni	Mo	Nb	Ti	Cu	Al	Cr	Co	V	Pb
0.145	0.89	0.021	0.24	0.014	0.70	0.197	0.048	0.018	1.05	0.23	1.16	0.006	0.003	0.006

4.3. Microestructura.

Las siguientes imágenes (figuras 21, 22, 23 y 24) representan la caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) del acero experimental en las diferentes condiciones de enfriamiento durante la laminación controlada.

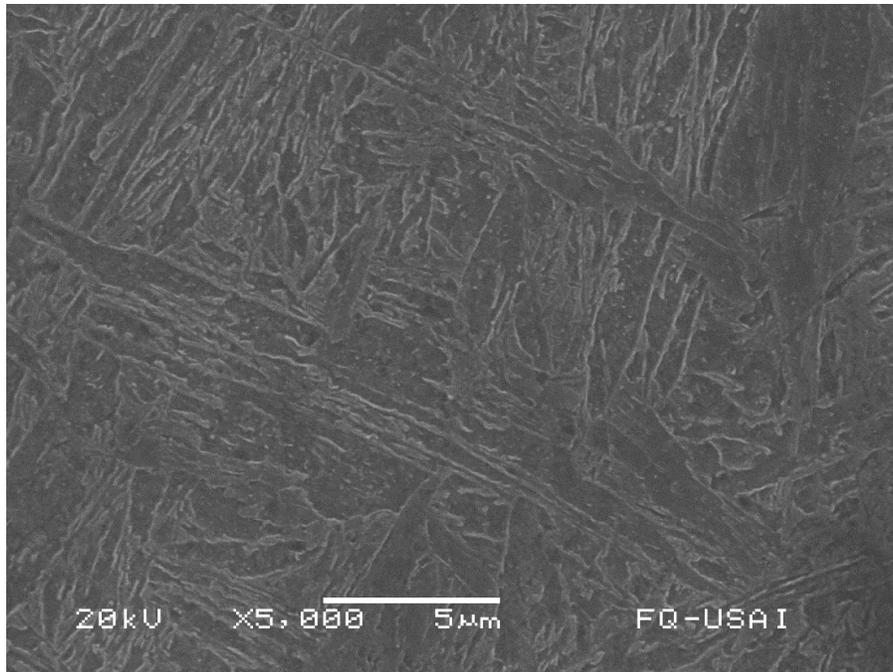


Figura 21. Micrografía de la probeta enfriada en aceite. Reactivo: NITAL 3.
Microscopio Electrónico de Barrido.

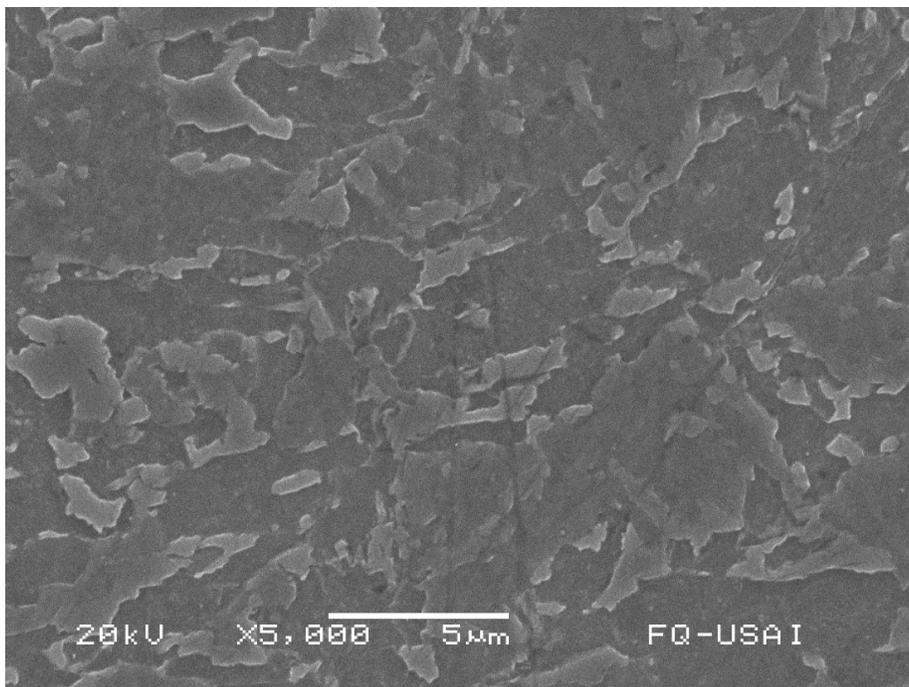


Figura 22. Micrografía de la probeta enfriada en aire. Reactivo: NITAL 3.
Microscopio Electrónico de Barrido.

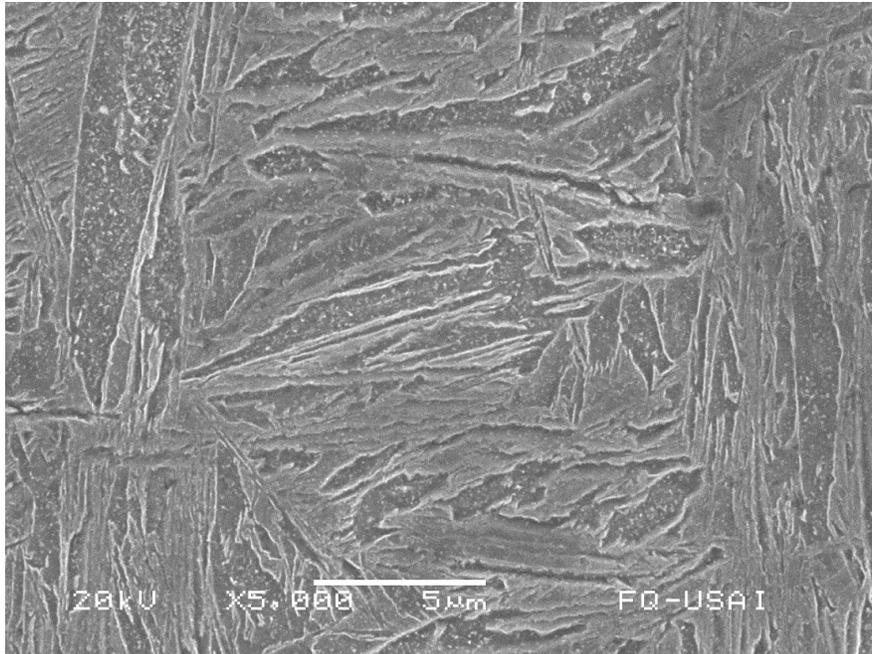


Figura 23. Micrografía de la probeta enfriada en mezcla agua – aceite. Reactivo: NITAL 3. Microscopio Electrónico de Barrido.

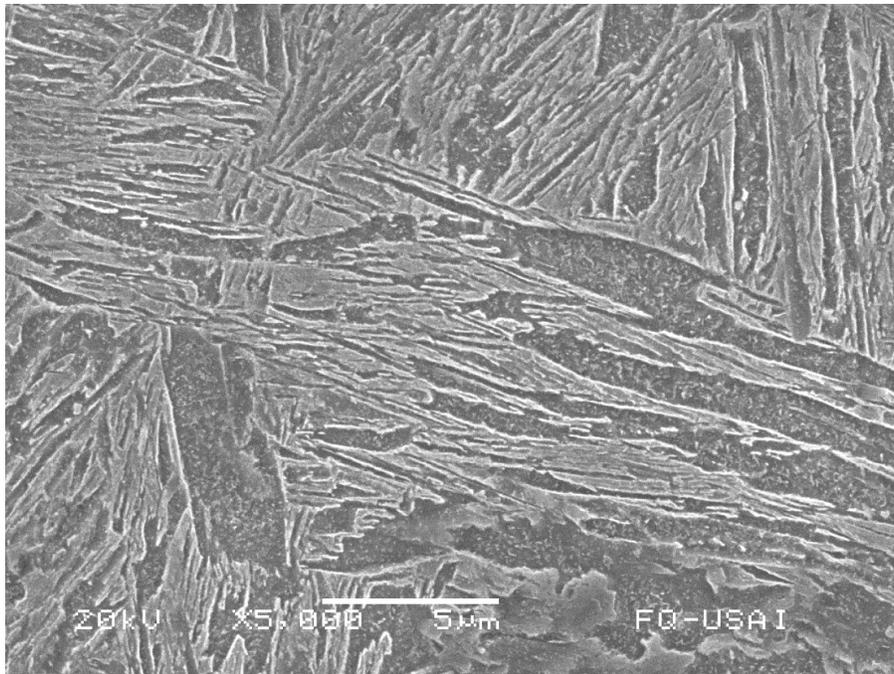


Figura 24. Micrografía de la probeta enfriada con rocío de agua. Reactivo: NITAL 3. Microscopio Electrónico de Barrido.

En estas figuras se observa una microestructura compuesta por martensita - bainita principalmente, con trazas de ferrita acicular. Se observan también algunos cambios de orientación que están enmarcados por los límites de grano. La obtención de esta microestructura se debió principalmente al proceso de laminación controlada, que se realizó por arriba de la temperatura de transformación (A1, A3), y un enfriamiento acelerado posterior, dando buena resistencia inicial a este acero en todas sus condiciones de enfriamiento.

4.3.1. Metalografía a Color.

Las figuras muestran el análisis metalográfico realizado a este acero en sus distintas condiciones de enfriamiento. Estas probetas no tienen cargado el hidrógeno. Se realizó un conteo de fases por medio del programa Image – Pro Plus, estos resultados se pueden observar en las tablas 3, 4, 5 y 6.

Los principales microconstituyentes encontrados son los siguientes (se verán identificados en las imágenes con una letra):

F= Ferrita.

M= Martensita.

B= Bainita.

C= Carburos (No necesariamente carburos de hierro, aunque en su mayoría son los que se pueden encontrar).

A Ret= Austenia Retenida.

Nota: La ferrita encontrada es del tipo acicular.

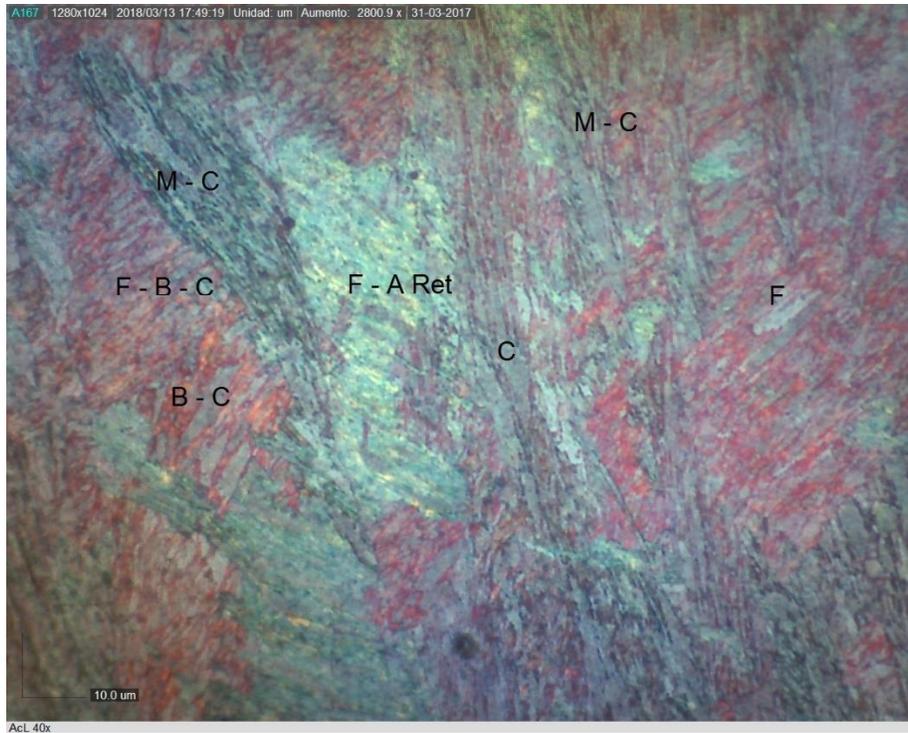
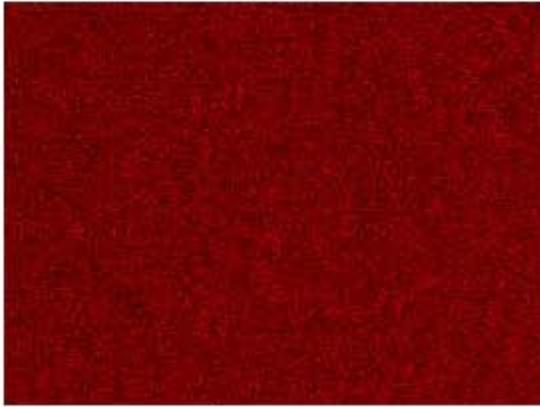


Figura 25. Microestructura encontrada en la probeta enfriada en aceite. Reactivo: Beraha. 40 aumentos. Microscopio Óptico con luz polarizada.

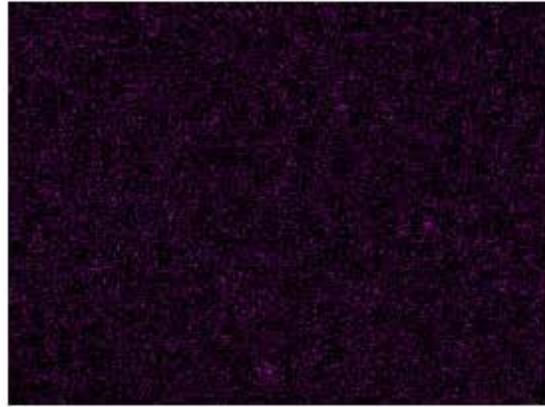
Esta es una microestructura principalmente compuesta de martensita, bainita, ferrita, austenita retenida y carburos de hierro. El tipo de martensita obtenido es de listones. Las zonas con un tono gris claro y oscuro son martensita con carburos, las zonas azulosas son ferrita y las más blancas austenita retenida. Las zonas rojizas son bainita con carburos, las zonas grises entre lo rojizo son ferrita con vainita y carburos. Hay puntos oscuros gruesos que son precipitados, en su mayoría carburos de hierro.

Fe K α 1



100 μ m

O K α 1



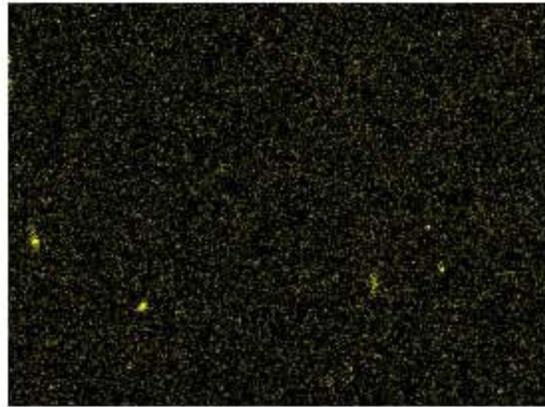
100 μ m

Cr K α 1



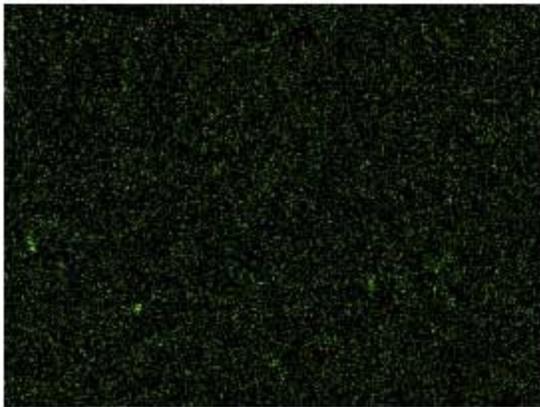
100 μ m

S K α 1



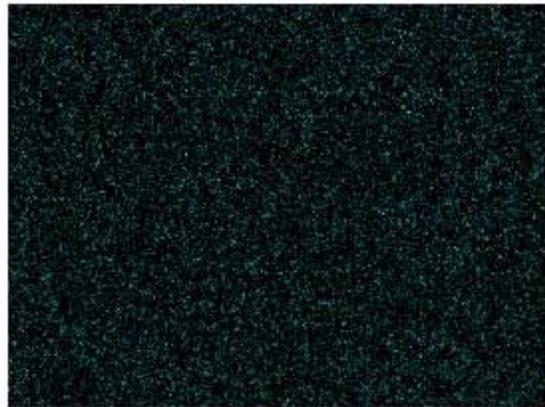
100 μ m

Mn K α 1



100 μ m

Si K α 1



100 μ m

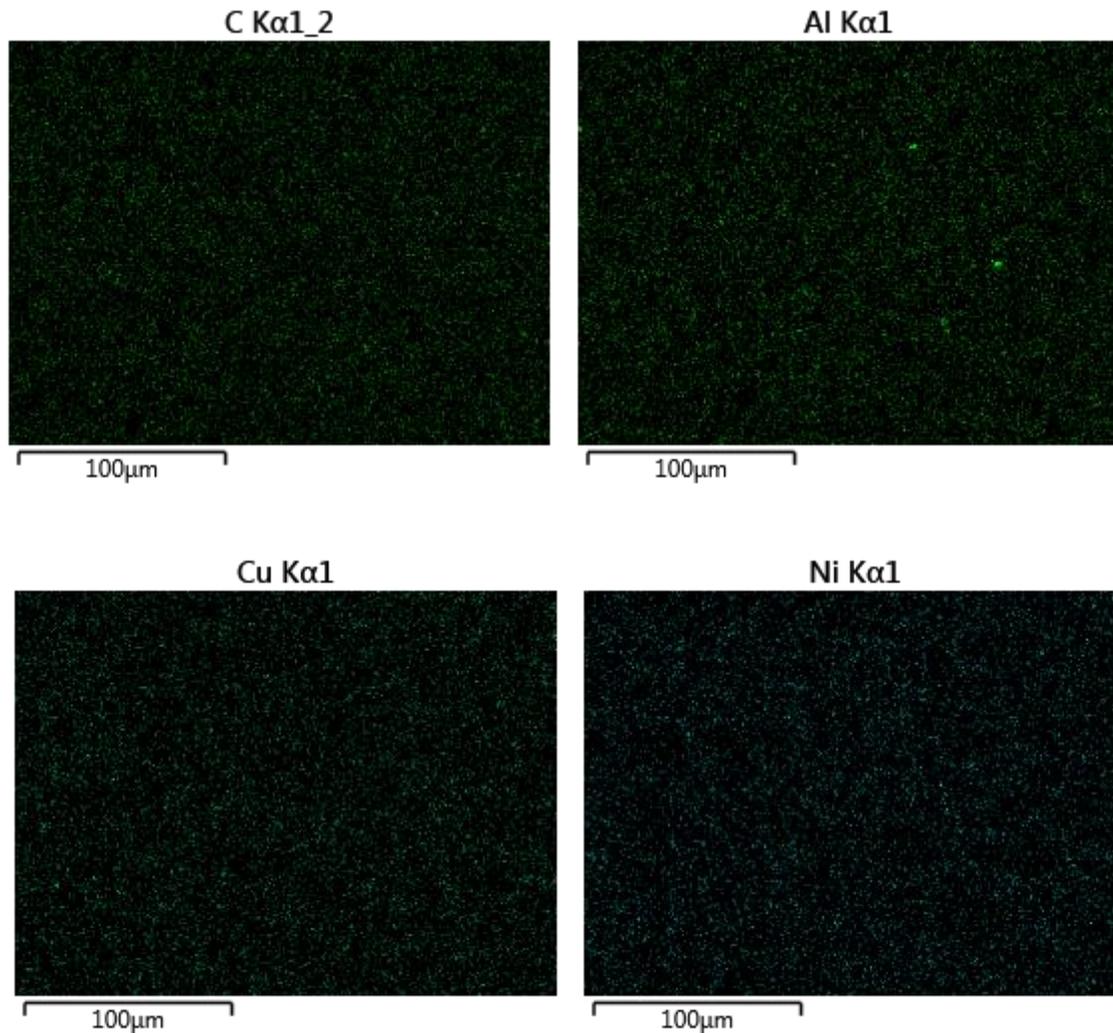


Figura 26. Mapeo realizado a la zona de la probeta donde se obtuvo la micrografía a color presentada anteriormente (enfriamiento en aceite).

Se puede observar una distribución correcta de los elementos a lo largo de la superficie, en el caso de azufre y manganeso, podemos ver puntos más brillantes, los cuales indican una mayor concentración de estos elementos en estas zonas, probablemente sea la existencia de sulfuros de manganeso. En dos puntos de otra zona, se puede observar una concentración grande de aluminio.

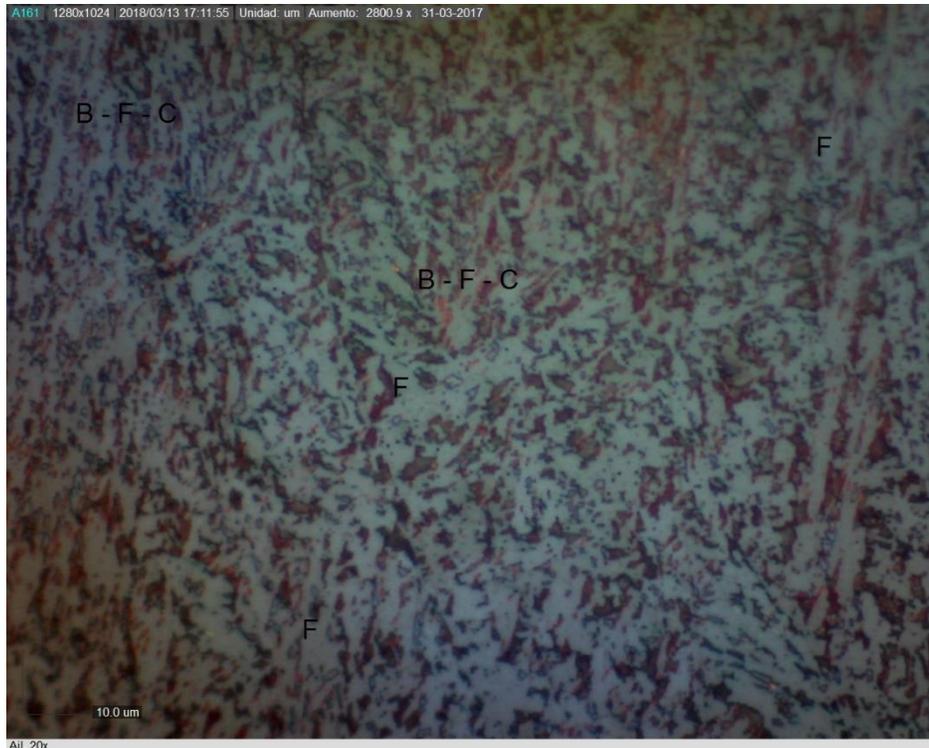
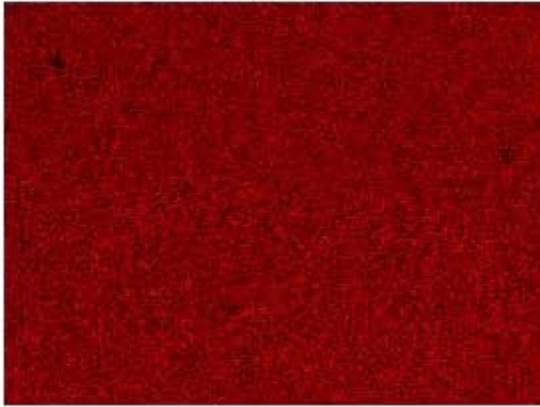


Figura 27. Microestructura encontrada en la probeta enfriada en aire. Reactivo: Beraha. 40 aumentos. Microscopio Óptico con luz polarizada.

Esencialmente se trata de una microestructura ferrítica (regiones claras - blancas), en donde las demás fases de bainita, ferrita y carburos están dispersas por la muestra. Hay regiones rojizas oscuras y ligeramente más claras esas son de bainita con ferrita y carburos, hay unas partículas finas, son carburos finos de Fe, pero pueden ser también de Mo, Cr, etc. Hay unas regiones que se ven vacías estas son carburos que adoptan una tendencia a esferoidizarse. Pudiese existir algo de austenita retenida pero esta es muy difícil de poder revelarla.

Fe K α 1



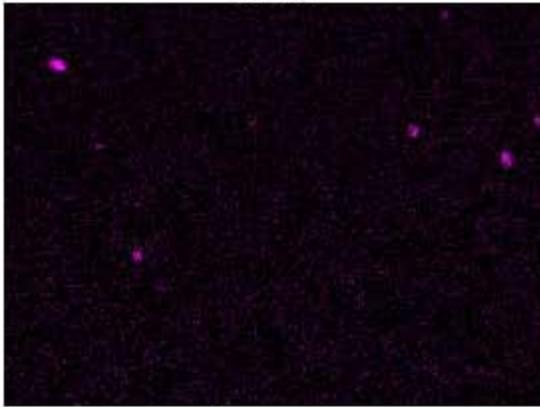
100 μ m

Cr K α 1



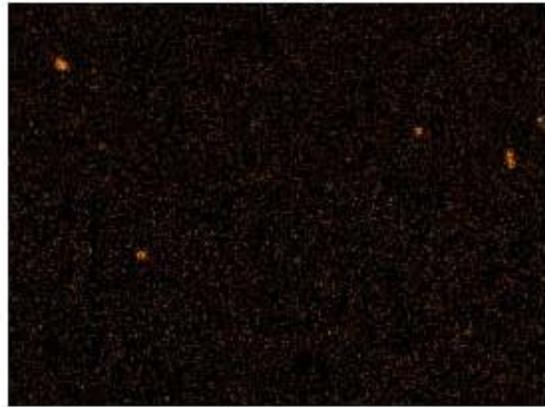
100 μ m

S K α 1



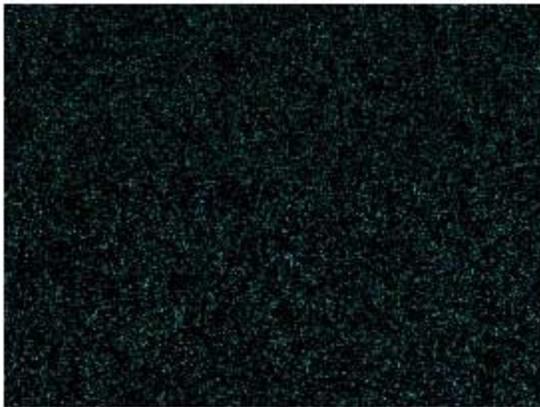
100 μ m

Mn K α 1



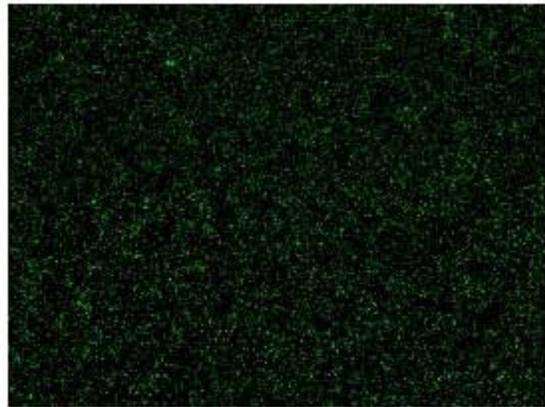
100 μ m

Si K α 1



100 μ m

Al K α 1



100 μ m

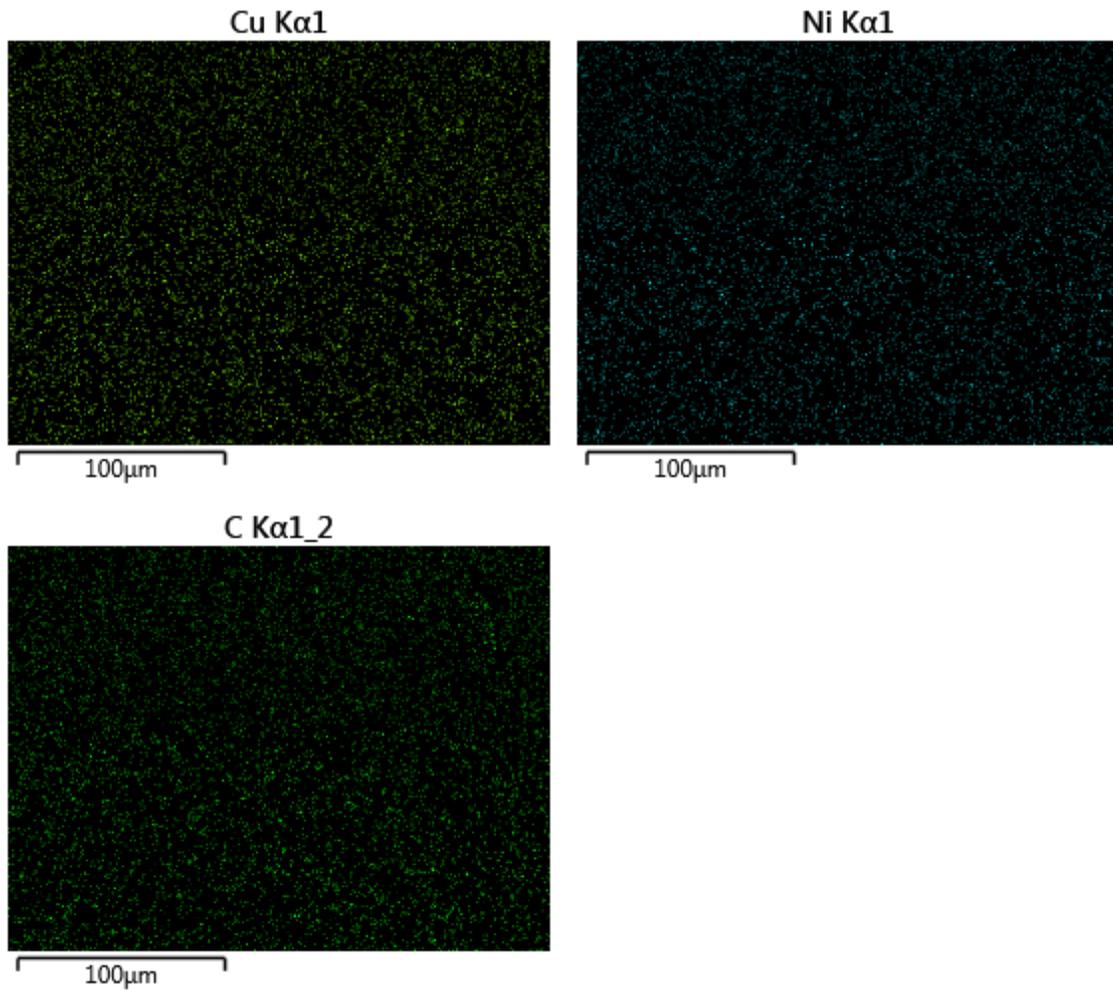


Figura 28. Mapeo realizado a la zona de la probeta donde se obtuvo la micrografía a color presentada anteriormente (enfriamiento en aire).

Al igual que en el mapeo anterior, podemos ver la presencia de sulfuros de manganeso en distintos puntos de la imagen. La distribución de los elementos sigue siendo casi completamente homogénea.

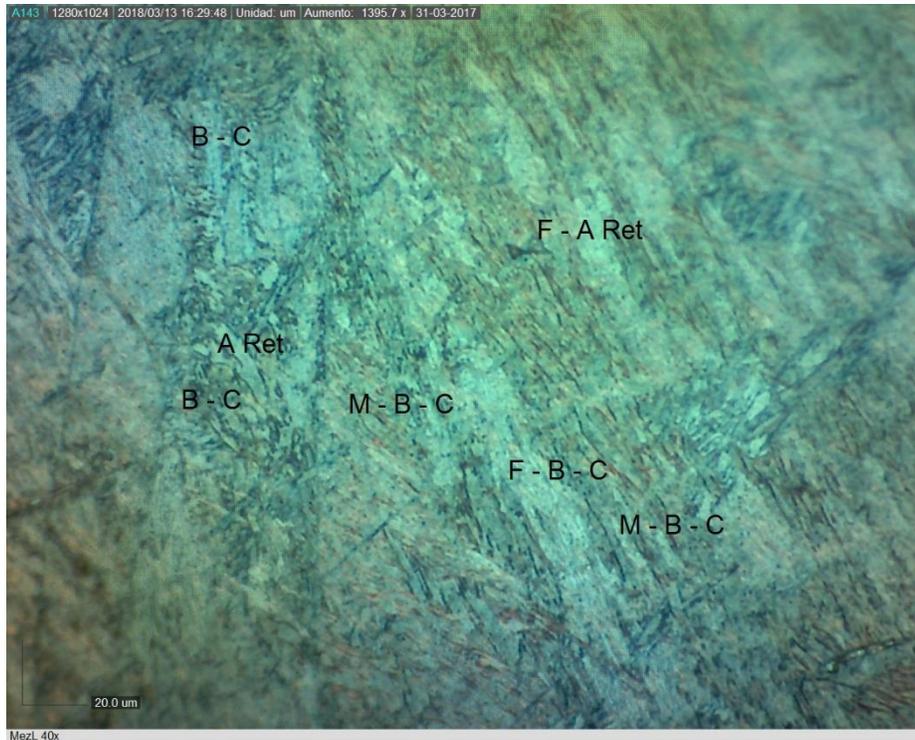
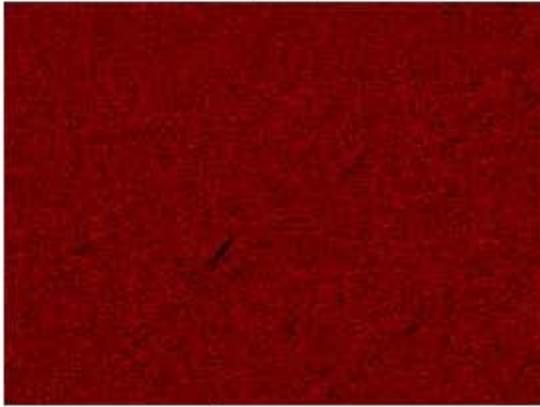


Figura 29. Microestructura encontrada en la probeta enfriada en mezcla agua – aceite. Reactivo: Beraha. 40 aumentos. Microscopio Óptico con luz polarizada.

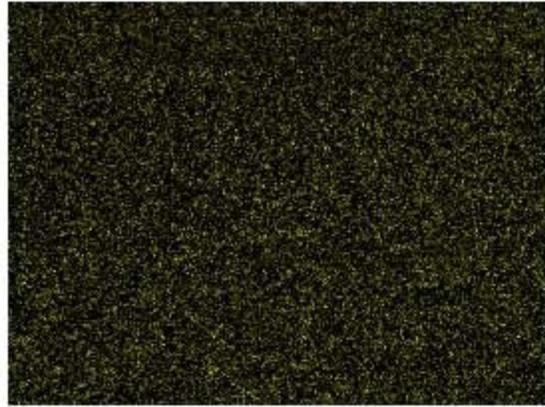
Se encuentran carburos finos (la zona más oscura). Al ser un enfriamiento en mezcla de agua – aceite se deberían encontrar zonas con mayor concentración de martensita, bainita y carburos que en la probeta enfriada en aceite, por alguna razón no se revelaron de la misma forma, pero es un hecho que existen más regiones, de igual forma debe haber un mayor número de zonas de austenita retenida. Lo que se puede observar es una microestructura predominante compuesta por martensita, bainita, ferrita con bainita y carburos.

Fe K α 1



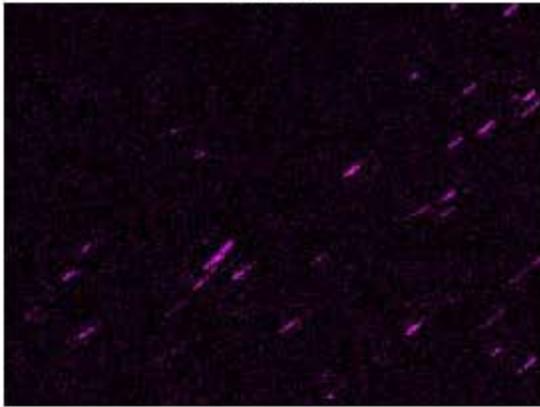
100 μ m

Cr K α 1



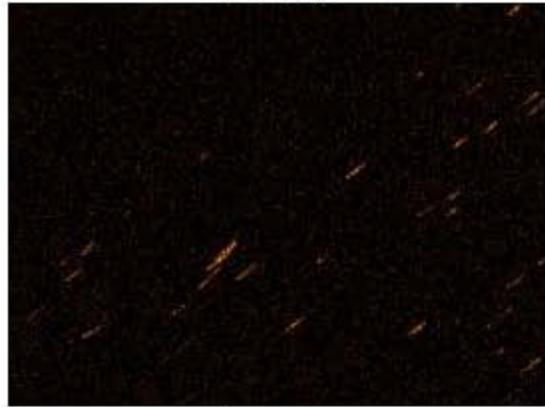
100 μ m

S K α 1



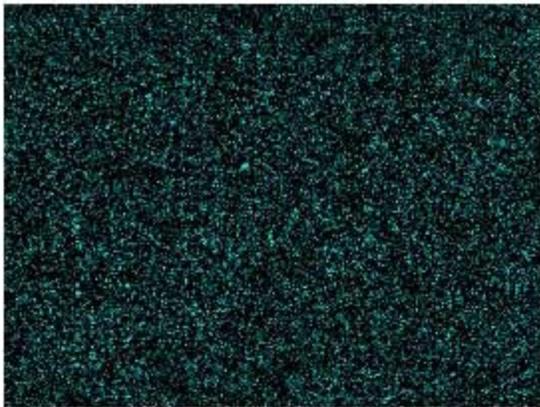
100 μ m

Mn K α 1



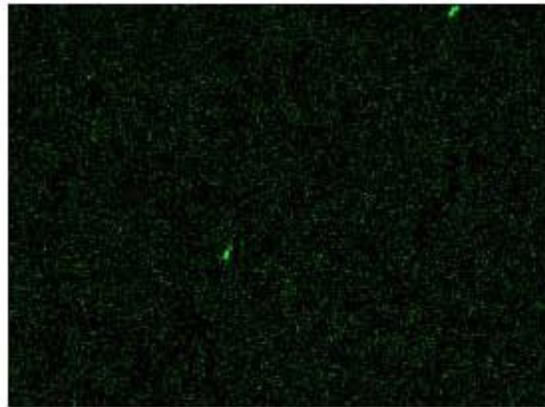
100 μ m

Si K α 1



100 μ m

Al K α 1



100 μ m

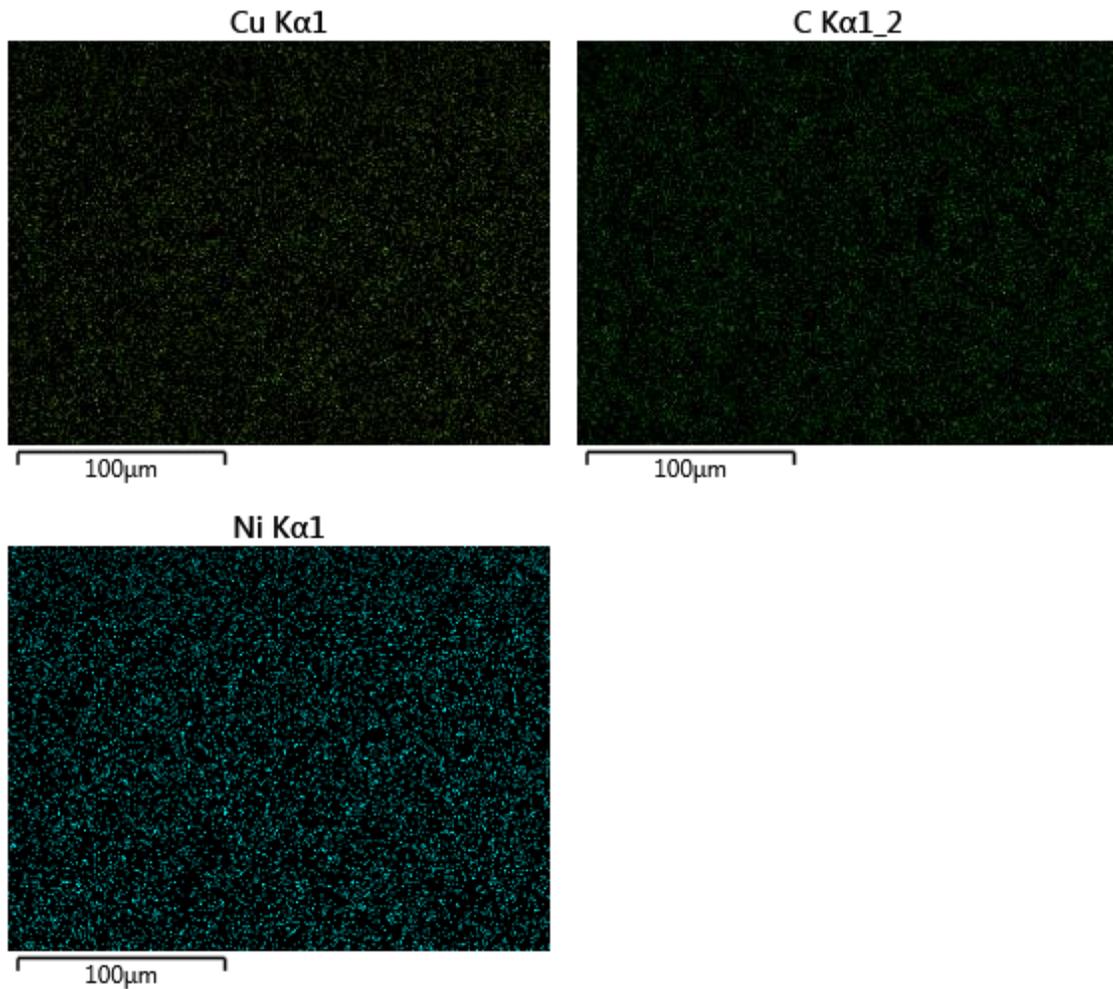


Figura 30. Mapeo realizado a la zona de la probeta donde se obtuvo la micrografía a color presentada anteriormente (enfriamiento en mezcla agua – aceite).

Se observa una buena distribución de los elementos, aunque se aprecia una mayor concentración de sulfuros de manganeso a lo largo de la imagen. Como en la probeta con condición de enfriamiento en aceite se encuentra una concentración alta de aluminio en dos puntos de la imagen.

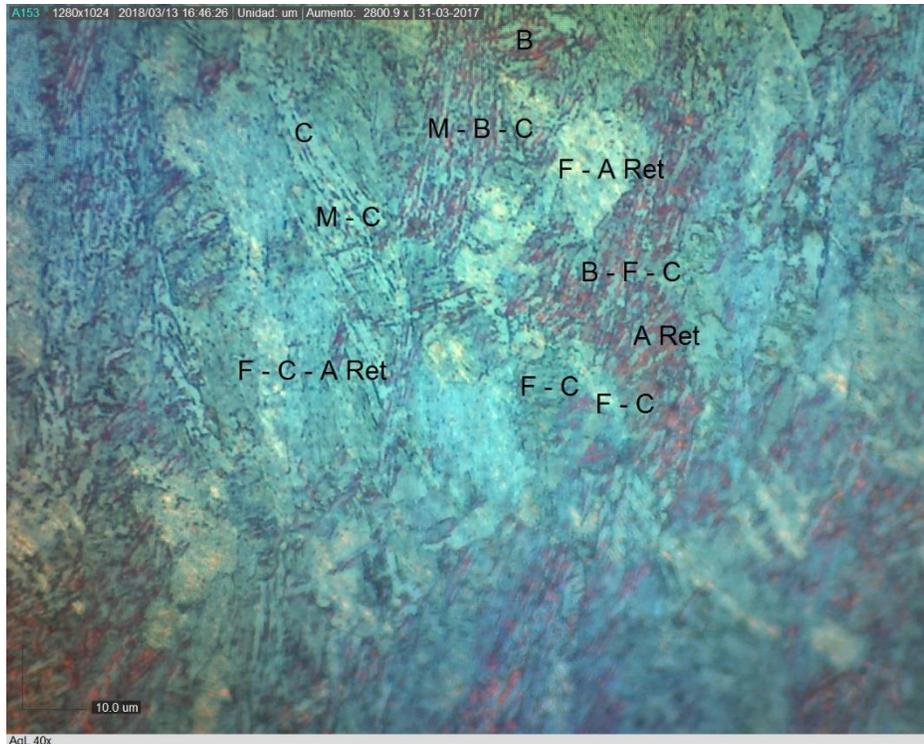
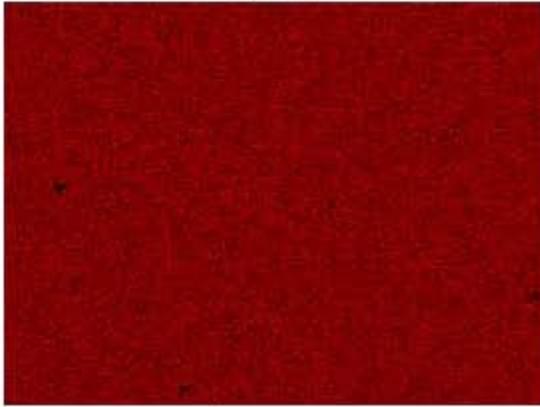


Figura 31. Microestructura encontrada en la probeta enfriada con rocío de agua.
Reactivo: Beraha. 40 aumentos. Microscopio Óptico con luz polarizada.

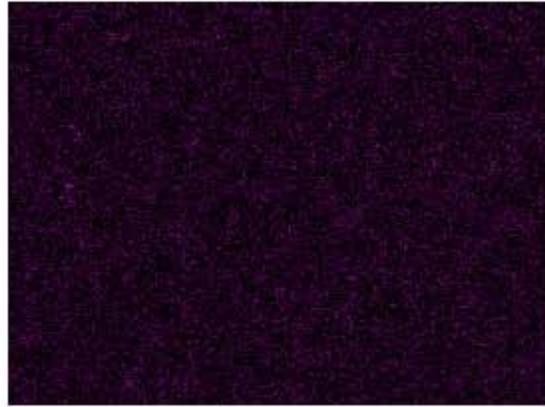
Microestructura compuesta principalmente por martensita, bainita, ferrita y carburos. Se puede apreciar que la martensita encontrada es de listones, la bainita es dual (inferior y superior). Este enfriamiento fue más rápido que en aceite y en mezcla de agua – aceite por lo que se encuentran zonas muy similares a las de estas condiciones. En la parte superior derecha de la imagen se pueden encontrar algunas zonas oscuras, lo cual implica la presencia de carburos o de algunos precipitados.

Fe K α 1



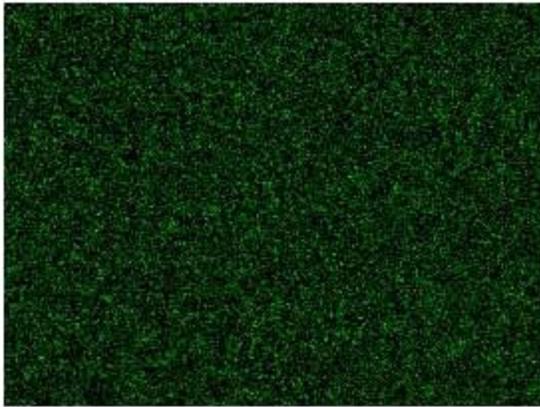
100 μ m

O K α 1



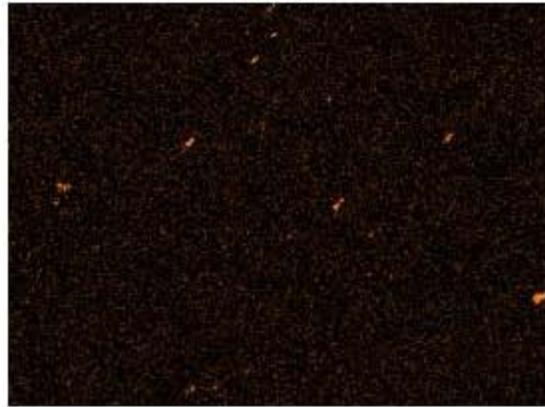
100 μ m

Cr K α 1



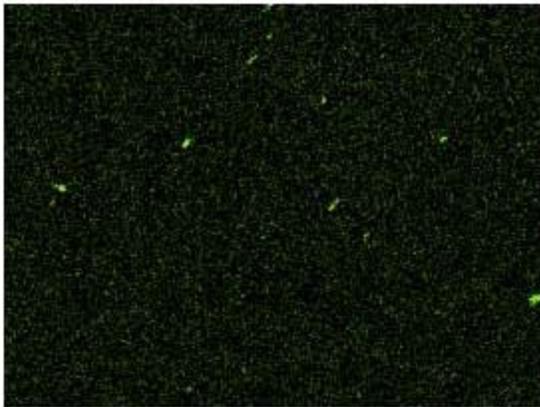
100 μ m

S K α 1



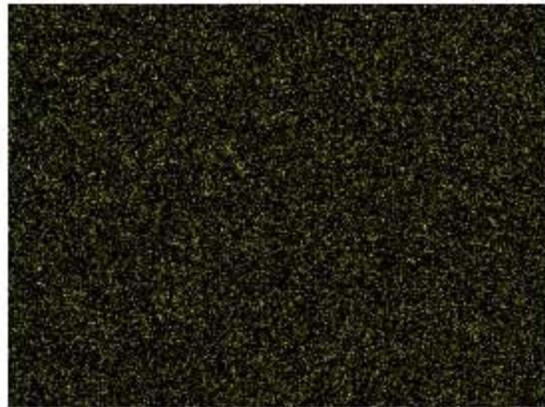
100 μ m

Mn K α 1



100 μ m

Si K α 1



100 μ m

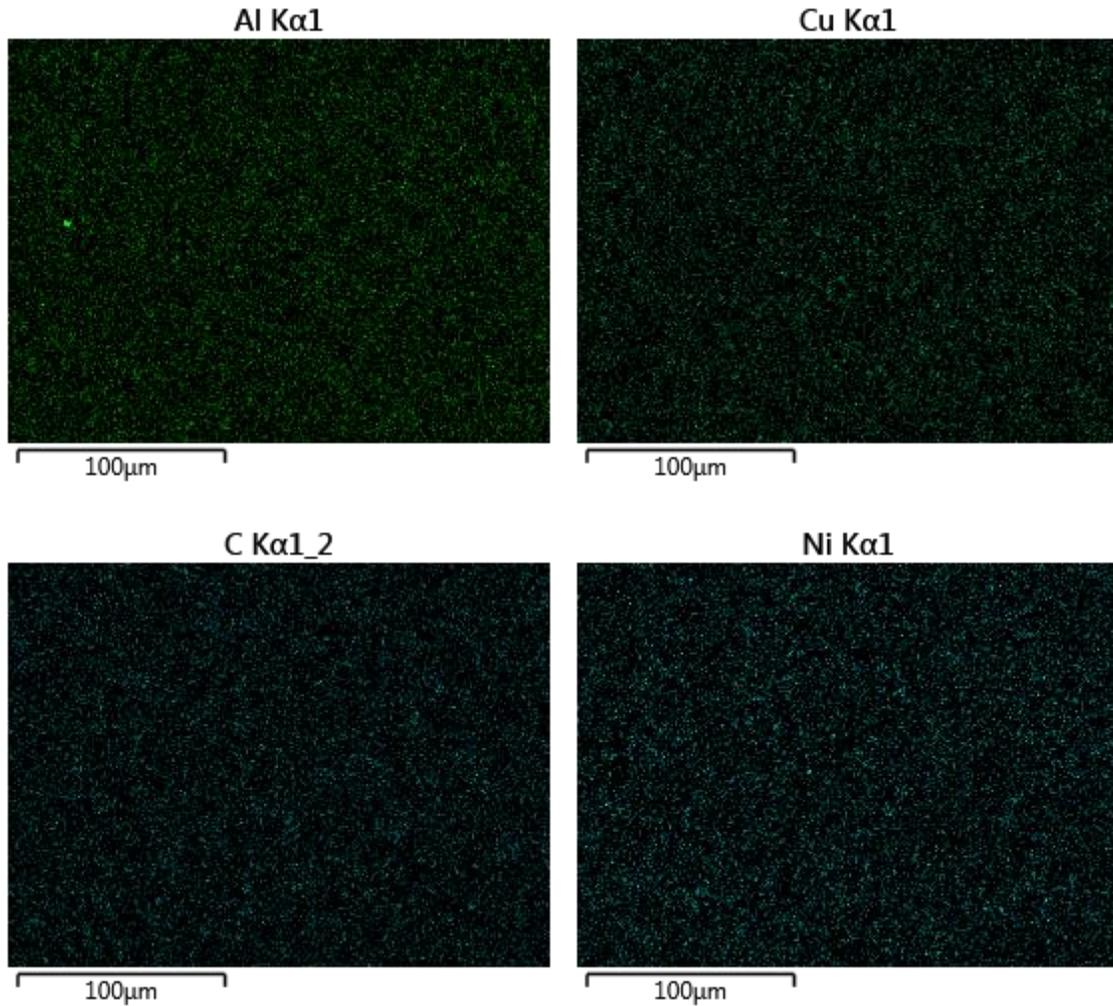


Figura 32. Mapeo realizado a la zona de la probeta donde se obtuvo la micrografía a color presentada anteriormente (enfriamiento con rocío de agua).

Nuevamente se observa una distribución homogénea de los elementos, de igual forma la presencia de sulfuros de manganeso distribuidos en la imagen. También se encuentra una menor concentración de aluminio, aun así, un punto muestra una gran concentración del elemento. **Nota:** La presencia de aluminio en los puntos donde se ve una gran concentración, indican la formación del óxido correspondiente. Por último para esta parte se presenta una de las “máscaras” aplicadas a las imágenes con el programa Image – Pro Plus, esto con la finalidad de obtener datos necesarios para el conteo aproximado de las fases presentes en cada microestructura (se presenta una sola imagen como ejemplo debido a que lo

importante son los datos proporcionados por el programa, con los cuáles se calcularon porcentajes aproximados de las fases).

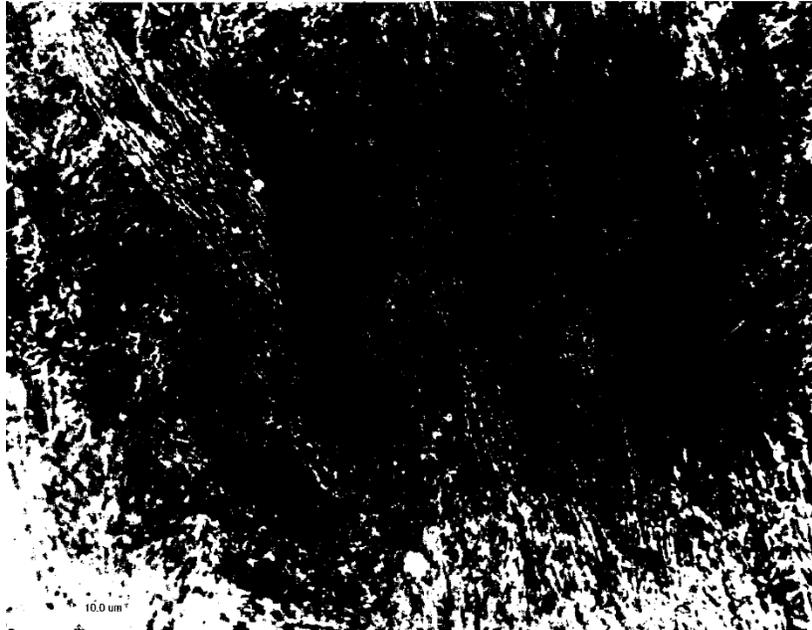


Figura 33. “Máscara” aplicada en la micrografía de la probeta enfriada en aceite para calcular la primera fase.

Porcentajes calculados para las distintas probetas:

Tabla 5. Aproximación de los porcentajes de fases encontrados en la microestructura en la probeta enfriada en aceite.

Aceite	
Fase	Porcentaje (%)
Carburos y Precipitados	15.0
Martensita-Carburos, Bainita-Carburos	42.5
Ferrita-Bainita	24.6
Ferrita	16.6
Ferrita-Austenita Retenida	01.1
Austenita Retenido	0.20

Tabla 6. Aproximación de los porcentajes de fases encontrados en la microestructura en la probeta enfriada en aire.

Aire	
Fase	Porcentaje (%)
Carburos	14.0
Ferrita-Bainita	59.0
Ferrita	27.0

Tabla 7. Aproximación de los porcentajes de fases encontrados en la microestructura en la probeta enfriada en mezcla agua – aceite.

Mezcla Agua – Aceite	
Fase	Porcentaje (%)
Bainita-Carburos	35.3
Martensita-Carburos	45.4
Ferrita-Austenita Retenida	16.0
Austenita Retenida	03.3

Tabla 8. Aproximación de los porcentajes de fases encontrados en la microestructura en la probeta enfriada con rocío de agua.

Rocío De Agua	
Fase	Porcentaje (%)
Martensita-Bainita-Carburos	31.4
Ferrita-Carburos	55.7
Ferrita-Austenita Retenida	12.0
Austenita Retenida	0.90

4.3.2. Inclusiones.

A continuación se muestran los resultados de inclusiones encontradas en las distintas condiciones de enfriamiento, esto de acuerdo al método 5.1.1 de la norma ASTM E 45.

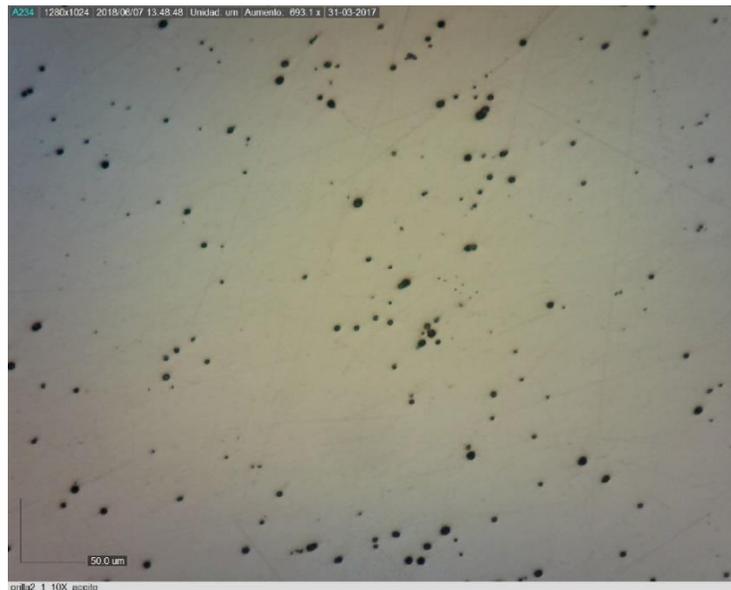


Figura 34. Inclusiones de la probeta enfriada en aceite. Aumento 10x. Reactivo Vilella. Microscopio Óptico.



Figura 35. Máscara aplicada a la imagen anterior para conocer el porcentaje de inclusiones en el área total.



Figura 36. Inclusiones de la probeta enfriada en aire. Aumento 10x. Reactivo Vilella. Microscopio Óptico.

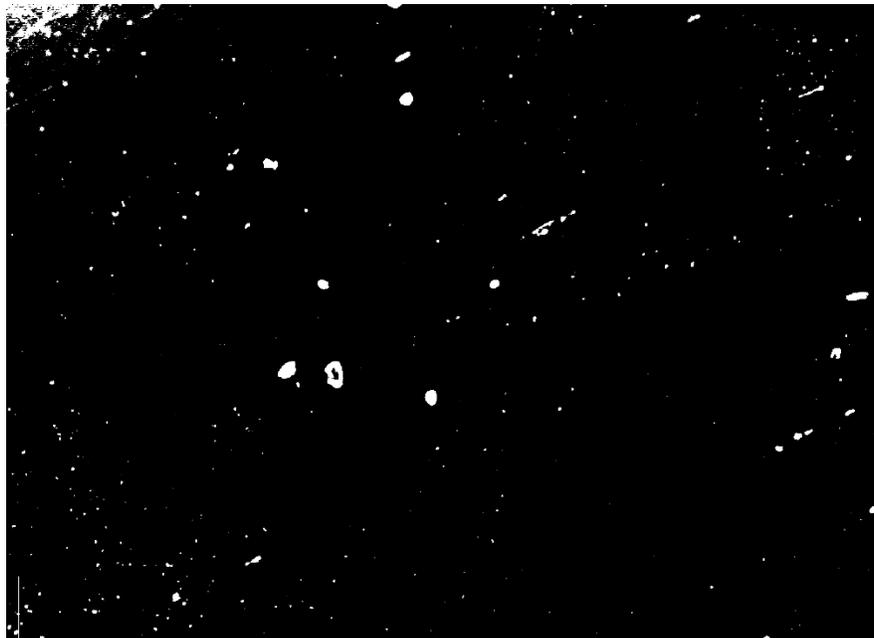


Figura 37. Máscara aplicada a la imagen anterior para conocer el porcentaje de inclusiones en el área total.

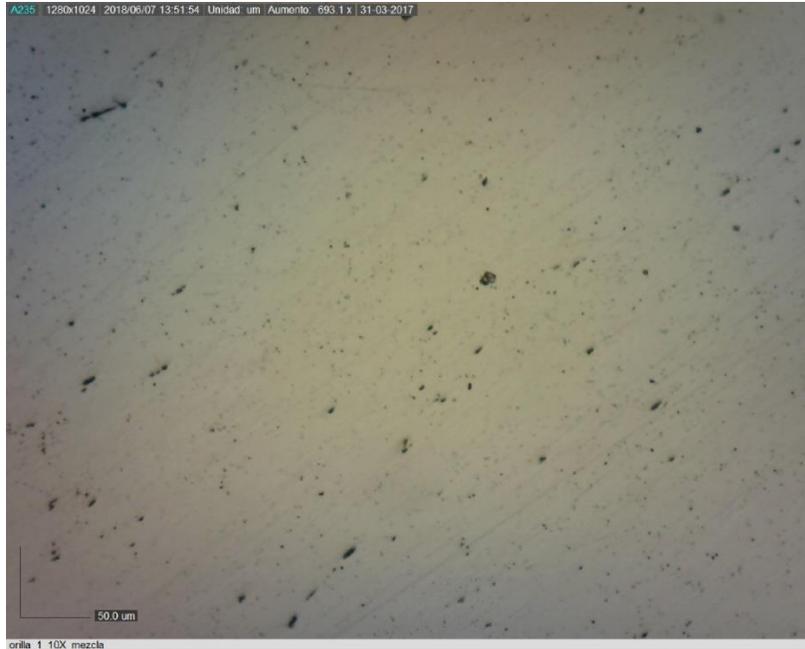


Figura 38. Inclusiones de la probeta enfriada en mezcla agua – aceite. Aumento 10x. Reactivo Vilella. Microscopio Óptico.

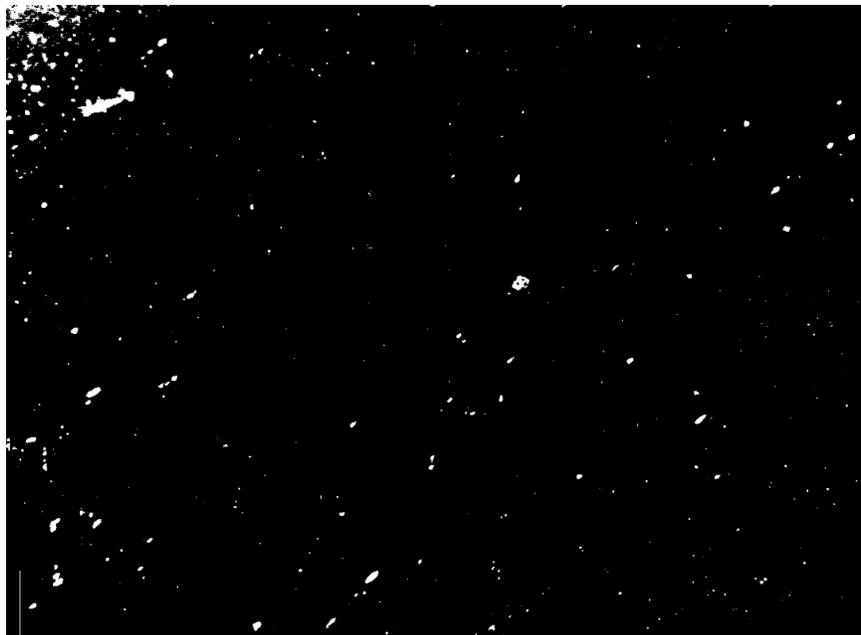


Figura 39. Máscara aplicada a la imagen anterior para conocer el porcentaje de inclusiones en el área total.

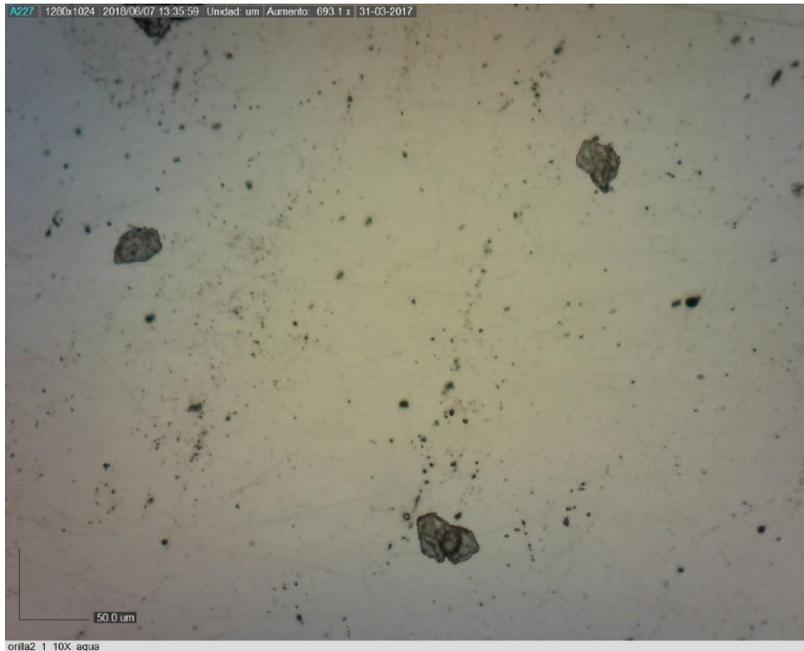


Figura 40. Inclusiones de la probeta enfriada con rocío de agua. Aumento 10x.
Reactivo Vilella. Microscopio Óptico.

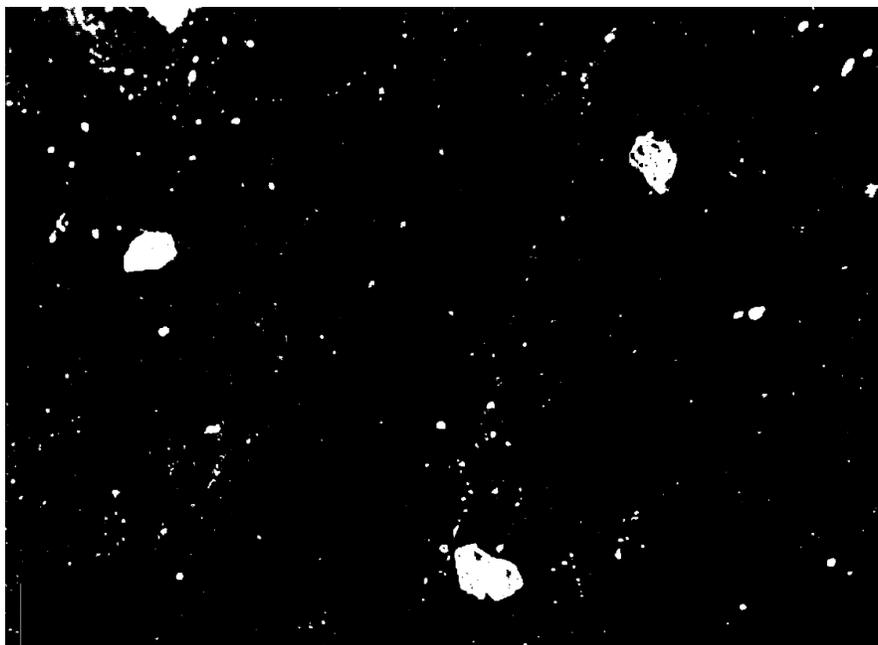


Figura 41. Máscara aplicada a la imagen anterior para conocer el porcentaje de inclusiones en el área total.

Los porcentajes de inclusión encontrados en las distintas probetas se muestran en la tabla 9:

Tabla 9. Aproximación de los porcentajes de inclusiones encontrados en las probetas de las distintas condiciones de enfriamiento.

Condición	Porcentaje (%)
Aceite	1.10
Aire	0.94
Mezcla Agua – Aceite	0.87
Rocío De Agua	2.00

Las inclusiones encontradas son del tipo A sulfuros, de acuerdo al método 11.1 de la norma ASTM E 45. Estos se pueden diferenciar del tipo C silicatos, utilizando el mapeo que se mostró anteriormente, el cual indica que se encuentran inclusiones de sulfuro de manganeso en la microestructura. Al no tener un control sobre la microestructura, no es posible saber en qué regiones de la probeta se encuentra una mayor concentración de la inclusión. No se realizó un análisis formal de la composición de las inclusiones, por lo que la diferencia en porcentajes que se presenta en las distintas condiciones de enfriamiento puede deberse a la presencia de algunos oxisulfuros y precipitados no identificados, cuantificados conjuntamente con el sulfuro de manganeso.

Esto se concluye debido a que el sulfuro de manganeso se forma aproximadamente a los 1610 °C, por lo que es imposible se haya formado durante la laminación controlada.

4.3.3. Precipitados.

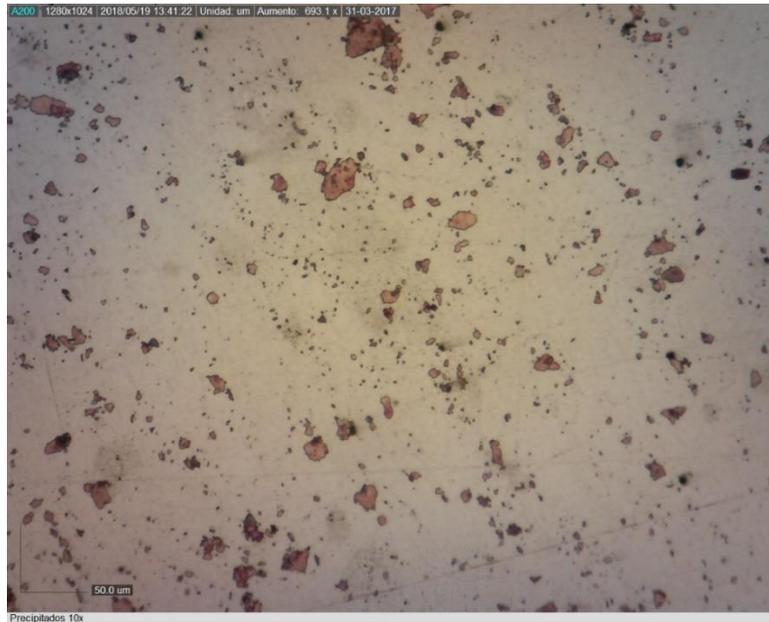


Figura 42. Precipitados encontrados en la microestructura del acero microaleado en estudio. Aumento 10x. Reactivo Vilella. Microscopio Óptico.

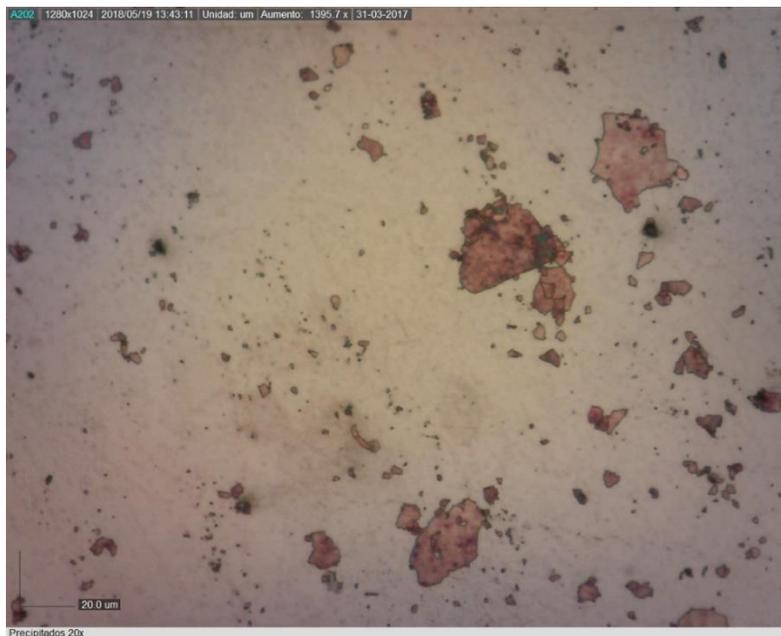


Figura 43. Precipitados encontrados en la microestructura del acero microaleado en estudio. Aumento 20x. Reactivo Vilella. Microscopio Óptico.

Se encuentran principalmente carbonitruros de Ti y Nb. Esto se designa de acuerdo a su forma cúbica, principalmente, aquellos con forma hexagonal son precipitados de AlN. De acuerdo a los porcentajes de Ti y Nb encontrados en la composición química de este acero, se puede asegurar que los precipitados encontrados en su mayoría son TiC, NbC y carbonitruros de estos dos elementos.

4.4. Ensayo de Tensión.

En esta sección se muestran las curvas esfuerzo - deformación obtenidas con los datos de los ensayos de tensión para cada una de las condiciones de enfriamiento, para piezas de llegada y cargadas. Estos ensayos se realizaron conforme al procedimiento estipulado en la norma ASTM E8.

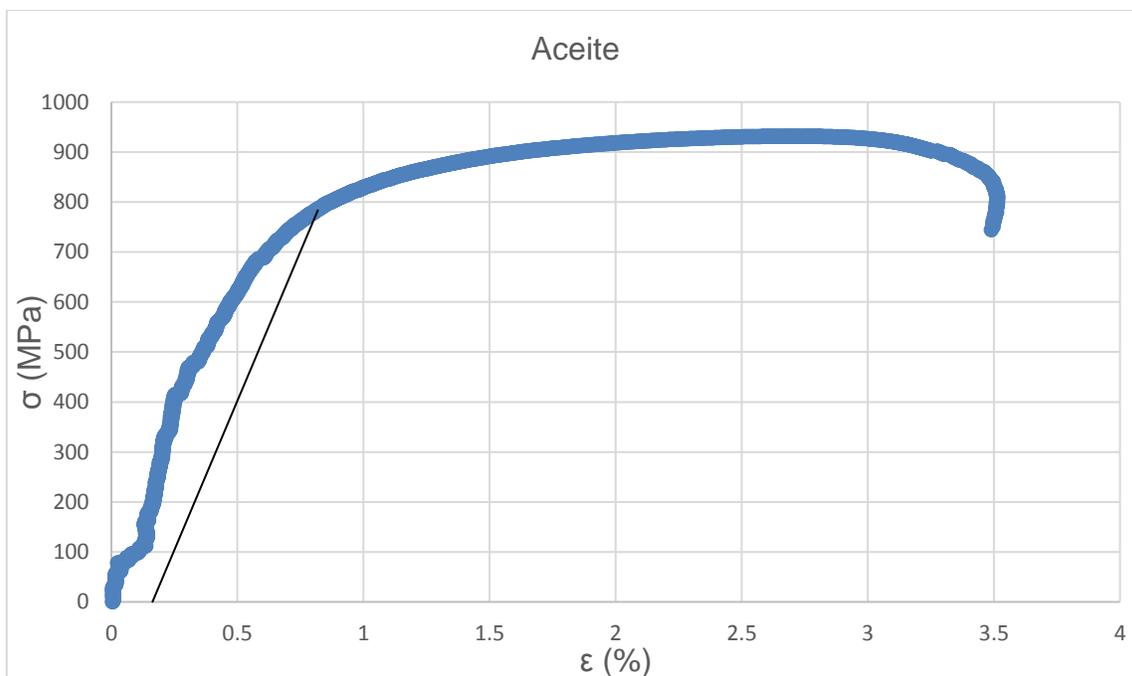


Figura 44. Curva esfuerzo – deformación para la probeta con condición de enfriamiento en aceite.

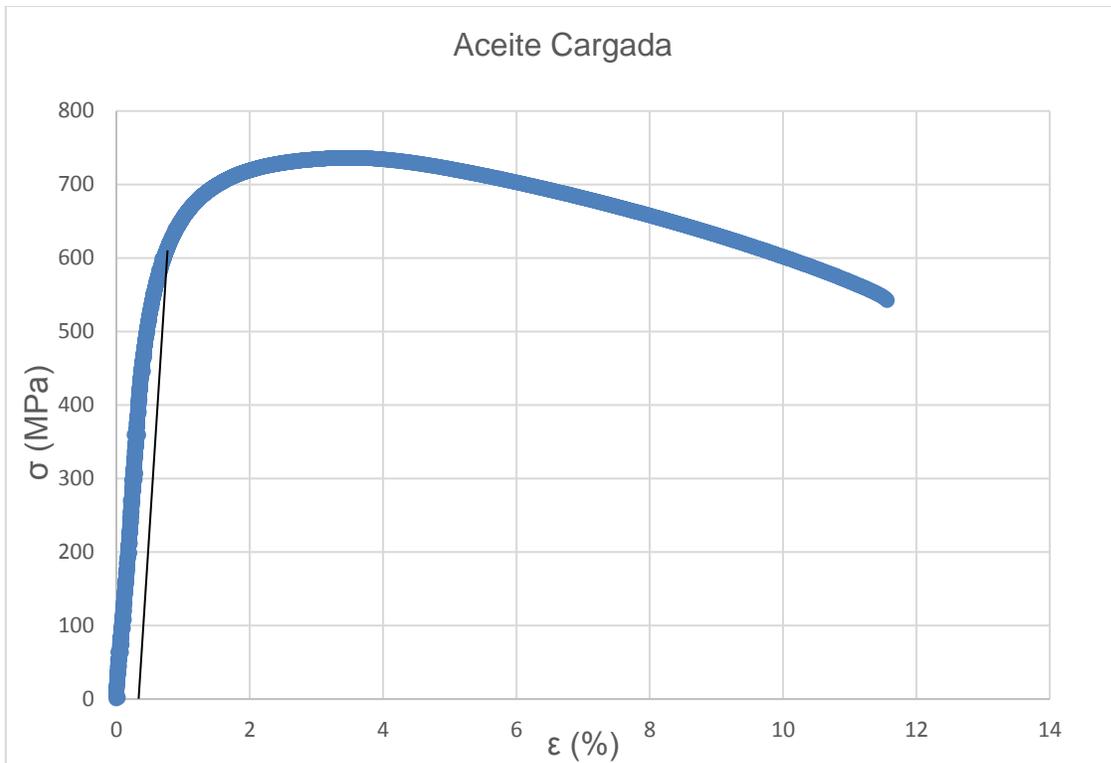


Figura 45. Curva esfuerzo - deformación para la probeta con condición de enfriamiento en aceite y cargada con hidrógeno.

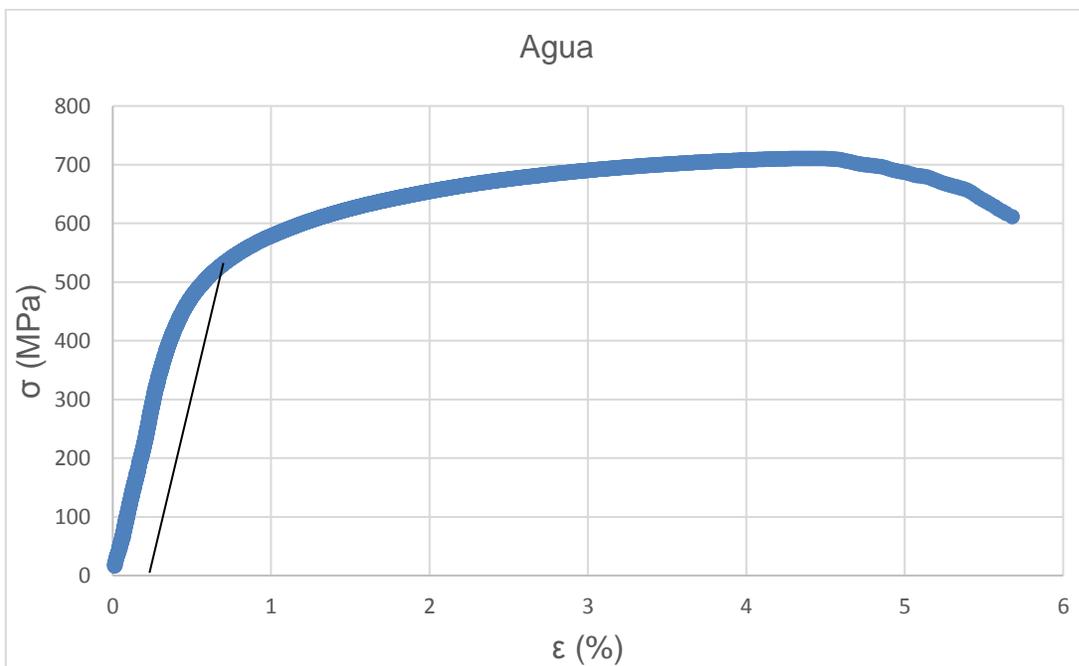


Figura 46. Curva esfuerzo - deformación para la probeta con condición de enfriamiento con rocío de agua.

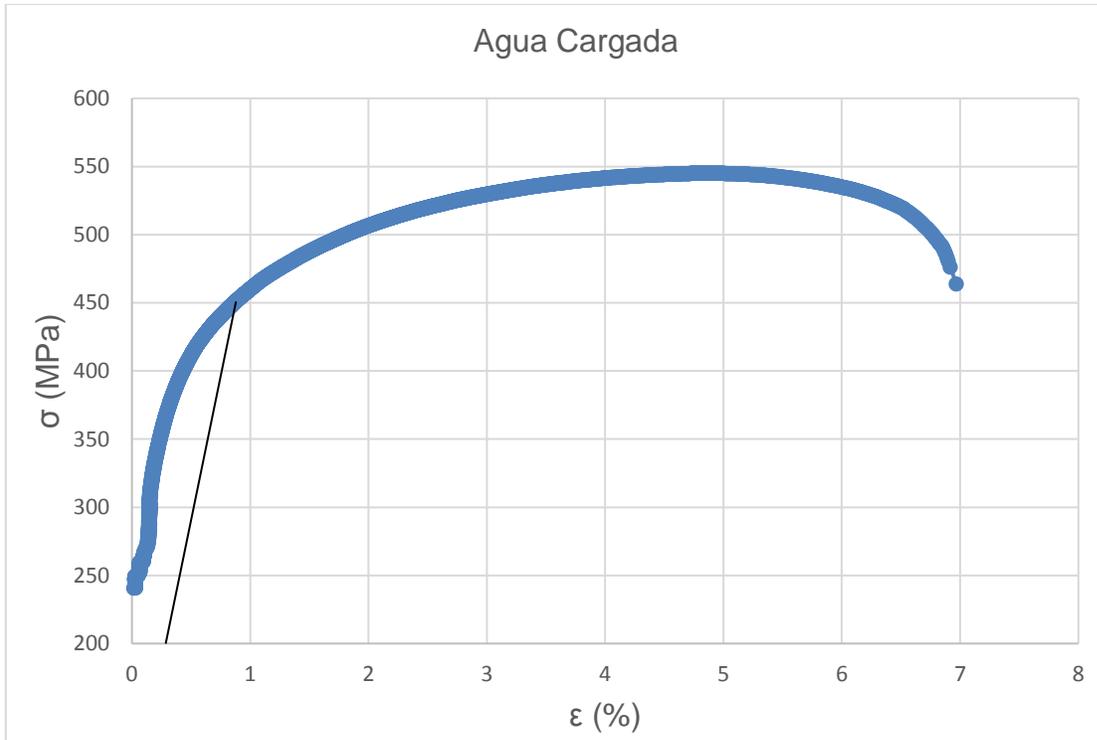


Figura 47. Curva esfuerzo - deformación para la probeta con condición de enfriamiento con rocío de agua y cargada con hidrógeno.

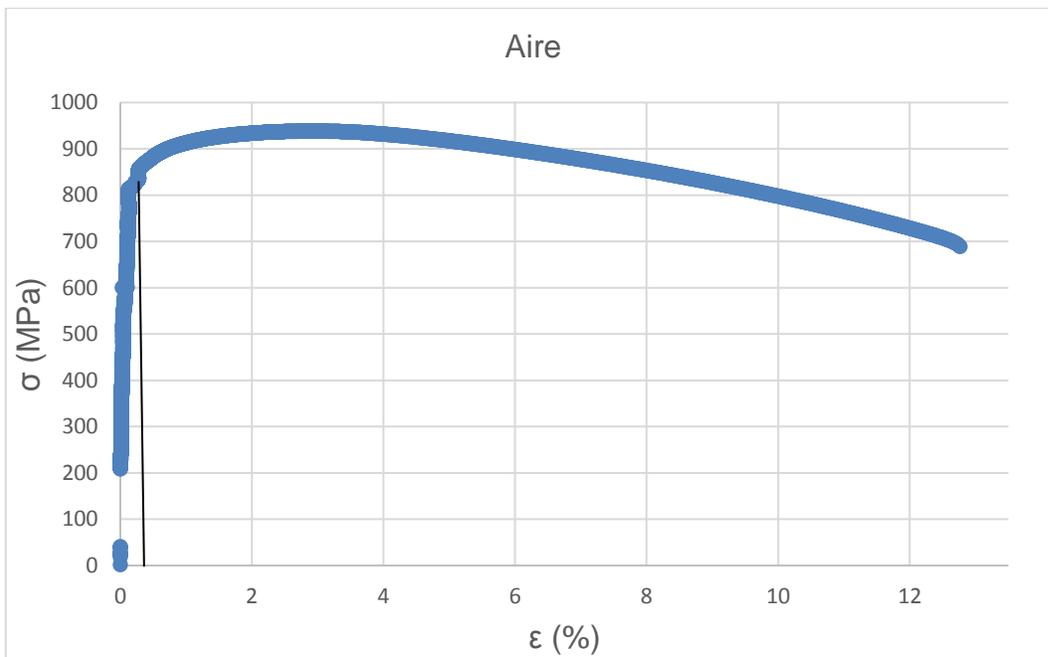


Figura 48. Curva esfuerzo - deformación para la probeta con condición de enfriamiento en aire.

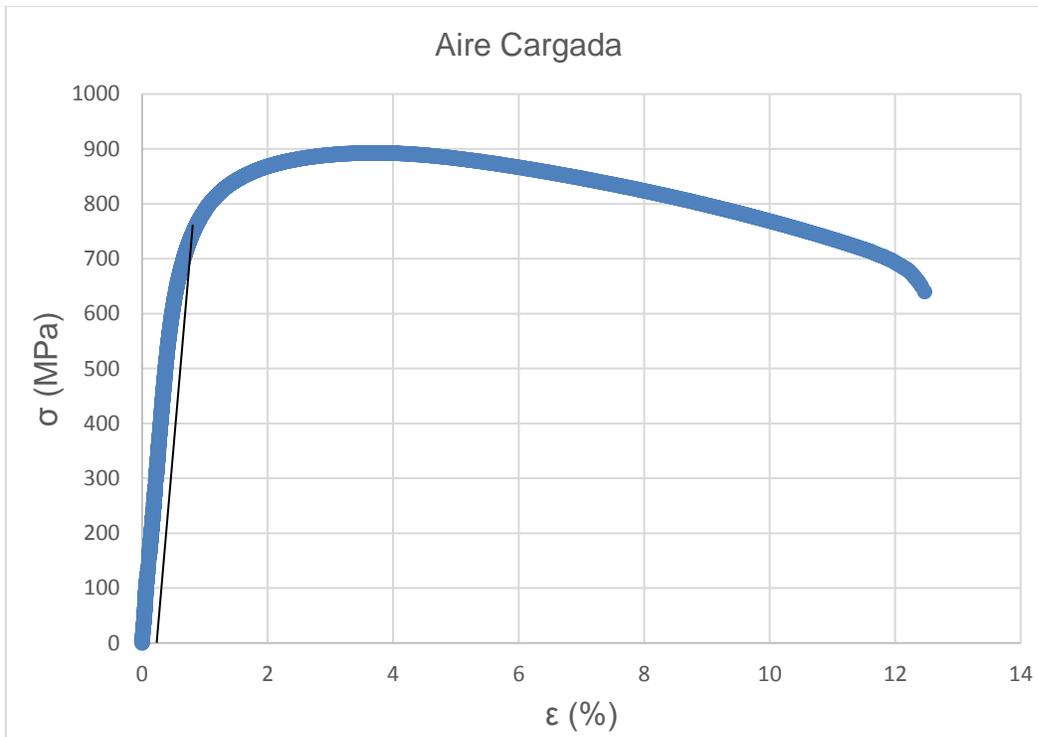


Figura 49. Curva esfuerzo - deformación para la probeta con condición de enfriamiento en aire y cargada con hidrógeno.

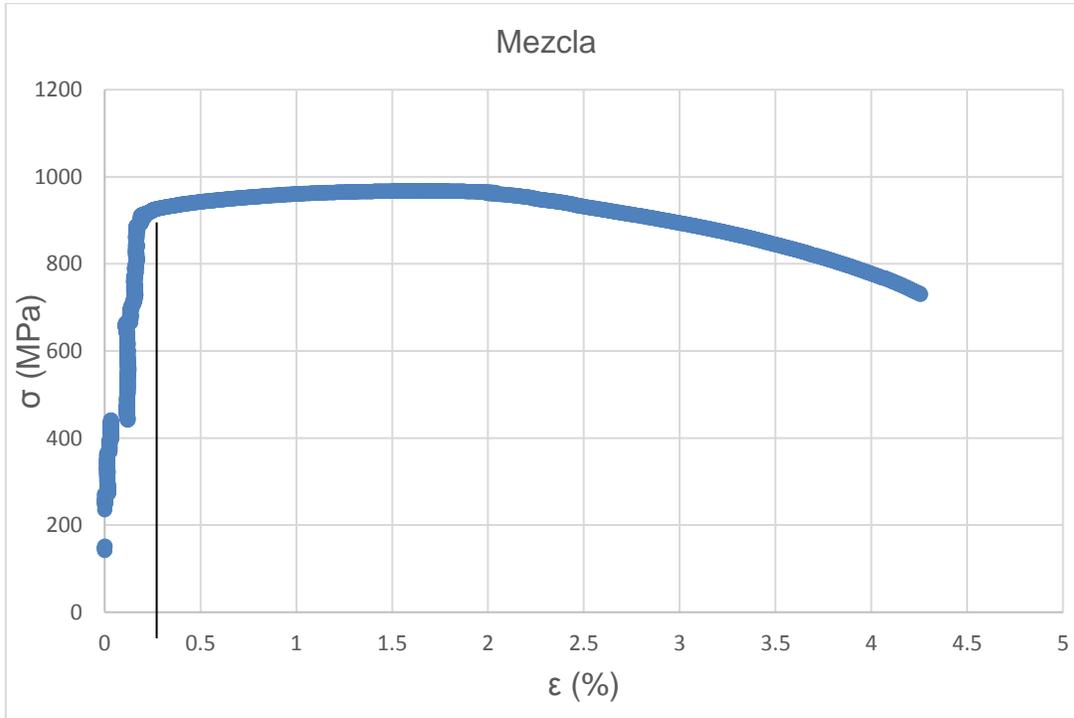


Figura 50. Curva esfuerzo - deformación para la probeta con condición de enfriamiento en mezcla agua - aceite.

Nota: Se tuvo una mala lectura durante la prueba para la probeta con condición de enfriamiento en mezcla agua – aceite cargada con hidrógeno, debido a esto no se pudo construir la curva. También existía una falta de material por lo que la probeta no se pudo maquinar nuevamente.

Tabla 10. Resultados de esfuerzo máximo y porcentaje de elongación encontrados en las curvas de esfuerzo – deformación para todas las probetas en las distintas condiciones de enfriamiento, con o sin carga de hidrógeno.

CONDICIÓN.	ESFUERZO MÁXIMO (UTS) (MPa).	ELONGACIÓN (%).	CONDICIÓN.	ESFUERZO MÁXIMO (UTS) (MPa).	ELONGACIÓN (%).
ACEITE LLEGADA	932	3,5	ACEITE CARGADA	734	12
AGUA LLEGADA	711	5,7	AGUA CARGADA	414	7
AIRE LLEGADA	939	5,5	AIRE CARGADA	893	12,5
MEZCLA LLEGADA	968	12,8			

Tabla 11. Resultados de esfuerzo de cedencia y módulo de Young encontrados en las curvas de esfuerzo – deformación para todas las probetas en las distintas condiciones de enfriamiento, con o sin carga de hidrógeno.

CONDICIÓN.	ESFUERZO DE CEDENCIA (σ_y) (MPa).	MÓDULO DE YOUNG (E) (GPa).	CONDICIÓN.	ESFUERZO DE CEDENCIA (σ_y) (MPa).	MÓDULO DE YOUNG (E) (GPa).
ACEITE LLEGADA	797	222	ACEITE CARGADA	602	109
AGUA LLEGADA	536	110	AGUA CARGADA	451	55
AIRE LLEGADA	831	492	AIRE CARGADA	753	126
MEZCLA LLEGADA	906	415			

Como se puede observar en las tablas 10 y 11, el esfuerzo máximo, el esfuerzo de cedencia y el módulo de Young disminuyen en las probetas que fueron cargadas con hidrógeno, esta pérdida de resistencia se debe a la fragilización ocasionada por el hidrógeno. En pruebas de deformación con velocidades en el intervalo de 0,05 a 0,5 in/min se permite la difusión del hidrógeno, por lo que pocas partes por millón del elemento disuelto son suficientes para ocasionar este tipo de problema y generar así la pérdida de la resistencia. Por otro lado se observa que la elongación aumenta en las probetas cargadas con hidrógeno. Esto se debe a que la presencia de hidrógeno incrementa la movilidad de dislocaciones, causando así una alta deformación localizada, esta es plasticidad localizada promovida por hidrógeno (HELP), que se da durante la fragilización del acero ocasionada por hidrógeno.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas en el MEB para las fracturas encontradas durante los ensayos de tensión en las probetas de las distintas condiciones de enfriamiento, cargadas o no con hidrógeno.

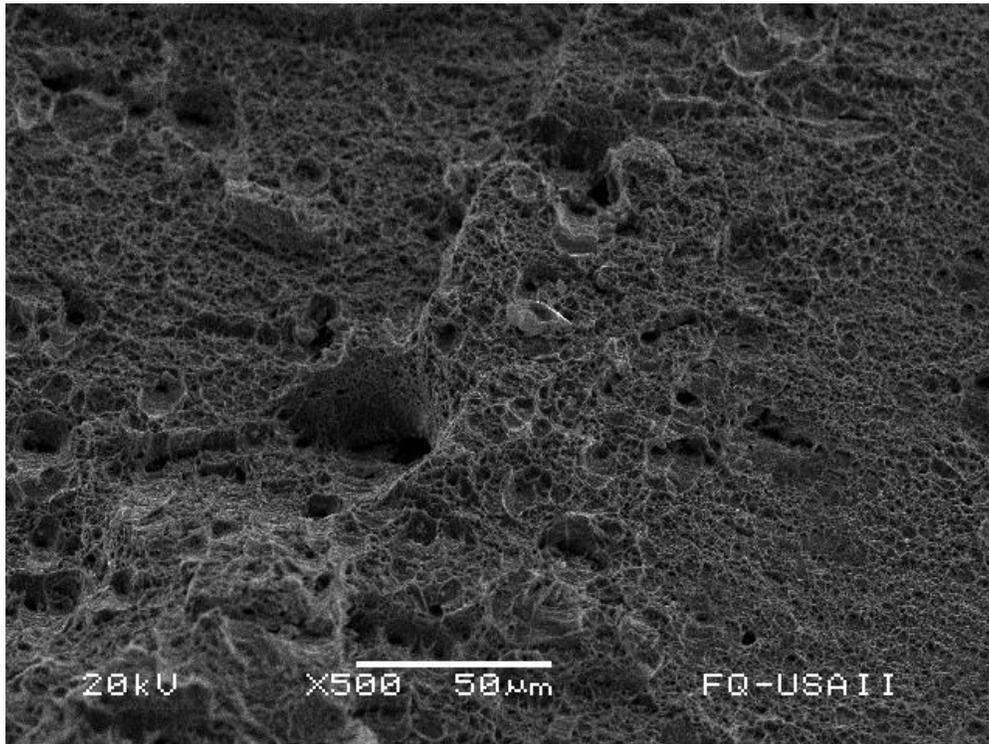


Figura 51. Enfriamiento en aceite.

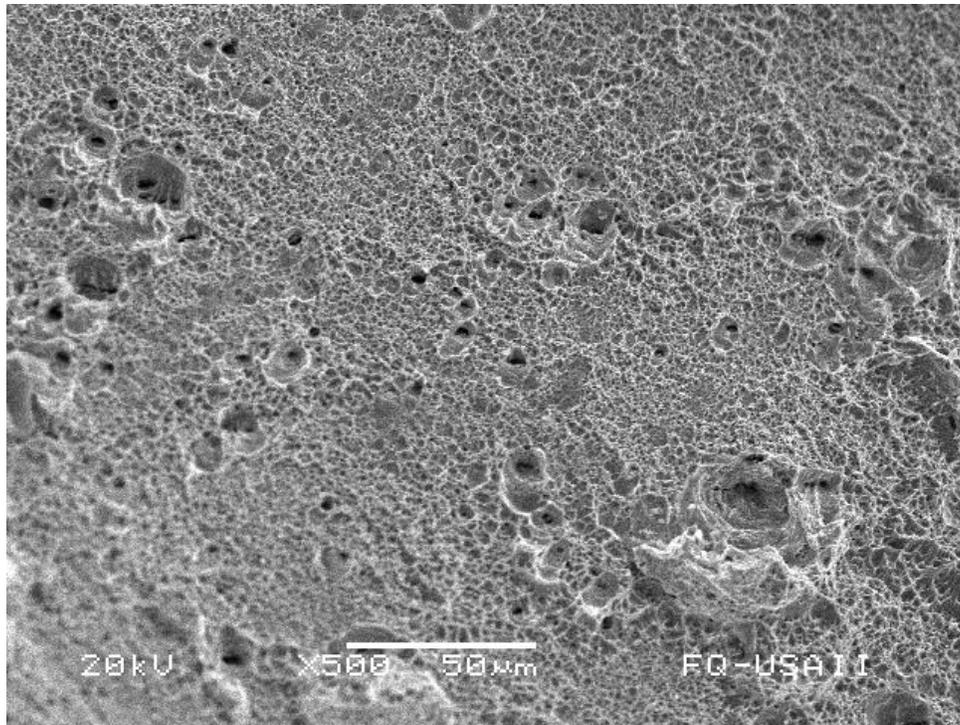


Figura 52. Enfriamiento en aceite con cargado de hidrógeno.

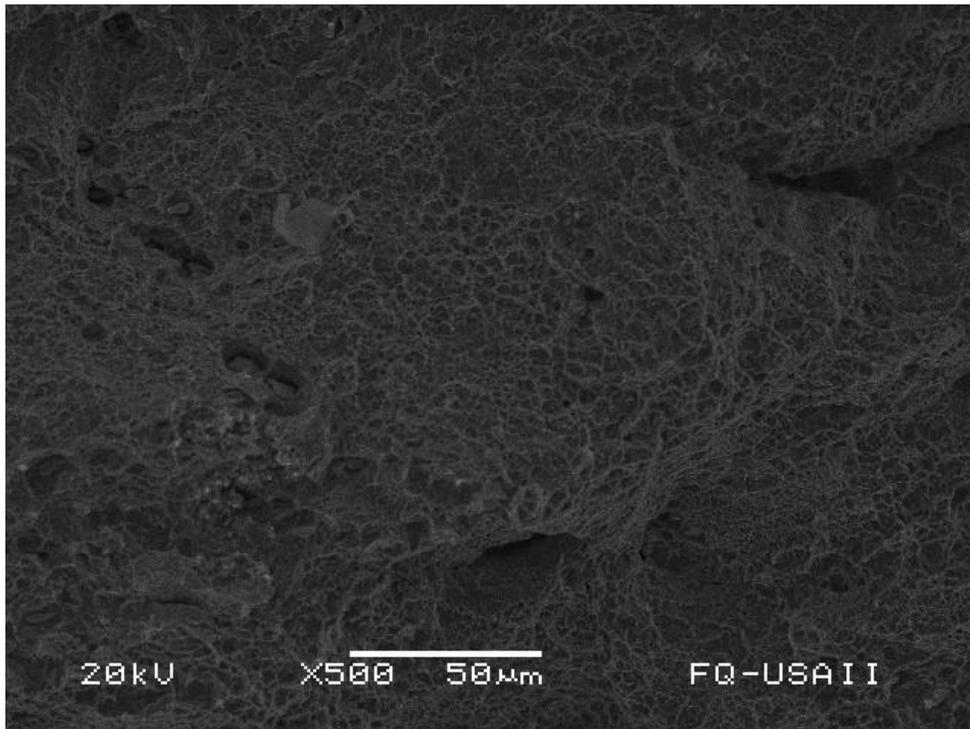


Figura 53. Enfriamiento con rocío de agua.

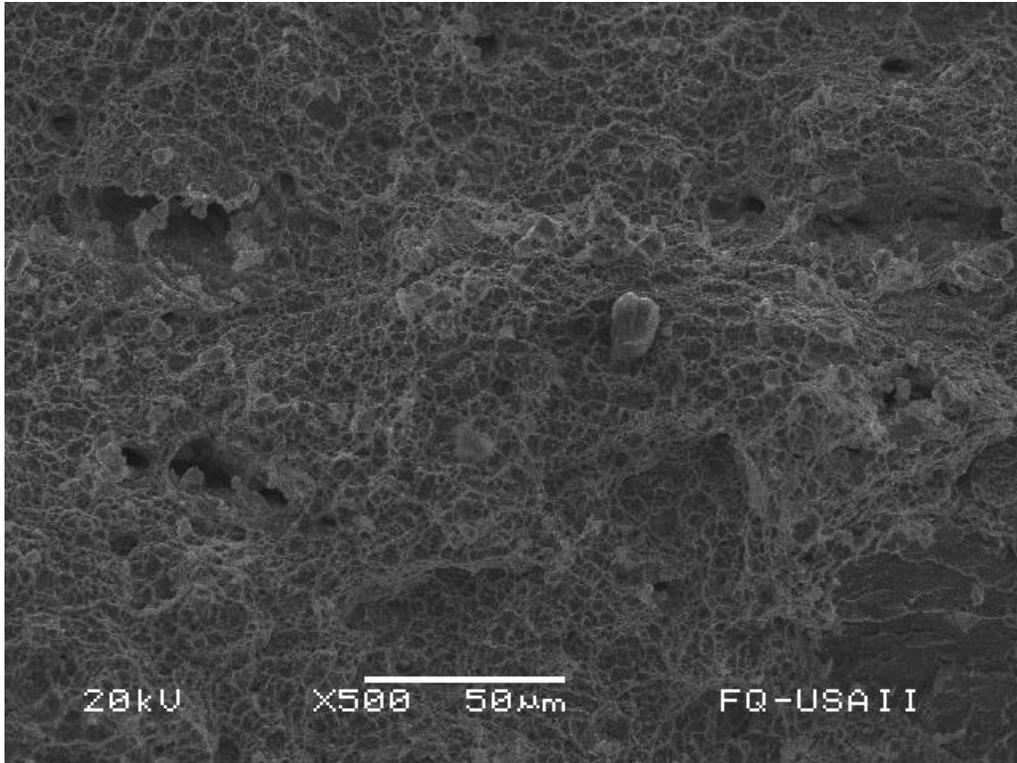


Figura 54. Enfriamiento con rocío de agua con cargado de hidrógeno,

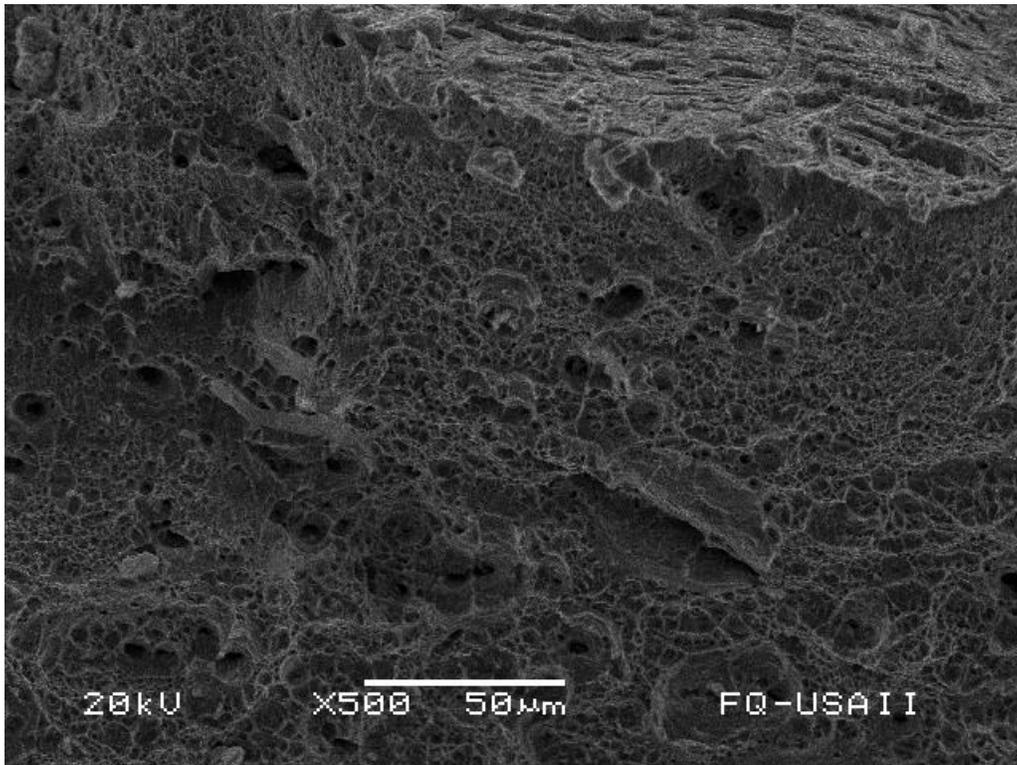


Figura 55. Enfriamiento en aire.

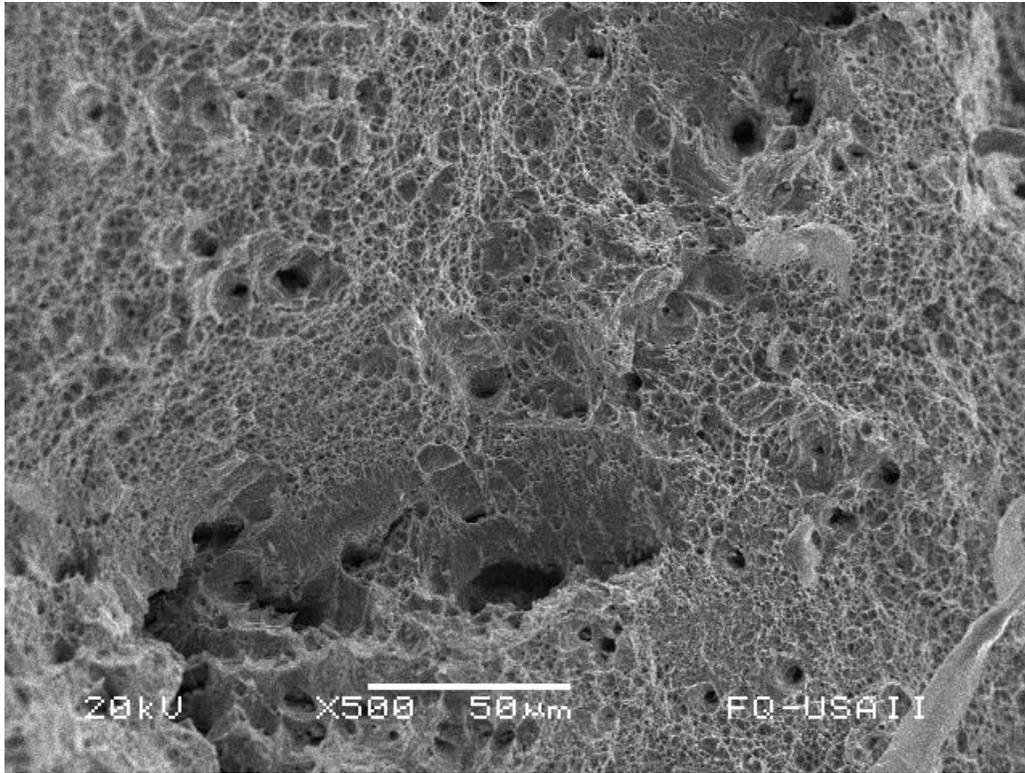


Figura 56. Enfriamiento en aire con cargado de hidrógeno.

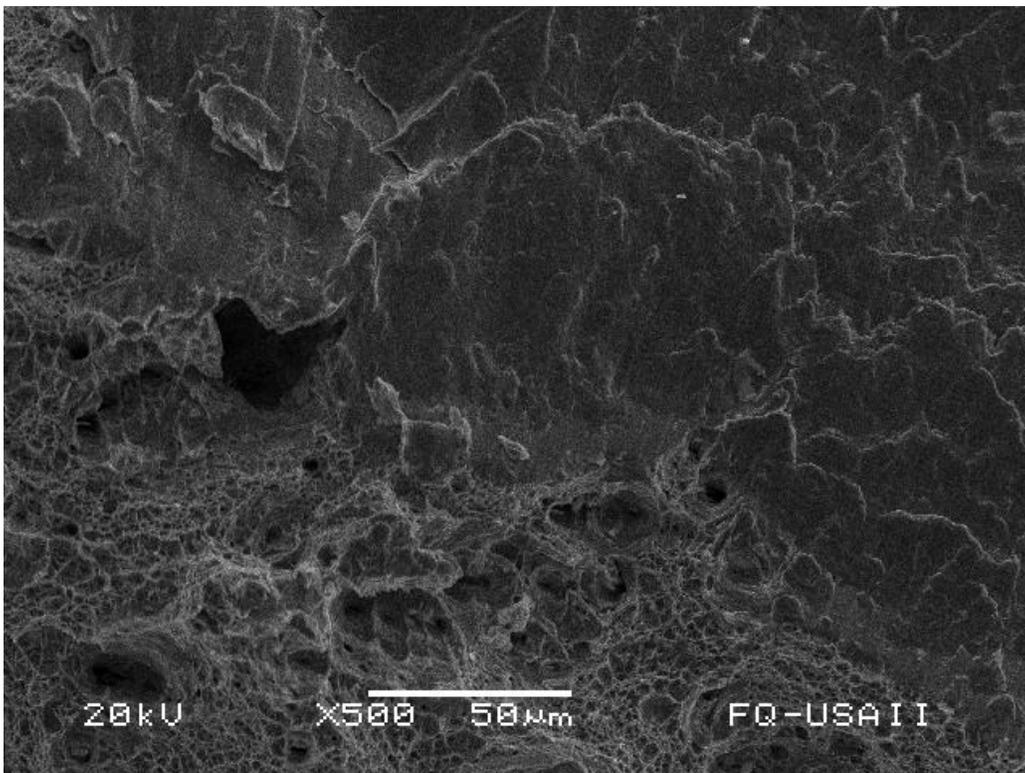


Figura 57. Enfriamiento en mezcla agua – aceite.



Figura 58. Enfriamiento en mezcla agua – aceite con cargado de hidrógeno.

Como se puede observar en las figuras, las fracturas correspondientes a las probetas cargadas muestran mayor plasticidad, los casos donde se percibe de una mejor manera es en las probetas enfriadas con aire y rocío de agua, en las probetas con enfriamiento en mezcla y aceite se alcanza a notar sólo en ciertas zonas, esto repercute en la afirmación de la influencia del mecanismo de fragilización HELP (mecanismo que propone que la presencia de hidrógeno incrementa la movilidad de dislocaciones causando una alta deformación plástica localizada) en las probetas cargadas, de ahí que se tenga un porcentaje de elongación mayor que en las probetas de llegada.

4.5. Dureza.

A continuación se muestran los datos obtenidos de dureza rockwell tipo C para las 4 condiciones de enfriamiento (ver tabla 12).

Tabla 12. Dureza.

Condición De Enfriamiento.	Dureza Rockwell C (HRC).
Mezcla Agua – Aceite	28,0
Agua	30,0
Aceite	30,5
Aire	22,5

4.6. Permeabilidad De Hidrógeno.

Las pruebas de permeación de hidrógeno (ASTM G148) proveen información sobre la difusión de hidrógeno a través de una membrana. De los ensayos se generan curvas de permeación, y a partir de ellas se obtienen factores importantes acerca de la difusión de hidrógeno y el atrapamiento, tales como la difusividad aparente (D_{app}), permeabilidad (J_{ss}), y la solubilidad de hidrógeno en el acero (C_{app}), dicha curva se puede observar en la figura 59. Estos tres coeficientes, flujo de permeabilidad de hidrógeno (J_{ss}), difusividad efectiva (D_{eff}) y concentración aparente (C_{app}) nos pueden indicar cuál de estas condiciones son más propensas a fragilización por hidrógeno, en general, cuando se tienen valores bajos de flujo de hidrógeno y difusividad efectiva, así como también altos valores de concentración aparente, se puede decir que en estas condiciones obtendremos una mayor susceptibilidad del acero a fragilizarse.

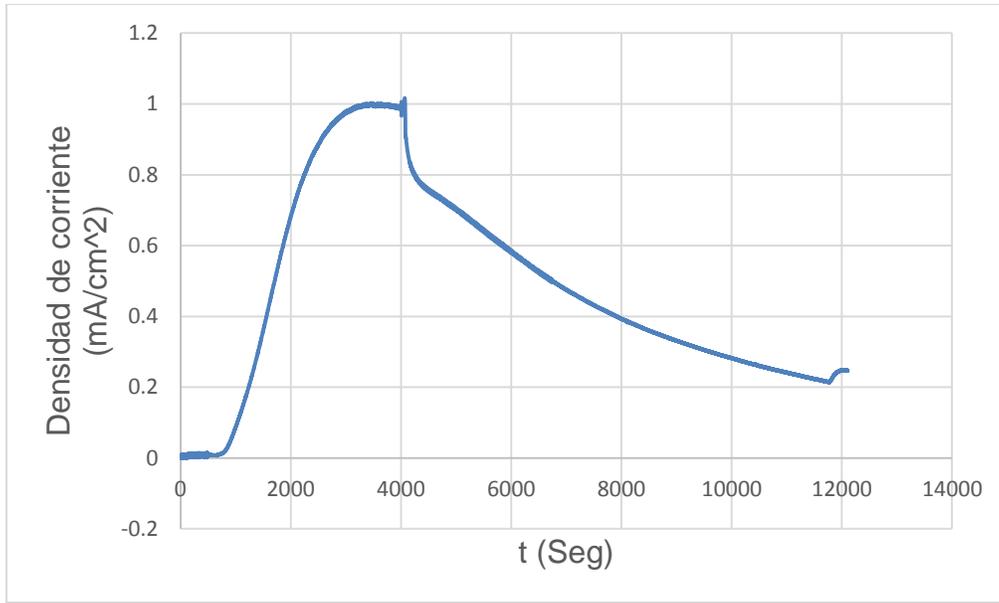


Figura 59. Curva de permeabilidad para la condición de enfriamiento en mezcla agua - aceite (ejemplo).

En el anexo 1 se muestran los gráficos para las demás condiciones de enfriamiento.

En la tabla 13 se muestran los coeficientes encontrados para cada una de las distintas condiciones de enfriamiento:

Tabla 13. Coeficientes de flujo de permeabilidad de hidrógeno (J_{ss}), difusividad efectiva (D_{eff}) y concentración aparente (C_{app}) para cada una de las condiciones de enfriamiento.

Condición.	J_{ss} (mol/cm.s)	D_{eff} (cm ² /s)	C_{app} (ppm)
Aceite	$1,884 \times 10^{-11}$	$2,354 \times 10^{-7}$	10,19
Aire	$1,160 \times 10^{-11}$	$8,274 \times 10^{-7}$	1,786
Mezcla Agua – Aceite	$7,600 \times 10^{-12}$	$8,130 \times 10^{-7}$	1,191
Rocío Con Agua	$4,243 \times 10^{-12}$	$9,269 \times 10^{-7}$	0,583

Se observa que el mayor J_{SS} se obtuvo para la condición de enfriamiento en aire, mientras que los de valores menores fueron rocío con agua y mezcla agua – aceite. Este parámetro es referido a la cantidad de moles de hidrógeno que difunden a través del material. La D_{eff} representa la velocidad de difusión de hidrógeno sobre el área expuesta a la solución de carga, por unidad de tiempo. Se puede apreciar que la condición con una difusividad mayor es la enfriada con rocío de agua. Por otro lado, la condición con una difusividad menor es la condición enfriada en aceite. El parámetro C_{app} representa la cantidad de hidrógeno atrapado. La condición que presentó un mayor atrapamiento de hidrógeno fue la condición enfriada en aceite, mientras que la que tuvo un menor atrapamiento de hidrógeno fue la enfriada con rocío de agua. Para poder realizar un mejor análisis se calcularon los valores de índice de fragilización (%IF) los cuales se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. %IF para cada una de las condiciones de enfriamiento, calculado a partir de los valores de UTS de las probetas cargadas y sin carga de hidrógeno de las pruebas de tensión.

Condición.	%IF.
Aceite	21,245
Aire	04,899
Mezcla Agua – Aceite	-----
Rocío Con Agua	23,488

Este índice se calculó con la siguiente relación:

$$\frac{UTS - UTS_H}{UTS}$$

Donde:

UTS = Resistencia máxima a la tensión sin cargado de hidrógeno.

UTS_H = Resistencia máxima a la tensión con cargado de hidrógeno.

Nota: El valor de mezcla de agua – aceite se desconoce debido al problema planteado anteriormente durante la prueba de tensión.

No se observa una relación clara entre los parámetros de C_{app} y D_{eff} pero el índice de fragilización nos muestra que los materiales con mayor tendencia a fragilizarse serían los enfriados en aceite y con rocío de agua. Esto debido al tipo de microestructura observada; donde estas condiciones generaron microestructuras compuestas por M – B – FA, donde D_{eff} es mucho menor debido a una red cristalina altamente distorsionada al menos en la probeta enfriada en aceite. La condición de enfriamiento donde se presentó la más alta susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno, se obtuvo en la condición de enfriamiento en aceite, con un valor de %IF de 21,245%, y una considerable pérdida de resistencia mecánica. Este resultado es coherente con el alto valor obtenido de C_{app} y bajo J_{ss} en las pruebas de permeabilidad, indicando una mayor capacidad de atrapamiento de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno atrapado en dislocaciones, generalmente son considerados como hidrógeno no-difusible, aunque existe la probabilidad de que el hidrógeno escape de estas trampas, considerando a las dislocaciones como sitios de atrapamiento reversibles, esto incluye también a precipitados semi – coherentes [10]. Los átomos de hidrógeno atrapado en trampas reversibles, es considerado como difusible, y estas tienen una gran influencia en D_{eff} , tal como se ha observado en cada condición de enfriamiento. Hirth sugirió que las trampas reversibles tienen una fuerte influencia en el fenómeno de fragilización por hidrógeno y que los materiales con trampas irreversibles finamente distribuidas son menos susceptibles a fragilización [3]. Por lo descrito anteriormente, se podría deducir que el hidrógeno atrapado en sitios irreversibles (Inclusiones de MnS, precipitados C, N (Nb, Ti)) propician el mecanismo HIC, debido a que estos al tener un tiempo de retención mayor, generan un alto estado de concentración de esfuerzos, propiciando la nucleación y crecimiento de grietas. Por otro lado, el hidrógeno atrapado en sitios reversibles y sitios intersticiales, promueven el movimiento de dislocaciones (AIDE, mecanismo que propone que la plasticidad localizada ocurre cercana a la superficie, en regiones de concentración de

esfuerzos, como grietas. HELP, mecanismo que propone que la presencia de hidrógeno incrementa la movilidad de dislocaciones causando una alta deformación plástica localizada) durante la carga sostenida al momento de realizar los ensayos de tensión, generando una inestabilidad plástica observada en todas las condiciones, donde se obtuvo un incremento en %E. La combinación de estos dos mecanismos de fragilización, promueven un tipo de fractura generado por la coalescencia de huecos y microgrietas sobre una fractura de características dúctiles.

Nota: La norma ASTM G148 representa la permeabilidad con las siglas J_{SS} , aunque en la actualidad muchos autores como L. W. Tsay [18] utilizan las siglas $J_{SS}L$ ya que este valor de flujo esta referenciado a un único espesor. Se utiliza ya que viene implícito y no es necesario estar modificando el valor de L.

CONCLUSIONES.

5. Conclusiones.

- La microestructura está compuesta principalmente por combinaciones de bainita, martensita, ferrita del tipo acicular, carburos y carbonitruros de Ti y Nb. Esto debido al proceso termomecánico y al enfriamiento controlado al que fue sometido.
- La microestructura con mayor porcentaje de martensita fue la que pertenece a la condición de enfriamiento en aceite, aunque se esperaría que fuera la enfriada con rocío de agua la que tuviera una mayor cantidad, no es así debido a que el enfriamiento con rocío de agua fue más lento que el enfriado en recipiente con aceite. Esta probeta también es la condición con mayor diversidad de fases en la estructura.
- La condición de enfriamiento en aire presenta un mayor porcentaje de ferrita en su estructura.
- Sulfuros de manganeso son las inclusiones en un gran porcentaje encontradas en las microestructuras de las distintas condiciones de enfriamiento, mostrando que la probeta enfriada con rocío de agua muestra una mayor cantidad de ellas.
- El incremento en la presión de hidrógeno en los ensayos de tensión tiende a reducir las propiedades mecánicas, incrementa la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno y propicia la acumulación de hidrógeno en sitios de atrapamiento, generando un aumento en la plasticidad del material, lo cual se ve reflejado en los valores de %E. Siendo las probetas de aceite y rocío con agua donde se aprecia mejor este cambio de plasticidad.

- En su condición de llegada las probetas enfriadas en aceite y rocío de agua son las más duras. Siendo la condición enfriada en aceite la que presenta una dureza mayor debido a que el enfriamiento fue más rápido, alcanzando así una mayor formación de martensita en su microestructura.
- Las condiciones más susceptibles fueron las de enfriamiento en aceite y con rocío de agua esto se puede ver en los valores de índice de fragilización, la condición menos susceptible al efecto del hidrógeno se obtuvo en la condición enfriada con aire.
- La condición con mayor concentración de hidrógeno es la enfriada en aceite, esto se debe principalmente a que la prueba se realizó durante un tiempo muy prolongado, el flujo de hidrógeno no es muy distinto a los de las demás condiciones. La difusión en todas las condiciones es muy similar esto debido a que la microestructura no es muy diferente en las cuatro condiciones.
- Este acero microaleado experimental puede ser comparado con los aceros X65, X70 y X80 de la API (American Petroleum Institute por sus siglas en inglés) debido a su composición química, utilizados en la fabricación de tubería, pero principalmente a la aleación X80 debido a su UTS (Ultimate Tensile Strength por sus siglas en inglés) [17].

BIBLIOGRAFÍA.

Bibliografía.

[1] Barteri, M., Mancía, F., Tamba, A., Montagna, G. 1997, "CorrosionSci"; 27; 1239.

[2] Devanathan M.A.V., Stachurski S., Proc. Roy. Soc. A 270, 90, 1962 Fatigue and Fracture (1996). Volume 19. ASM Handbook.

[3] H. J. Cialone, J. H. Holbrook, Sensitivity of Steels to Degradation in Gaseous Hydrogen. Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control, Los Angeles, CA, 1985, pp. 134-152.

[4] Raymond L., 1972. Ed., Hydrogen Embrittlement Testing, STP 543, American Society for Testing and Materials.

[5] Kim Wan Keun. et. al (2008). Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. Corrosion Science.

[6] M.E. Fine and Y.-W. Chung, Fatigue Failure in Metals, Fatigue and Fracture, Volume 19, ASM Handbook, ASM International, 1996, p 63–72.

[7] Aceros HSLA - UANL

http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020150049/1020150049_02.pdf

Fecha de consulta 15 mayo 2018.

[8] ASM Metal Handbook, "Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys", V. 01. 655.

[9] Pelorosso, P. O. Metalografía y ensayo de Metales. Cesarini Hnos.

[10] C. Sanmarchi, B. P. Somerday, K. Nibur K, D.G. Stalheim, T. Boggeess, S. Jansto. "Fracture And Fatigue Of Comercial Grade API Pipeline In Gaseous

Hydrogen In: Proceedings Of The ASME 2010”, Pressure Vessels and Piping Conference, Bellevue, WA, pp. 1-10.

[11] Cottis R. A. (2010). Hydrogen Embrittlement, Corrosion and Protection Centre, School of Materials, University of Manchester, Manchester M60 1QD, UK _ 2010 Elsevier B.V.

[12] Imbihl, R.; Behm, R. J.; Christmann, K.; Ertl, G.; Matsushima, T. Surf. (1982), 117, 257.

[13] Anthony C. Fisher Cripps. Nanoidentation (Mechanical Engineering Series), ISBN 0-387-22045-3. Springer, Newyork, 2004.

[14] Oriani, R. A., Hirth, J. P. (1984). Smialowski, M., Eds.; Noyes Publications: Park Ridge, New Jersey, 641–685.

[15] Pickering F.B. (1978). Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science Publishers; Barking, U.K.

[16] Lunarska E. (1984). Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys; Oriani R. A., Hirth J. P., Smialowski M., Eds.; Noyes Publications: Park Ridge, New Jersey, 321–352.

[17] American Petroleum Institute (2004). Specifications for Line Pipe. 43° Ed. 46 – 47.

[18] L. W. Tsay, M.Y. Chi, Y. F. Wu, J. K. Wu, D. Y. Lin (2005). Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra – high strength steels. Materials science and Engineering department, I-Shou University. 2 Pei- Ning Road.

ANEXOS.

Anexos.

Curvas de permeabilidad.

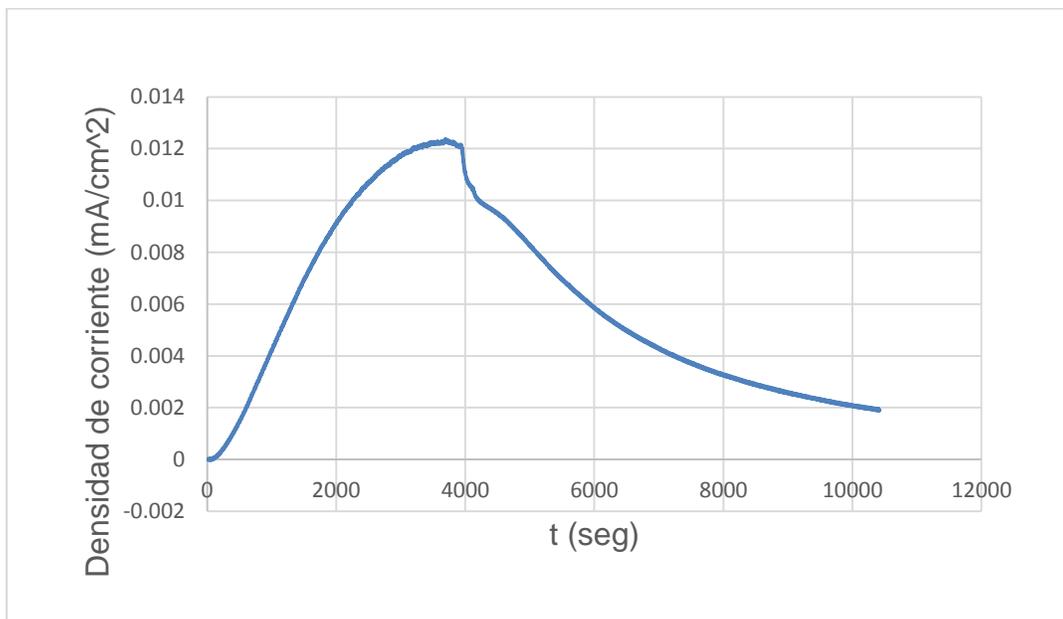


Figura 60. Curva de permeabilidad para la condición de enfriamiento en aire.

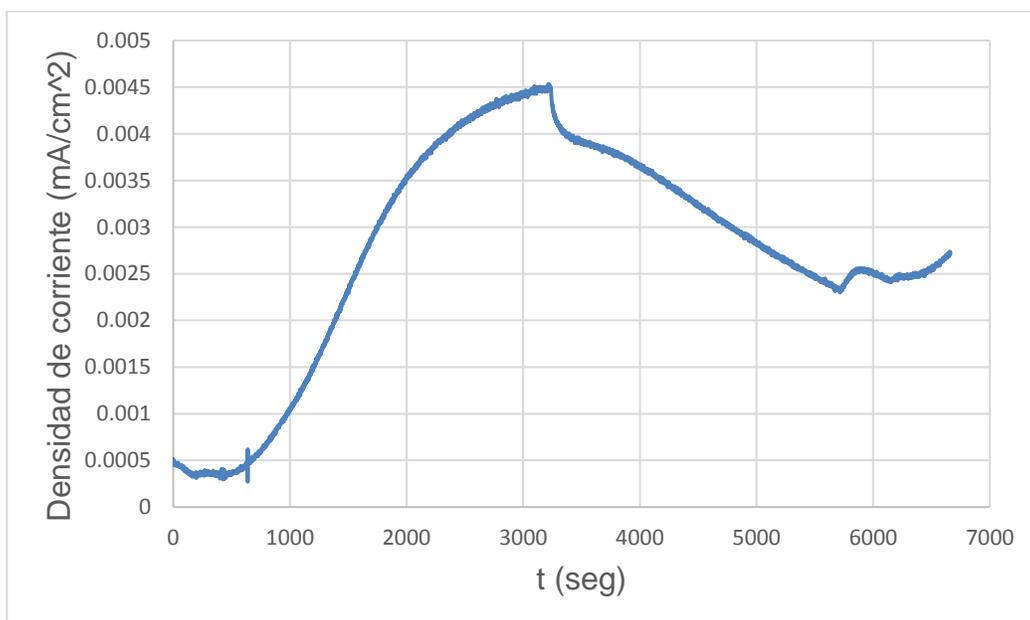


Figura 61. Curva de permeabilidad para la condición de enfriamiento con rocío de agua.

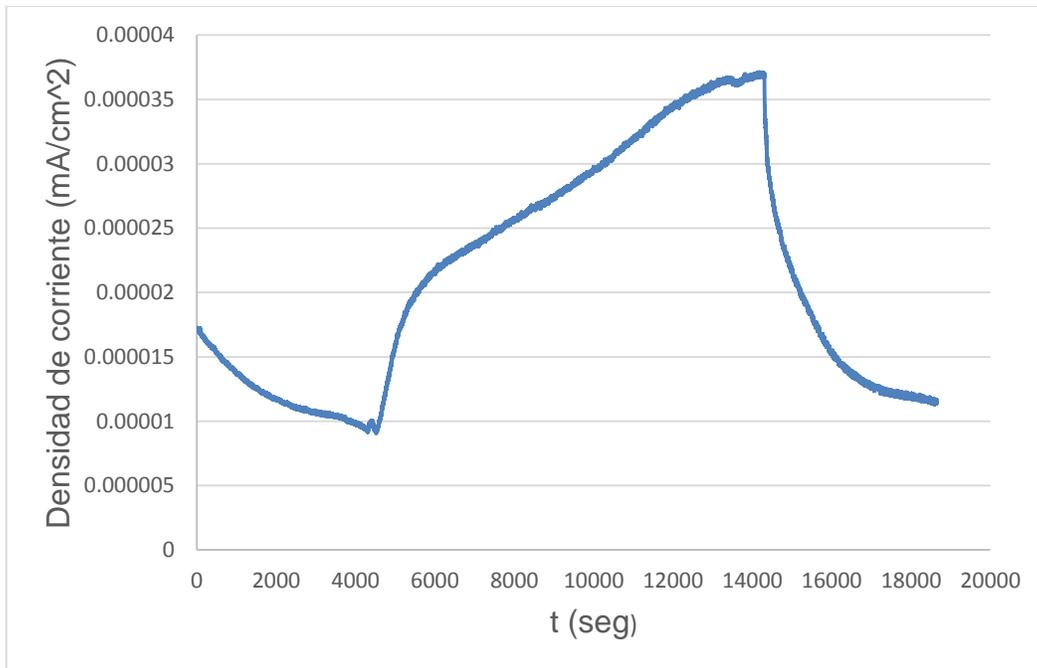


Figura 62. Curva de permeabilidad para la condición de enfriamiento en aceite.