

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Efecto del H₂ en propiedades mecánicas y
fractomecánicas del acero grado API 5L X65
para ductos (*)**

por Santiago Ernesto Fernández

Director del Trabajo

**Dr. Sebastián Cravero
Dr. Mariano Kappes**

(*) Trabajo de Seminario - Ingeniería en Materiales

República Argentina

2023

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue investigar la fragilización por hidrógeno gaseoso del acero API 5L X65 utilizando diferentes técnicas experimentales. Todas las probetas se obtuvieron de un mismo tubo sin costura. Se estudió el material bajo diversos estados metalúrgicos: como recibido de planta, deformado plásticamente en frío y templado en agua (sin revenido). Se realizó una caracterización básica del material en los diversos estados metalúrgicos que incluye: análisis químico, ensayo metalográfico, ensayo de dureza, ensayo de Charpy-V y ensayo de tracción.

Para estudiar el efecto de fragilización por hidrógeno, el material fue analizado mediante ensayos de crack tip opening displacement (CTOD) a carga máxima en aire y post exposición a hidrógeno gaseoso en una autoclave. Para realizar este ensayo se puso a punto un procedimiento partiendo de la norma BS 7448. El parámetro calculado en el ensayo fue el CTOD a carga máxima ($CTOD_m$), medida de la fractoténacidad del material. Algunas probetas de ensayo CTOD fueron recubiertas con Pd adicionalmente, para favorecer el ingreso de hidrógeno durante exposición en autoclave. Se realizaron ensayos antes y luego de exposición en una autoclave a 170 bar de hidrógeno por 30 días, tiempo que se estima suficiente para alcanzar una concentración de hidrógeno disuelto en el material en equilibrio con la presión externa de hidrógeno.

A partir del ensayo de CTOD a carga máxima se evidenció el efecto de las diferentes condiciones metalúrgicas: el material base posee aproximadamente el doble de fractoténacidad respecto de las condiciones deformada y templada. Cuando se compararon los resultados de ensayos sin exposición y con exposición previa, la distinción no fue clara. La comparación del material ensayado sin exposición con el material expuesto previamente no hubo una distinción muy clara. En el caso del material deformado en frío con exposición y paladeado se puede ver una pequeña diferencia (menor fractoténacidad) en los resultados que podrían del que no poseía recubrimiento. Se discutió la validez del resultado.

Palabras claves: Fragilización por hidrógeno, autoclave, estado metalúrgico, ensayo post exposición, tubo sin costura, crack tip opening displacement, transición energética, coeficiente de difusión efectivo.

Abstract

The objective of this study was to investigate hydrogen embrittlement of API 5L X65 steel using different experimental techniques. All specimens were obtained from the same seamless tube. The material was studied in various metallurgical conditions: as-received from the plant, cold strained, and water-quenched (without tempering). Basic characterization of the material in the different metallurgical conditions was performed, including chemical analysis, metallographic examination, hardness testing, Charpy-V impact testing, and tensile testing.

To study the hydrogen embrittlement effect, the material was analyzed using crack tip opening displacement (CTOD) tests at maximum load in air and after exposure to hydrogen gas in an autoclave. A procedure was developed based on the BS 7448 standard for conducting this test. The parameter calculated in the test was the CTOD at maximum load ($CTOD_m$), which is a measure of the material's fracture toughness. Some CTOD test specimens were additionally coated with Pd to facilitate hydrogen entrance during autoclave exposure. Tests were conducted before and after exposure in an autoclave at 170 bar hydrogen pressure for 30 days, period estimated to be enough to reach equilibrium of the dissolved hydrogen concentration in the material.

From the CTOD test at maximum load, the effect of different metallurgical conditions was evident: the base material exhibited approximately twice the fracture toughness compared to the deformed and water-quenched conditions. When comparing the results of tests without and with previous exposure, the distinction was not clear. There was no clear distinction between the unexposed and previously exposed materials. In the case of the deformed and exposed material with Pd coating, a small difference (lower fracture toughness) in the results compared to the uncoated material was observed. The validity of the result was discussed.

Keywords: Hydrogen embrittlement, autoclave, metallurgical condition, post-exposure testing, seamless tube, crack tip opening displacement, energy transition, effective diffusion coefficient.

Antes de comenzar con el trabajo, quisiera aprovechar este espacio para agradecer a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este proyecto.

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores, Sebastián Cravero y Mariano A. Kappes, por su invaluable orientación, paciencia y apoyo a lo largo de este proyecto. Su experiencia, conocimiento y dedicación han sido una fuente constante de inspiración para mí. Agradezco sinceramente el tiempo que me han brindado, los nuevos desafíos que me han propuesto y su constante motivación. Sin su guía, este logro no habría sido posible.

También quiero agradecer a Aníbal Rodríguez, cuya participación desempeñó un papel central en este trabajo como facilitador y mentor. Aprecio enormemente su tiempo, consejos y paciencia.

A Tenaris y a su personal, en particular a Martín Valdez, les agradezco sinceramente su confianza en mí y por proporcionarme un entorno propicio para aprender y crecer. Me siento honrado de haber formado parte de su equipo y de haber contribuido a sus metas. A Ariel Sesa, quien brindó un apoyo invaluable durante este tiempo con su gran capacidad técnica y disposición para ayudar. A Amadeo Nobile, Franco Aranda y Petronel Schoeman, quienes fueron un apoyo fundamental en mis actividades y siempre estuvieron ahí para mí. Y al resto del grupo por su calidez humana y el buen ambiente que han creado.

No puedo dejar de agradecer al Instituto Sabato, la Universidad Nacional de San Martín y a la CNEA. Agradezco profundamente la excelente educación que me brindaron y la oportunidad de tener una beca para continuar con mis estudios sin esa carga.

Quisiera agradecer también al ITBA por abrir sus puertas para la realización del proyecto.

A mis compañeros, con quienes compartimos cuatro años de risas, pandemia y muchos finales. Cada uno de ustedes tiene un lugar especial en mi corazón. Gracias por su aprecio.

A mis padres, por estar siempre allí para mí sin importar qué y guiarme más allá de cualquier proyecto. A mi abuela y mi hermano, por su constante apoyo. Ustedes son mi motivación.

A mis amigos, quienes me han acompañado durante todo este proceso, han aguantado cualquier tormenta y me han brindado su apoyo incondicional. Gracias por su paciencia y comprensión.

Y a todas las personas que han formado parte de este camino. Muchas gracias.

Atentamente, Santiago.

Índice

1. Introducción.....	7
1.1. Motivación.....	7
1.2. Objetivos.....	7
1.3. Marco teórico.....	7
1.3.1. Ingreso de H ₂ en el material.....	9
1.3.2. Fragilización por H ₂ en aceros.....	10
1.3.3. Efecto del hidrógeno en la fractoténacidad.....	11
1.3.4. CTOD.....	11
1.3.5. Recubrimiento con Pd.....	12
2. Método experimental.....	13
2.1. Material ensayado.....	14
2.1.1. Obtención del material templado y deformado en frío.....	14
2.1.2. Esquema de corte.....	16
2.2. Ensayos realizados.....	21
2.2.1. Matriz de ensayos.....	21
2.2.2. Caracterización básica del material.....	21
2.2.3. Ensayo de CTOD a carga máxima.....	26
Ensayo de tracción post exposición.....	Error! Bookmark not defined.
3. Resultados.....	34
3.1. Caracterización básica del material.....	34
3.1.1. Ensayo metalográfico.....	34
3.1.2. Ensayo de dureza Vickers.....	37
3.1.3. Ensayo de Charpy.....	38
3.1.4. Ensayo de tracción.....	40
3.2. Ensayo CTOD a carga máxima.....	41
3.2.1. Ensayo sin exposición.....	41
3.2.2. Ensayo con exposición en autoclave.....	45
4. Discusión de resultados.....	46
5. Conclusiones.....	47
6. Trabajos a futuro.....	47
7. Bibliografía.....	49
8. Anexos.....	51
8.1. Anexo A: Dimensiones del manifold y de las autoclaves.....	51
8.2. Anexo B: Procedimiento para la generación de vacío en las autoclaves.....	52

8.3.	Anexo C: Planos de las probetas mecanizadas	55
8.4.	Anexo D: Imágenes del ensayo metalográfico.....	58
8.4.1.	Microscopia óptica.....	58
8.4.2.	Microscopía de barrido electrónico.....	65

1. Introducción

1.1. Motivación

Existe un interés nacional en potenciar al hidrógeno como vector energético. Una economía basada en el hidrógeno, alcanzada gracias a un futuro descenso en el costo de generación de energía renovable se basa en que periódicamente se utilice el exceso de energía renovable para producir hidrógeno por medio de electrolizadores. Otras alternativas para la producción de hidrógeno son a partir del reformado de hidrocarburos o gasificación de biomasa entre otros. El hidrógeno puede luego ser utilizado en diversas vías, tales como en celdas combustibles durante periodos de baja generación de energía renovable, como insumo de industrias químicas o siderúrgica o como combustible para el transporte. Bajo este escenario, será necesario contar con una infraestructura apta para el transporte de hidrógeno gaseoso.

Los ductos son una opción económica para optimizar el transporte de fluidos (petróleo y sus derivados, gas natural, entre otros) a largas distancias. Son diseñados de manera tal que el espesor del ducto sea suficiente para impedir la fluencia del acero debido a las tensiones circunferenciales generadas por la presión interna del fluido. Sin embargo, ya sea por reacciones con el suelo o con el fluido transportado por el ducto, pueden ocurrir procesos de degradación, incluyendo corrosión, corrosión fatiga, daño por hidrógeno y corrosión bajo tensiones. En el caso del transporte de H_2 el potencial de degradación es directo: En la actualidad, existen una cantidad reducida de hidrogenoductos y la experiencia en su operación es limitada. Para ampliar el conocimiento en la temática, existen diversos programas internacionales para determinar si los ductos construidos para otro servicio (tales como gasoductos y oleoductos) pueden ser convertidos para el transporte de hidrógeno y definir requerimientos de nuevas instalaciones.

Además de los procesos de daño ocasionados por contacto con el suelo, el hidrógeno gaseoso tiene la capacidad de absorberse y difundir en el acero, posibilitando la fragilización por hidrógeno en componentes de microestructura susceptible bajo tensiones de tracción. En este trabajo se aplicaron algunas de las metodologías para la evaluación de la fractoténacidad en material linepipe para evaluar su susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Se entiende por fractoténacidad a la capacidad del material de resistir el avance de fisuras. El hidrógeno disuelto disminuye la fractoténacidad del acero, facilitando la propagación de fisuras, siendo este fenómeno uno de los principales problemas a resolver para garantizar el transporte seguro y eficiente de hidrógeno o mezclas de este con otros gases en ductos nuevos o convertidos.

1.2. Objetivos

- Investigar la fragilización por hidrógeno gaseoso del acero API 5L X65 utilizando diferentes técnicas experimentales.

1.3. Marco teórico

Según Ovejero [1], el daño por hidrógeno se refiere a la degradación de las propiedades mecánicas del acero, y se manifiesta en diversas formas o mecanismos: formación de fisuras conteniendo hidrógeno gaseoso (fisuración inducida por hidrógeno), decarburación del acero por formación de metano (ataque por hidrógeno) y fragilización por hidrógeno (nucleación y crecimiento de fisuras por tensiones residuales o aplicadas). Los tres mecanismos requieren absorción de hidrógeno desde el medio, el cual puede ingresar por reacciones catódicas en fase acuosa o por disociación del hidrógeno gaseoso. Para ductos instalados en suelos o instalaciones offshore, la temperatura del acero (la cual es relativamente baja) y los niveles de

hidrógeno disuelto en el mismo son tales que la fragilización por hidrógeno es el mecanismo preponderante.

En presencia de hidrógeno gaseoso, la fragilización se manifiesta como un descenso en fractoténacidad, descenso en ductilidad, aumento en velocidad de propagación de fisuras por fatiga y posible fisuración subcrítica (a cargas o desplazamiento constante) [1]. El código que rige internacionalmente la construcción de hidrogenoductos [2] requiere que los aceros a ser utilizados sean calificados mediante un ensayo de fisuración subcrítica [3], debiendo ser la fractoténacidad para el arresto de fisuras superior a $50 \text{ ksi.in}^{1/2}$ ($55 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Usualmente, se utilizan para este ensayo probetas denominadas WOL (Wedge Opening Loaded) las cuales son prefisuradas por fatiga solicitadas mecánicamente mediante un bulón que aplica una apertura en boca de fisura constante. La aplicación de este ensayo en atmósfera de hidrógeno gaseoso se realiza según instrucciones en el artículo KD 10 del código ASME BPVC. VIII.3 (2019) [4]. Este artículo requiere que la sollicitación mecánica de la probeta ensayada bajo la variante de desplazamiento constante sea realizada dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada (bajo contenido de oxígeno, $< 1 \text{ ppm}$), debiendo ser luego transferida a una autoclave que se presuriza con hidrógeno gaseoso a la presión de diseño del componente. Este requerimiento tiene como objetivo minimizar la oxidación en la punta de la fisura previamente generada por fatiga, la cual podría inhibir el ingreso de hidrógeno durante la exposición en la autoclave [5]. Por otro lado, hay autores como Nibur et al. [6] que indican que este ensayo no es el adecuado para estimar fractoténacidad en aceros de tensión de fluencia inferior a 600 MPa (87 ksi), ya que no se espera propagación de fisuras en este ambiente. La interpretación de resultados de este ensayo realizado en aceros como el API 5L X65 (450 MPa de tensión de fluencia), en la actualidad, está sujeta a ambigüedades. Si luego del ensayo no se detecta propagación de fisuras, no está claro si es debido a la alta resistencia del material frente al hidrógeno o por alguna reducción de la criticidad del ensayo, e.g. por contaminación del medio con oxígeno de la atmósfera. En este trabajo se realizaron ensayos bajo diversas condiciones con el objetivo de clarificar este punto.

Para la realización de este trabajo, se cuenta con instalaciones experimentales en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA) donde existen autoclaves con sistema de vacío y presurización que permiten alcanzar la pureza de hidrógeno requerida por el ensayo, aunque no se cuenta con la caja de guantes requerida por la metodología de ASME B31.12 [2]. Por lo tanto, no se puede garantizar que se impida la oxidación prematura de la punta de la fisura durante la sollicitación mecánica de las probetas WOL. Se realizaron ensayos CTOD (Crack Tip Opening Displacement) a carga máxima en aire y **post exposición en H₂** en autoclave. Estos ensayos posibilitaron analizar si existe alguna diferencia en el comportamiento del material, lo cual permitió inferir sobre el ingreso o no de hidrógeno en la autoclave, a partir del efecto en fractoténacidad. Asimismo, estos ensayos permitieron explorar alternativas de caracterización y evaluar el efecto del hidrógeno en la fragilización de aceros.

Se realizaron también ensayos WOL, aunque por razones de tiempo de exposición requerida en la autoclave no es posible presentar los resultados en este trabajo. Sin embargo, se detalla la matriz experimental y el detalle de obtención de las probetas para la ejecución de estos ensayos.

Se estudiaron diversas condiciones metalúrgicas, que simulan posibles estados del material durante operación en servicio:

- En estado recibido: Corresponde a la condición original del material, tal como salió del proceso productivo.
- Temple: Este tratamiento aumenta la dureza y puede promover la propagación de fisuras por fragilización por hidrógeno (FPH). Puede representar puntos duros en tubos [5][7], luego de procesos como soldadura de unión o reparación.
- Deformación plástica en frío: Aumenta la dureza del material por endurecimiento por deformación, puede representar a un material que se curva en frío durante su instalación [7] en procesos como reeling [8].

La caja de guantes requerida por el código ASME B31.12 es un dispositivo costoso que no siempre se encuentra disponible, por lo que resulta de interés estudiar alternativas. Para maximizar el ingreso del hidrógeno a la matriz metálica, en este trabajo se optó por realizar un recubrimiento con paladio en algunas probetas. De acuerdo con antecedentes de bibliografía [9] el revestimiento de paladio favorece la cinética de ingreso de hidrógeno, permitiendo alcanzar rápidamente en el material concentraciones de hidrógeno cercanas al equilibrio.

1.3.1. Ingreso de H₂ en el material

El hidrógeno en forma gaseosa ingresa en el acero por medio de la superficie teniendo una reacción de disociación, adsorción (quimisorción disociativa) y luego de absorción. Una vez transcurrido el pasaje del estado adsorbido a absorbido, el hidrógeno atómico difunde en el metal [1].

Las variables para considerar en este fenómeno son:

- El óxido formado en la superficie.
- La temperatura.
- La presión de H₂.
- La estructura cristalina del acero (ferrítico, austenítico, dúplex).

La concentración de hidrógeno (C_H) en equilibrio en el material está dada por la ley de Sieverts [10]:

$$C_H = K\sqrt{p_{H_2}} \quad (1)$$

Es decir, proporcional a la raíz cuadrada de la presión del gas (p_{H₂}) donde K es una constante que depende de la temperatura y la estructura cristalina del acero. Los óxidos generalmente actúan retardando el ingreso de hidrógeno [11].

El hidrógeno en el acero permanece en el material en:

- Sitios de red intersticiales.
- Trampas.
- Formando una segunda fase (hidrógeno gaseoso, en fisuración inducida por hidrógeno, o metano en ataque por hidrógeno).

Las trampas suelen ser defectos microestructurales dónde se puede alojar el hidrógeno como bordes de grano, interfaces, entre precipitados e inclusiones, dislocaciones, entre otros. Éstos aumentan la solubilidad aparente del hidrógeno.

El fenómeno de difusión del hidrógeno en sitios intersticiales del acero está regido por la primera ley de Fick [1]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

Donde D es el coeficiente de difusión del hidrógeno en el acero, $\frac{\partial C}{\partial x}$ el gradiente de concentración en H disuelto y J representa el flujo de este en el material. En la ecuación (3) D_0 es un término preexponencial, Q es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Las ecuaciones anteriores no contemplan el caso de atrapamiento por hidrógeno. Para compensar este problema, se tomó un valor efectivo del mismo (medido, tomado de literatura), el cual considera la presencia de defectos y atrapamiento de hidrógeno en el material y permite compensar parcialmente el efecto de atrapamiento de hidrógeno en la difusión de hidrógeno [1].

Para poder estimar el tiempo requerido para el ingreso (saturación) y egreso del hidrógeno en el material, se utiliza la siguiente solución de la segunda ley de Fick simplificada. Conocer el tiempo de saturación y egreso de hidrógeno es importante a la hora de planificar y llevar a cabo los ensayos:

$$C\{x; t\} = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \right) \quad (4)$$

Para simplificar el problema, se supone que a la probeta prismática ingresa hidrógeno por las caras paralelas que posean la menor distancia entre sí. Bajo esas condiciones:

- x: Distancia a la superficie.
- D: Coeficiente de difusión efectivo del hidrógeno en el acero.
- t: Tiempo transcurrido.
- C_0 : La concentración del hidrógeno en la superficie del acero, se supone que alcanza el equilibrio con la atmósfera instantáneamente, es decir, $C_0 = C_H$, con C_H dado por la ecuación 1.

1.3.2. Fragilización por H₂ en aceros

Como se mencionó previamente, la FPH produce la degradación de las propiedades mecánicas del material, principalmente la ductilidad y la tenacidad [1].

Las condiciones en las cuales se produce FPH son las que se detallan a continuación:

- Se requiere una concentración crítica de hidrógeno en el material.
- Se requiere tensión de tracción (aplicadas o residuales).
- El material debe poseer una microestructura susceptible.

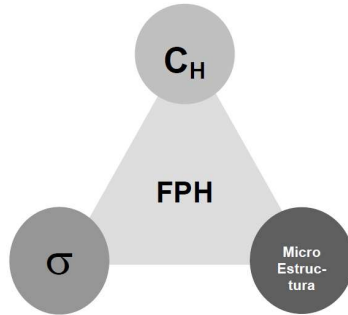


Fig. 1: Esquema de las variables de las que depende la fragilización por hidrógeno [1].

En todo caso, la fragilización puede revertirse aplicando soluciones sobre alguna de las bases de este hipotético trípode sobre el que se genera este fenómeno [1], por ejemplo:

- Descenso de la concentración de hidrógeno: El degasado puede realizarse por exposición a una atmósfera con muy baja presión parcial del H_2 , lo cual permite que por difusión se produzca un egreso de hidrógeno. Este método permite controlar el fenómeno cuando el ingreso de hidrógeno se produce durante alguna etapa de fabricación de un componente (elaboración del acero, soldadura, aplicación de revestimientos) aunque no es una opción cuando ingresa durante servicio.
- Cambio microestructural: Se refiere a alteraciones en microestructura y disminución de dureza que permitan obtener mayor resistencia al proceso de daño.
- Reducción de tensiones de operación y/o tratamiento térmico o mecánico para reducir las tensiones residuales.

1.3.3. Efecto del hidrógeno en la fractoténacidad

La fractoténacidad se entiende como la resistencia de un material a la propagación de una fisura sometida a cargas monotónicas. Existen diversos parámetros que caracterizan esta resistencia. Entre ellos el K_{Ic} (factor de intensidad de tensiones crítico), el $CTOD_C$, integral J, etc [12].

Todos estos parámetros se obtienen experimentalmente y pueden ser afectados por el medio. En el caso de la FPH se produce un descenso que puede ser más o menos significativo en función de la susceptibilidad del material y de la concentración del hidrógeno.

Particularmente en este trabajo se evaluó la fractoténacidad del material utilizando el parámetro $CTOD$.

1.3.4. $CTOD$

El $CTOD$ (Crack Tip Opening Displacement) es un parámetro utilizado en la mecánica de fractura elasto-plástica y su fundamentación teórica se detalla en la literatura (Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications de T. L. Anderson, Capítulo 2.). Esta sección se limita a la definición conceptual del mismo.

El $CTOD$ es una medida del enrocamiento producido por deformación plástica en la punta de una fisura. La fisura cerrada que inicialmente se encuentra contenida en un plano sufre en punta de fisura una deformación perpendicularmente a su plano. Existe un valor crítico del mismo, $CTOD_C$, para el cual se inicia la propagación de la fisura. Este valor se puede utilizar como una cuantificación de la fractoténacidad del material [12].

La Fig. 2 esquematiza la definición de CTOD:

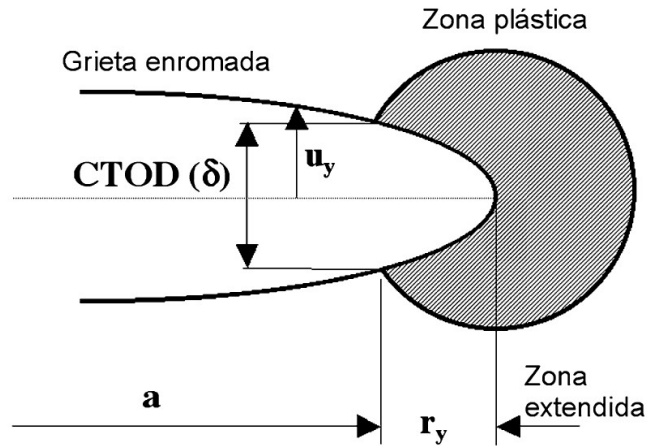


Fig. 2: Enromamiento de la punta de fisura y CTOD [13].

El método de ensayo utilizado para evaluar el CTOD en este trabajo es el descrito por la norma BS 7448 Part 1 1991 [14]. Particularmente, el CTOD es evaluado a carga máxima ($CTOD_m$).

1.3.5. Recubrimiento con Pd

Existen antecedentes que indican que, con un recubrimiento de Pd, se alcanza rápidamente el equilibrio entre la concentración de hidrógeno en el acero y la presión parcial de hidrógeno [11]. En este trabajo se depositó paladio electrolíticamente, a partir de una solución de cationes paladio, siguiendo el método descrito en la literatura [15].

2. Método experimental

El principal objetivo de este trabajo es analizar los efectos de la fragilización por hidrógeno mediante ensayos fractomecánicos. Con tal fin se elaboró una matriz de ensayos (Ver sección *Matriz de ensayos*) que contiene a un material comúnmente utilizado para tubos de transporte de fluidos. El material se lo evaluó en la condición como recibido, deformado en frío y templado sin un revenido.

El material bajo las distintas condiciones metalúrgicas se caracterizó mediante ensayos de tracción, de dureza, de Charpy, metalográfico y de fractotenacidad (CTOD, con probetas compactas). Adicionalmente, se realizaron ensayos CTOD luego de exposición en atmósfera de hidrógeno gaseoso. Estos ensayos buscan caracterizar el deterioro en ductilidad y fractotenacidad por el ingreso de hidrógeno al acero.

Las exposiciones a hidrógeno gaseoso se realizaron en una facilidad disponible en ITBA, donde se disponía de:

- Dos autoclaves de aproximadamente 3,06 L de capacidad cada uno y con una presión de diseño superior a la utilizada en el ensayo (aproximadamente 200 bar).
- Un tubo con hidrógeno con pureza superior al 99,999%.
- Un cuadro de válvulas y bombas de vacío que permiten inertizar y presurizar las autoclaves.
- 2 placas de vidrio sobre las que se apoyaron las probetas.

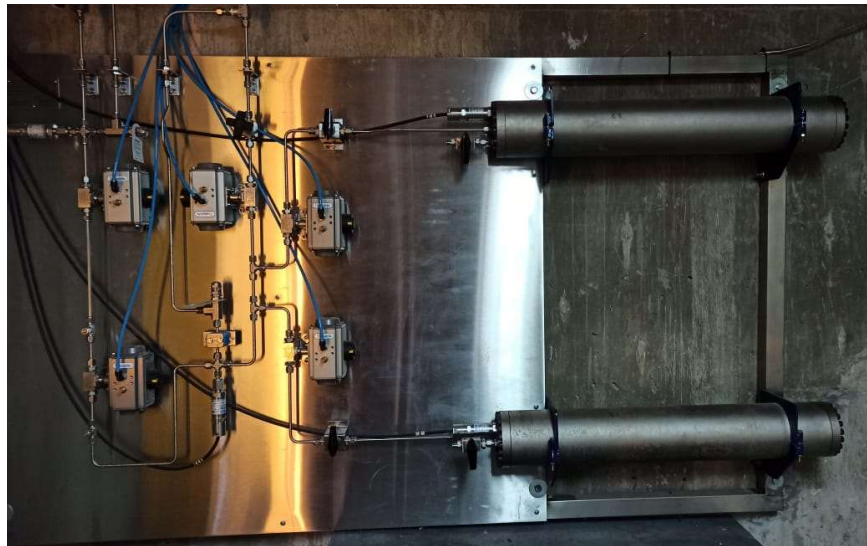


Fig. 3: Manifold del equipo con las autoclaves.

Las dimensiones generales del manifold y de las autoclaves se encuentran en el Anexo A.

El procedimiento para la generación de vacío está descrito en el Anexo B.

2.1. Material ensayado

Se estudió un tubo sin costura de acero grado API 5L X65 con las siguientes dimensiones nominales:

- 219,5 mm de diámetro exterior.
- 24 mm de espesor.
- 500 mm de longitud.

El material utilizado cumple con los límites en cuanto a composición química según lo indicado en la norma API 5L [16].

2.1.1. Obtención del material templado y deformado en frío

Para el temple se utilizó un horno mufla marca LINDBERG mod. 11 - RO – 15301222AS ubicado en las instalaciones de Investigación y Desarrollo de Tenaris-Siderca.

En el caso de la deformación en frío se utilizó una máquina de tracción servohidráulica MTS de 100 ubicado en las instalaciones de Investigación y Desarrollo de Tenaris-Siderca.

Se obtuvieron las probetas del tubo en las 2 condiciones por fuera de la de recepción según los siguientes procedimientos:

Deformación en frío:

1. Primero se cortó una teja de tubo para obtener la geometría de una probeta de segmento tubular (Ver Fig. 4).
2. Se la llevó a una máquina de tracción servohidráulica (Ver Fig. 5) y se traccionó la probeta hasta un 6% de deformación en alargamiento ya que se estimó como valor cercano al límite de deformación uniforme.
3. Luego se mecanizaron las probetas en las zonas donde el material se deformó uniformemente (Ver Fig. 6).

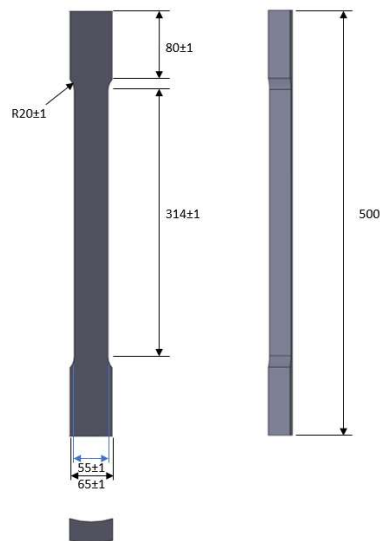


Fig. 4: Dimensiones de una probeta de segmento tubular.



Fig. 5: Probeta de segmento tubular en el proceso de deformación en frío.

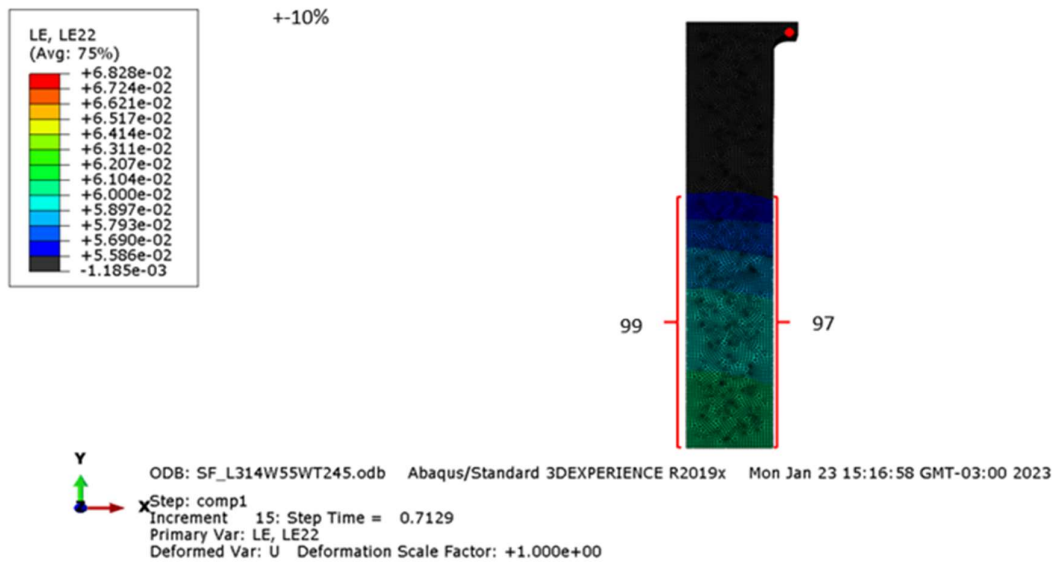


Fig. 6: Esquema que indica la zona que está uniformemente deformada en la probeta de sección tubular.

En la Fig. 6 se puede observar medio perfil de la zona calibrada de una probeta de segmento tubular de la cual se puede ver que la zona de deformación uniforme (zona de donde se extrajeron las probetas) será de 200 mm en total. Se admitió un 10% en la desviación de los valores.

Temple:

1. Se cortó una teja del tubo y se la llevó al horno mufla para llevar a cabo la austenización del material por media hora a 1000°C.
2. Luego se llevó el segmento a una cuba con agua a la cual se le generó agitación mecánica para obtener una mayor severidad de temple.
3. A partir de este segmento se mecanizaron las probetas para posteriores análisis.

2.1.2. Esquema de corte

El tubo se dividió en 7 tejas como se muestra en la Fig. 7:

- Se mecanizaron 4 probetas de segmento tubular a partir de las tejas G1, G2, G3 y G4.
- La teja G5 se la subdividió posteriormente en 3 segmentos.
- La teja G6 se la subdividió posteriormente en 2 segmentos.
- La teja G7 se la subdividió posteriormente en 4 segmentos.

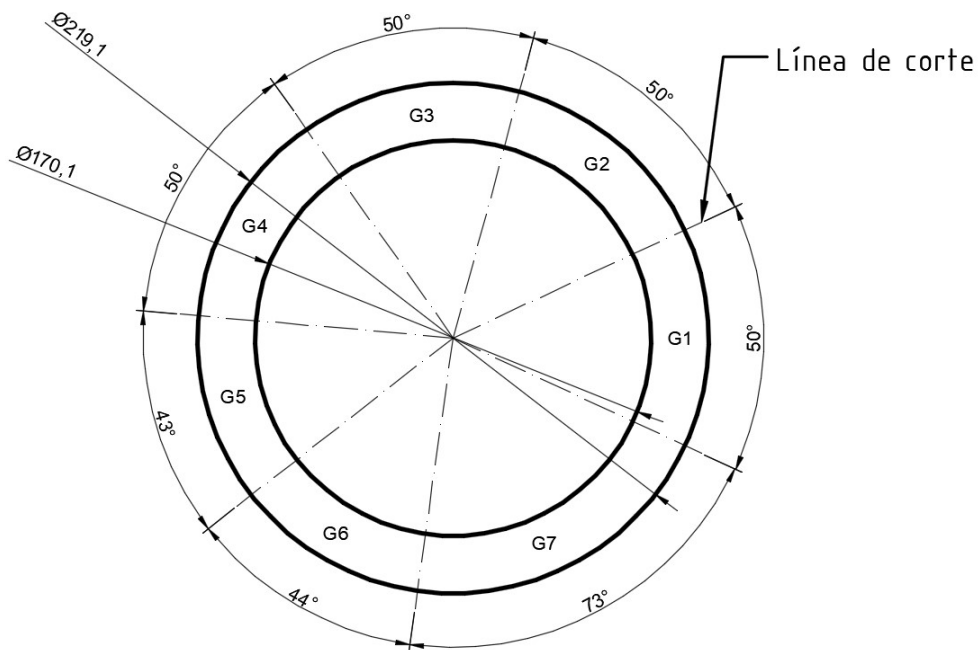


Fig. 7: Esquema de cortes del tubo.

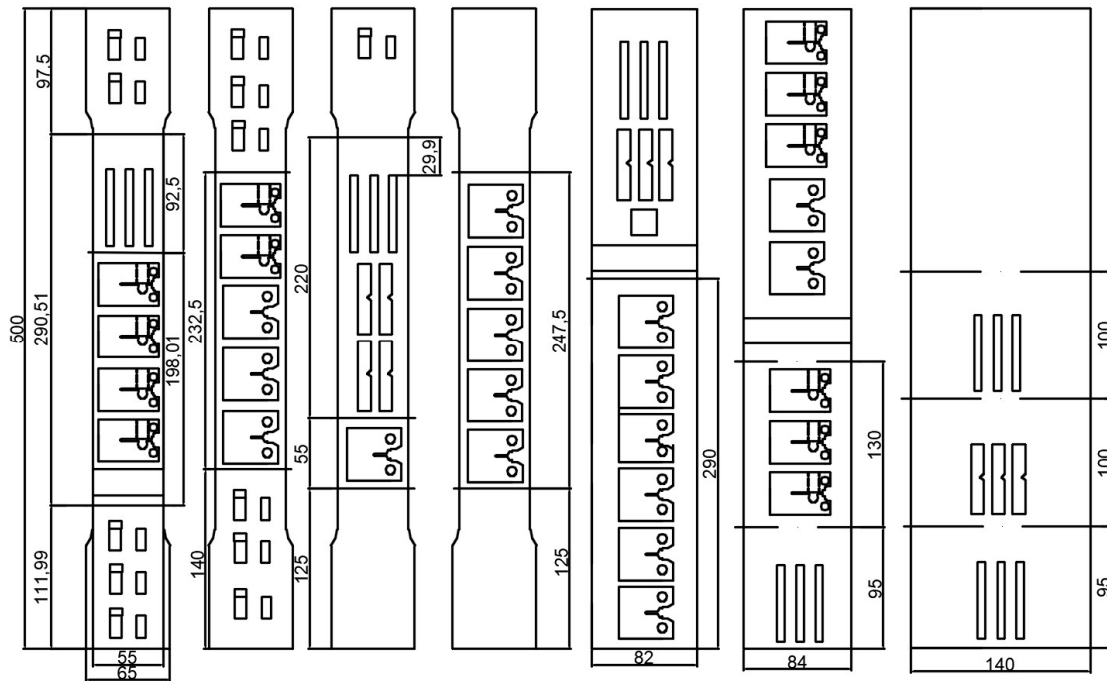


Fig. 8: Esquema de probeteo a partir de las tejas G1 a G7 (de izquierda a derecha, dimensiones en mm).

El sentido de la obtención de las probetas es longitudinal respecto de la propiedad a de interés donde probetas con entalla poseen la deformación en un sentido perpendicular a la misma.

A continuación, se añade un glosario de las probetas extraídas (Ver Fig. 9):

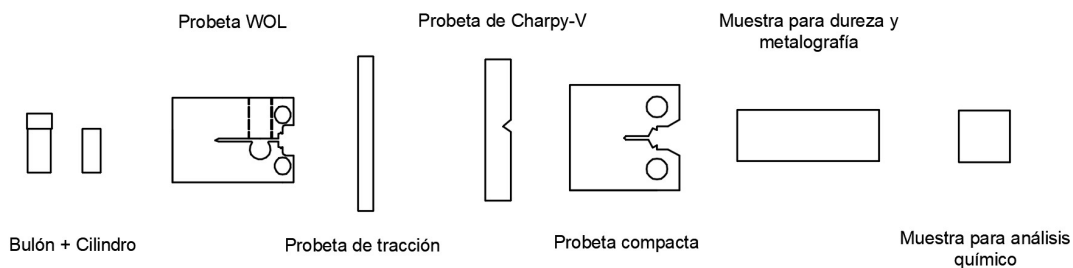


Fig. 9: Glosario de probetas en los esquemas de mecanizado.

A partir de la primera probeta de segmento tubular (Ver Fig. 10), se mecanizaron cuatro probetas WOL, tres probetas de tracción (minicilíndricas), una muestra para dureza y metalografía y cinco juegos de bulones y cilindros (utilizados para generar la carga en las probetas WOL). El bulón y cilindro son partes necesarias para solicitar mecánicamente las probetas WOL (wedge opening loaded). El bulón presión contra el cilindro, generando un desplazamiento constante en boca de fisura que genera un factor de intensificación de tensiones calculable a partir de expresiones disponibles en norma ASTM E1681.

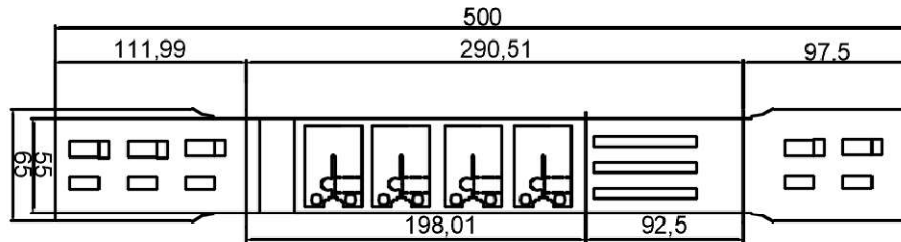


Fig. 10: Esquema de G1_LP-2021-011-0 (dimensiones en milímetros).

Con la segunda probeta de segmento tubular (Ver Fig. 11) se mecanizaron tres probetas compactas, dos probetas WOL y cinco juegos de bulones y cilindros.

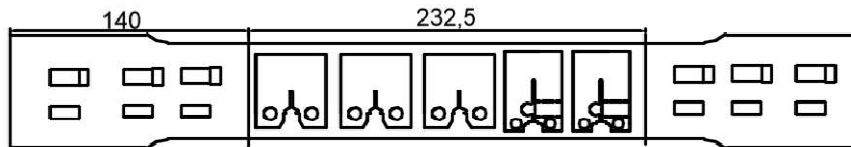


Fig. 11: Esquema de G2_LP-2021-011-0 (dimensiones en milímetros).

Con la tercera probeta de segmento tubular (Ver Fig. 12) se mecanizó una probeta compacta, cuatro probetas Charpy-V, tres probetas de tracción (minicilíndricas) y un juego bulón-cilindro.

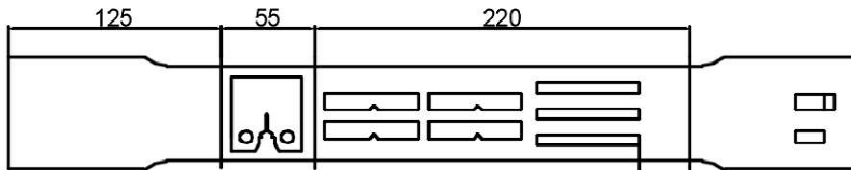


Fig. 12: Esquema de G3_LP-2021-011-0 (dimensiones en milímetros).

Con la cuarta probeta de segmento tubular (Ver Fig. 13) se mecanizaron cinco probetas compactas.

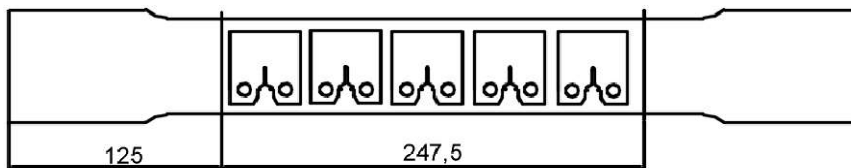


Fig. 13: Esquema de G4_LP-2021-011-0 (dimensiones en milímetros).

Con el quinto segmento obtenido del tubo (Ver Fig. 14) se realizó un corte a los 290 mm respecto de uno de los extremos:

- Con el segmento A se mecanizaron seis probetas compactas.
- Con el segmento B se mecanizó una muestra para dureza y metalografía, una muestra para análisis químico, tres probetas de Charpy-V y tres probetas de tracción.

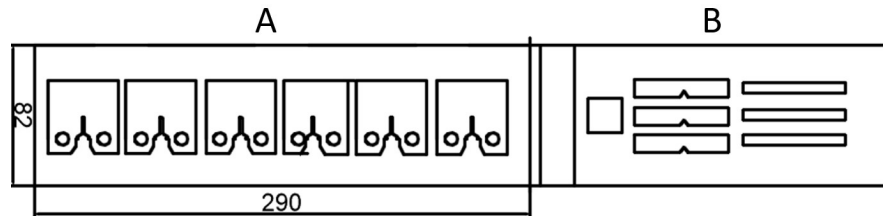


Fig. 14: Esquema de G5_LP-2021-011-0 (dimensiones en milímetros).

Con el sexto segmento obtenido del tubo (Ver Fig. 15) se realizaron cortes a 95 y 225 mm respecto de uno de los extremos:

- Al segmento A se lo envió a realizar un temple (descrito en la sección anterior) y luego se mecanizaron tres probetas de tracción (minicilíndricas).
- Con segmento B se mecanizaron tres probetas WOL.
- Al segmento C se lo envió a realizar un temple (descrito en la sección anterior) y luego se mecanizó una muestra para metalografía y dureza, dos probetas compactas y tres WOL.

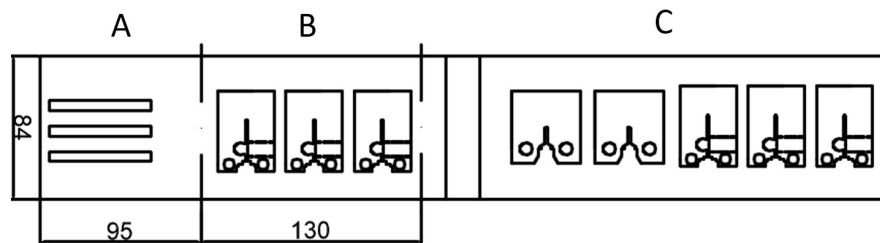


Fig. 15: Esquema de G6_LP-2021-011-0 (dimensiones en milímetros).

Con el séptimo segmento del tubo (Ver Fig. 16) se realizaron cortes a 95, 195 y 295 mm de uno de los extremos:

- Con el segmento A se mecanizaron tres probetas de tracción (minicilíndricas).
- Al segmento B se lo envió a realizar un temple (descrito en la sección anterior) y luego se mecanizaron tres probetas de Charpy-V.
- Al segmento C se lo envió a realizar un temple (descrito en la sección anterior) y luego se mecanizaron tres probetas de tracción (minicilíndricas).
- El segmento D es material sobrante.

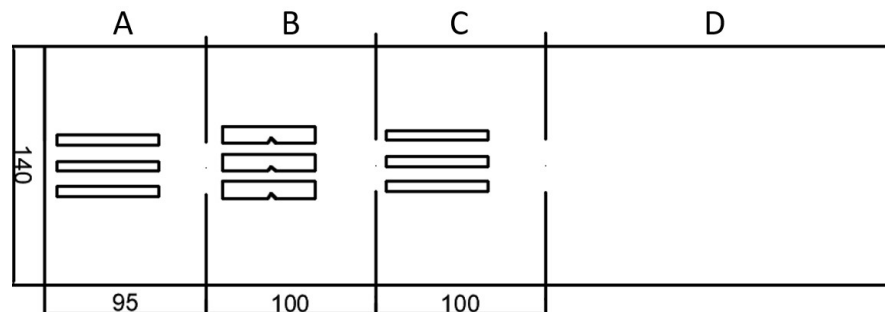


Fig. 16: Esquema de G7_LP-2021-011-0 (dimensiones en milímetros).

En total se mecanizaron:

- 1 muestra para análisis químico.
- 3 muestras para dureza y metalografía (una por estado metalúrgico).
- 9 probetas de Charpy-V (tres por estado metalúrgico).
- 18 probetas de tracción.
- 17 probetas compactas.
- 12 probetas WOL con sus correspondientes cilindros y bulones.

El proceso de paladeado de las probetas fue realizado en CNEA, siguiendo el método electroquímico descrito en literatura [15].

Los planos de las probetas mecanizadas se encuentran en el Anexo A.

2.2. Ensayos realizados

2.2.1. Matriz de ensayos

En la tabla 1 se detallan todos los ensayos realizados en este trabajo:

Condición	Paladeado	Ensayo	Exposición previa a H ₂	Cantidad
Material base	No	Tracción	Si	3
			No	3
		CTOD	Si	3
			No	3
Charpy-V	No	3		
	WOL	Si	3	
Deformado	No	Tracción	Si	3
			No	3
		CTOD	Si	3
			No	3
	Charpy-V	No	3	
		WOL	Si	3
Si	CTOD	Si	3	
	WOL	Si	3	
Templado	No	Tracción	Si	3
			No	3
	Si	Charpy-V	No	3
		CTOD	Si	2
Si	WOL	Si	3	

Tabla 1: Matriz de ensayos que se realizó en este trabajo.

2.2.2. Caracterización básica del material

2.2.2.1. Ensayo metalográfico

2.2.2.1.1. Microscopía óptica

Para este ensayo se atacó la superficie de las 3 muestras con una solución de Nital al 2%. Se observó las microestructuras inicialmente en microscopio óptico (MO) HIROX KH-7700 (Fig. 17), y distintos objetivos, variando entre 350 y 1050 aumentos en cuatro puntos en el caso del material base mientras que para el material templado doce (Ver Fig. 18 y 19). No se realizaron imágenes con el MO en el material deformado debido a que no se suponen alteraciones en la microestructura más allá de la deformación plástica.



Fig. 17: Microscopio óptico HIROX KH-7700.

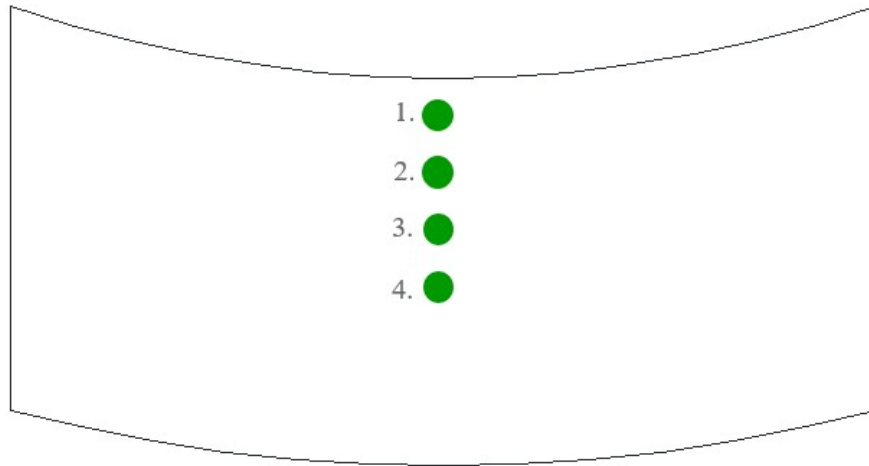


Fig. 18 : Esquema de la adquisición de imágenes en material base y deformado.

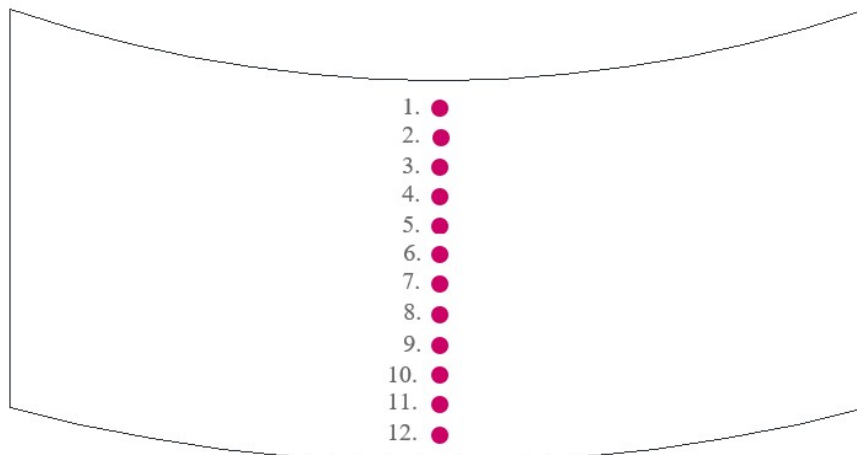


Fig. 19: Esquema de la adquisición de imágenes en material templado.

2.2.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) Carl Zeiss EVO 10 VP (Fig. 20) se utilizó para obtener imágenes de las muestras. Se analizaron las muestras del material base, deformado y templado en 3 zonas como se muestra en la Fig. 21:

- OD: Diámetro externo.
- ID: Diámetro interno.
- CENTER: Centro.



Fig. 20: SEM Carl Zeiss EVO 10 VP con el equipo para la visualización y adquisición de imágenes.

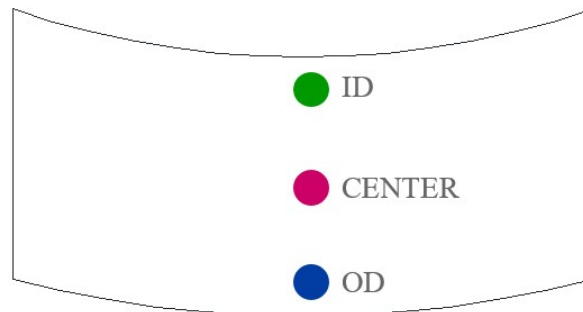


Fig. 21: Esquema de una vista superior de las zonas a examinadas en la muestra preparada.

Al material se lo preparó de la misma forma que para su uso en el MO. Se realizaron imágenes en cuatro aumentos, desde 250x a 1000x.

2.2.2.2. Ensayo de dureza Vickers

Con el fin de evaluar el impacto macroscópico del tratamiento térmico y de la deformación en frío en el mismo acero X65, se realizaron mediciones de dureza. Las mismas se efectuaron con el microdurómetro LECO LM 247 AT (Fig. 22). Las mismas corresponden a dureza HV1 (Microvickers, 1 kgf), que se realizaron a lo ancho del cupón extraído del tubo a aproximadamente 1 mm una de otra y de las superficies del tubo.



Fig. 22: Microdurómetro Vickers LECO LM 247 AT.

El material fue ensayado en el sentido transversal del tubo mediante metodología estándar.

2.2.2.3. Ensayo de Charpy

Los ensayos fueron realizados a -30°C , con el objetivo de obtener una comparación entre los valores en un punto particular de la curva de transición frágil a dúctil característica de aceros ferríticos. Todos los ensayos fueron realizados en los laboratorios de Tenaris-Siderca.

2.2.2.4. Ensayo de tracción

Para realizar los ensayos de tracción fue utilizada una máquina de ensayos universal Instron 8832 (Ver Fig. 23).



Fig. 23: Máquina de ensayos universal.

Se realizaron ensayos con y sin exposición a distintas velocidades respetando la misma cantidad para cada probeta:

- 0,505 mm/min para dos de las tres probetas como velocidad estándar.
- 0,0505 mm/min para la probeta restante por estado.

La razón de haber utilizado dos velocidades distintas radica en que se buscó tener una base de comparación para futuros ensayos (tracción con exposición). Se realizarán los mismos post exposición con el propósito de analizar el efecto fragilizante del hidrógeno en relación con el ensayo, como con el efecto de la velocidad.

Para la medición de la deformación se utilizó un extensómetro de 50 mm de apertura, modificado reduciéndola a 25 mm (Ver Fig. 24).



Fig. 24: Dispositivo durante un ensayo.

2.2.3. Ensayo de CTOD a carga máxima

Consideraciones para este ensayo:

- Se utilizó como base la norma BS 7448.
- Desde el probeteo se consideró que la orientación de la probeta sea tal que la dirección de la deformación en la probeta de segmento tubular sea paralela a la entalla para maximizar el efecto.
- Con este ensayo se busca comparar el $CTOD_m$ de las probetas en material base y deformado sin exposición y a su vez añadir el efecto de la exposición a hidrógeno gaseosos, que se espera genere un descenso en fractoténacidad.
- Se analizará el efecto del paladeado en las probetas deformadas ya que se las dispone con y sin el recubrimiento.
- Se ensayarán probetas templadas y paladeadas para maximizar el efecto de la FPH.

2.2.3.1. Prefisuración

Para la prefisuración de las probetas compactas se utilizó una máquina servohidráulica Instron 8801 (Ver Fig. 25). Se elaboró por medio del ITBA la morcetería. Los pernos fueron mecanizados a partir de un acero para trabajado en caliente y las morcetas en un acero AISI 4140 con un tratamiento de temple. Para la toma de datos se utilizó un clip gauge de 5 mm de apertura y 2 mm de recorrido (Ver Fig. 26).



Fig. 25: Máquina servohidráulica.

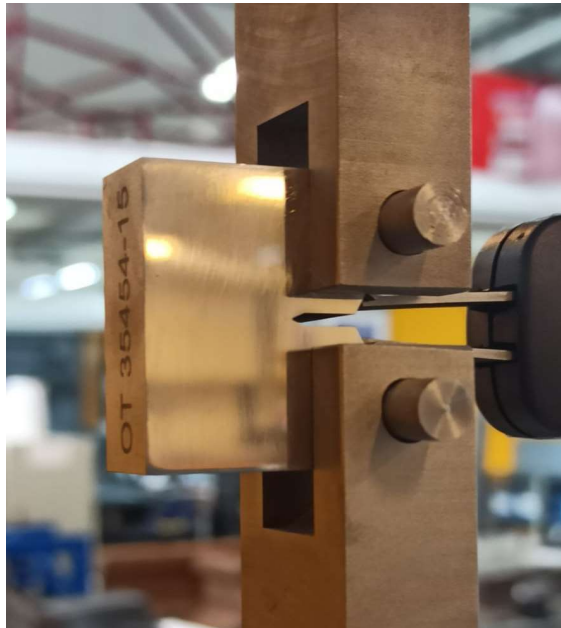


Fig. 26: Sistema de prefisuración: Probeta, pernos, morcetería y clip gauge (COD).

La metodología para la prefisuración por fatiga constó de 2 partes: La nucleación de la fisura y el crecimiento de esta:

- Nucleación: Mediante la Instron 8801 se elaboró un método para el ciclado de la probeta en 2 pasos, considerando un K máximo aplicado en la punta de la entalla de $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ como criterio para que se produzca la plastificación, sólo para esta etapa se incrementó un 30% la carga respecto de esta condición anterior con el fin de acortar los tiempos:
 - Función: Seno.
 - Carga mínima: 1,25 kN.
 - Carga máxima: 12,5 kN.
 - Frecuencia: 15 Hz.

La cantidad de ciclos que se requirieron para generar una fisura observable en el microscopio (medida tomada lateralmente) rondan los cuarenta mil ciclos. En los casos que se poseía un crecimiento disparejo, se rotaban y volvían a colocar para que el crecimiento fuese uniforme.

- Crecimiento: En este caso se respeta el valor límite de $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y se modifica el método:
 - Función: Seno.
 - Carga mínima: 0,95 kN.
 - Carga máxima: 9,5kN.
 - Frecuencia: 15 Hz.

La cantidad de ciclos que se requirieron para que la fisura crezca hasta el valor deseado (3 mm aproximadamente sin considerar la entalla) fueron 40 mil para las condiciones de material base y deformado, para el templado se requirió 80 mil.

2.2.3.2. Ensayo sin exposición

El ensayo se llevó a cabo a partir de los siguientes puntos:

- Se utilizó la Instron 8801 en control por desplazamiento de cabezal.
- La velocidad fue determinada a partir de la BS 7884: 0,47 mm/min.
- El montaje de la probeta para el ensayo fue el mismo que para la prefisuración (Ver Fig. 26).
- La metodología indica que el fin del ensayo está determinado por la visualización del descenso en el valor de carga.

Las probetas con la apertura generada producto del ensayo se llevaron a Tenaris-Siderca para procesar los datos:

- Se realizó un heat tinting a 300°C por 60 minutos, en el horno mufla descrito en el punto 2.1.1.
- Se sumergieron en nitrógeno líquido y se fracturaron.
- Se tomaron imágenes de ambas superficies mediante el MO.
- Se utilizó un Software en MatLab para la determinación del a_0 (prefisura por fatiga) y del a_0+Da (extensión estable de la fisura) a partir de las imágenes. Los procedimientos se basan en los puntos 8.7.2 y 8.7.3 de la BS 7881 [14]:
 - Para la determinación del a_0 :

- 1) Se mide la longitud de la fisura hasta la punta de la prefisura por fatiga con un error $\pm 0,25\%$ de a o $\pm 0,05\text{mm}$, lo que sea mayor.
- 2) Las mediciones se deben de realizar en 9 puntos equidistantes donde los puntos de los extremos se tienen que hallar a una distancia del 1% del B de la superficie (lateral) de la probeta.
- 3) Se promedian las medidas tomadas de los extremos.
- 4) Se promedian las medidas tomadas de los otros siete puntos.
- 5) Se realiza un promedio final entre ambos valores.

Para que el valor obtenido sea válido se tiene que cumplir:

- ✓ Que la relación de a_0/W se halle en el rango de 0,45 y 0,55.
- ✓ Que la diferencia de los valores medidos entre cualquiera de los 9 puntos no exceda el 10% de a_0 .
- ✓ Ninguna parte del frente de fisuración por fatiga debe de estar cerca de la entalla donde se produce la fractura por más que 1,3 mm o 2,5% W, el que sea más largo.
- ✓ Que la prefisuración por fatiga debe de estar etiquetada correspondiente al valor de la relación a_0/W (configuraciones de entallas detallado en la norma).
- ✓ El plano donde crece la fisura por fatiga se debe de hallar en un ángulo menor a 10° respecto del plano de la extensión de la fisura.
- Para la determinación del Da se debe de analizar primero del tipo de fisura que se trata, para este caso (crecimiento estable de la fisura) se realizó:
 - 1) Las mediciones se deben de realizar en 9 puntos equidistantes donde los puntos de los extremos se tienen que hallar a una distancia del 1% del B de la superficie (lateral) de la probeta.
 - 2) Se promedian las medidas tomadas de los extremos.
 - 3) Se promedia el valor anterior con los otros siete puntos.
- Con los datos obtenidos en el ensayo (tiempo, desplazamiento del cabeza, fuerza y medición del extensómetro) y el a_0 calculado, se utilizó otro software para obtener los valores de CTOD a partir de la ecuación 7 de la sección 9.3.2.4 de la norma [14].

2.2.3.3. Ensayo con exposición en autoclave

Para este ensayo se utilizó una de las 2 autoclaves que posee el ITBA donde internamente se dispusieron las probetas sobre una placa de vidrio que hicieron de soporte y aislación respecto del autoclave durante la carga (Ver Fig. 28).

La presión utilizada para la exposición fue de 170 bar a temperatura ambiente.

El tiempo de exposición fue calculado a partir de una solución de la segunda ley de Fick (4) utilizando coeficientes de difusión tomados de bibliografía para cada material.

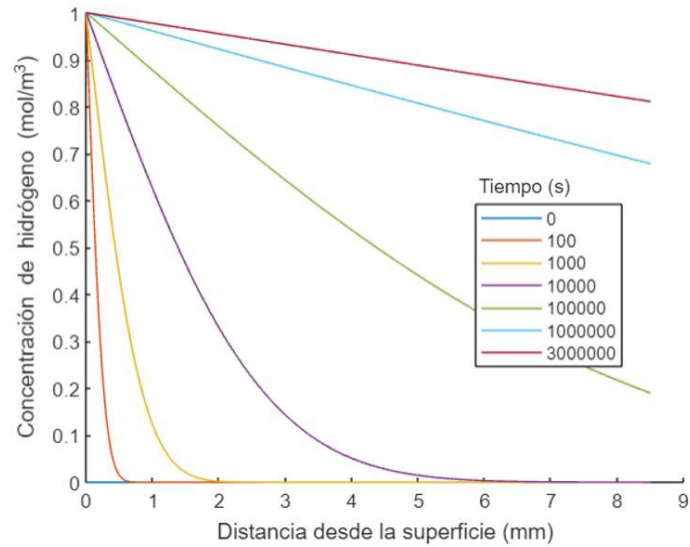


Fig. 27: Curvas de concentración de hidrógeno en función de la distancia a la superficie a diferentes tiempos.

Siendo en (4):

- $D_{\text{eff}}=1,26 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.
- $C_0=1 \text{ mol}/\text{m}^3$.

Se tomó valor genérico de C_0 , ya que no modifica las curvas ni los tiempos de carga de H en el material y se tomó un coeficiente de difusión efectivo para un acero X65 en una zona donde ocurrió un proceso de temple por soldadura [17].

Se tienen curvas a diferentes tiempos en segundos, a partir de las cuales se determinó que 30 días serían suficientes para la carga debido a que en el centro de la probeta se mantiene un porcentaje de hidrógeno mayor al 80%. De los tres estados metalúrgicos, se vio en literatura que el material templado ($D_{\text{eff}}=1,26 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) es el que presenta mayor dificultad para la difusión y por eso se lo tomó para el cálculo del tiempo de exposición. Se consideró un $D_{\text{eff}}=2,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para el material deformado [18] y $D_{\text{eff}}=7,21 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para un acero ferrítico [19].



Fig. 28: Imágenes de las probetas previas a su colocación en la autoclave.



Fig. 29: Imagen de las probetas colocadas en la autoclave.

El método utilizado para el ensayo de las probetas CTOD luego de la exposición fue el siguiente:

- Control por desplazamiento.
 - Velocidad: 0,235 mm/min.
- De manera de contemplar el posible efecto de la salida del hidrógeno del acero, el orden de ensayo se fue alternando según:
 - Templada (con Pd).
 - Deformada (con Pd).
 - Deformada (sin Pd)
 - Material base (sin Pd).

La razón del orden se debe a priorizar el ensayo de los materiales en los que se espera un mayor efecto del hidrógeno, de acuerdo a la susceptibilidad prevista a la FPH antes descrita [1].

La razón de la disminución de la velocidad para el ensayo post-exposición es permitir la difusión del hidrógeno hacia la zona de la punta de la entalla, que produce la fragilización al permitirle llegar a una concentración crítica local [1].

La totalidad de probetas se ensayó en un lapso de cuatro horas a razón de una probeta cada veinte minutos. El tiempo en el que la probeta llega a un 80% de la concentración inicial a 1,5 mm se indica en la Tabla 2.

Condición	t_{80} [s]
Material base	10000
Material deformado	3000
Material templado	50000

Tabla 2: Tiempo aproximado en el que se tiene un 80% de la C_0 a 1,5 mm de la superficie por estado metalúrgico.

Si bien a partir de los 3000 segundos (Ver Fig. 30) se reduce la cantidad de hidrógeno en la probeta, se esperó poder apreciar una recuperación de la FPH por parte del material con el pasar de los ensayos debido al descenso de la concentración de H en la probeta.

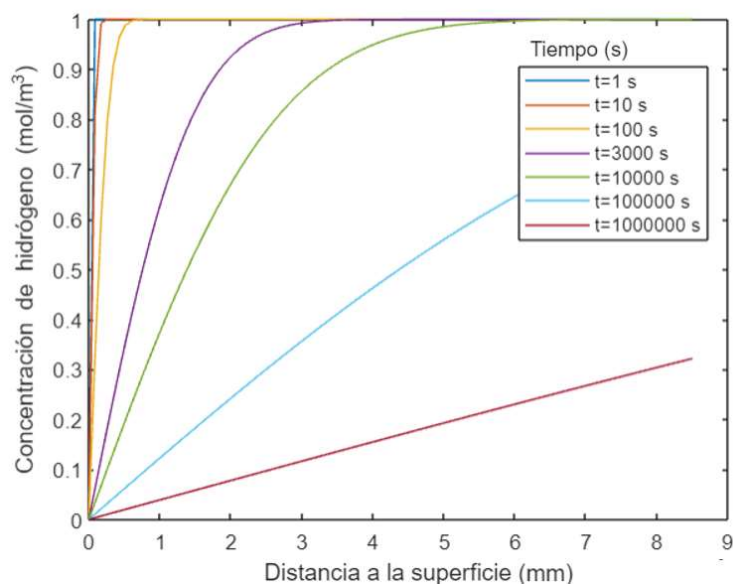


Fig. 30: Curvas de concentración de hidrógeno en función de la distancia a la superficie a diferentes tiempos.

3. Resultados

3.1. Caracterización básica del material

3.1.1. Ensayo metalográfico

3.1.1.1. Microscopía óptica

A continuación, se muestran imágenes representativas de toda la muestra para ambos barridos debido a que no se observó ningún cambio apreciable a lo largo del espesor (Ver Fig. 31 y 32).

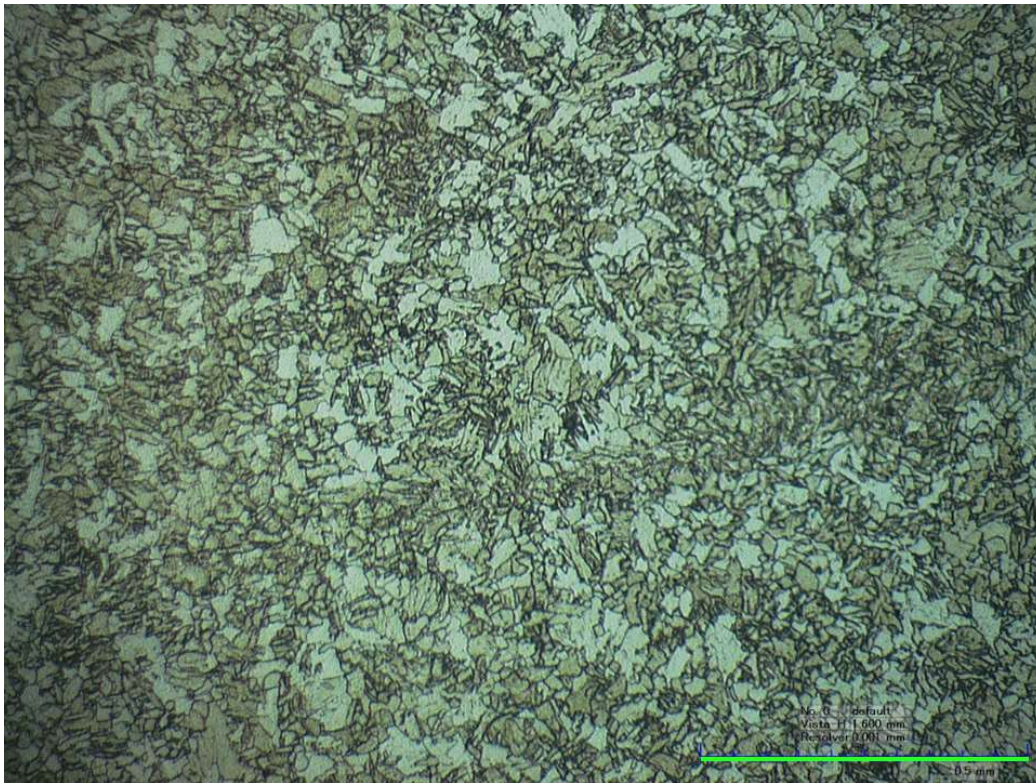


Fig. 31: Imagen de la microestructura en material base a 700x (0,5 mm de referencia).

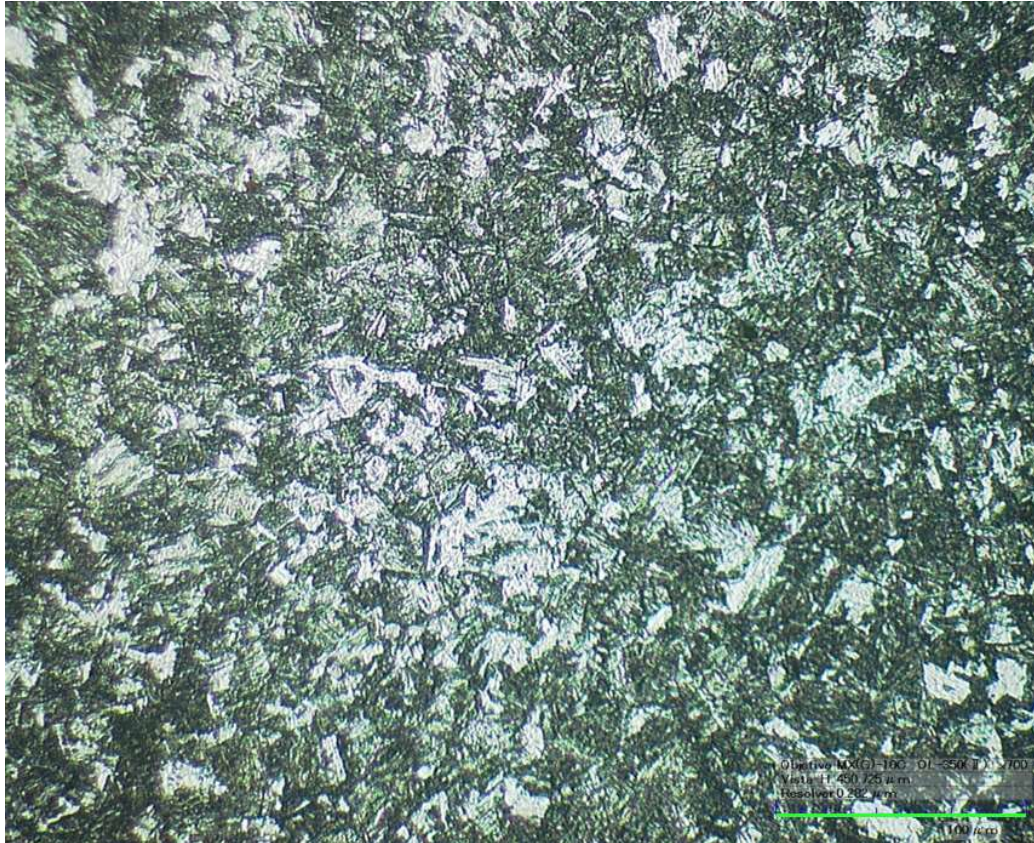


Fig. 32: Imagen de la microestructura en material templado a 700x (100 μm de referencia).

Nota: El resto de las imágenes se halla en el apéndice A.

3.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido

Se muestran a continuación imágenes obtenidas con el SEM representativas de toda la muestra:

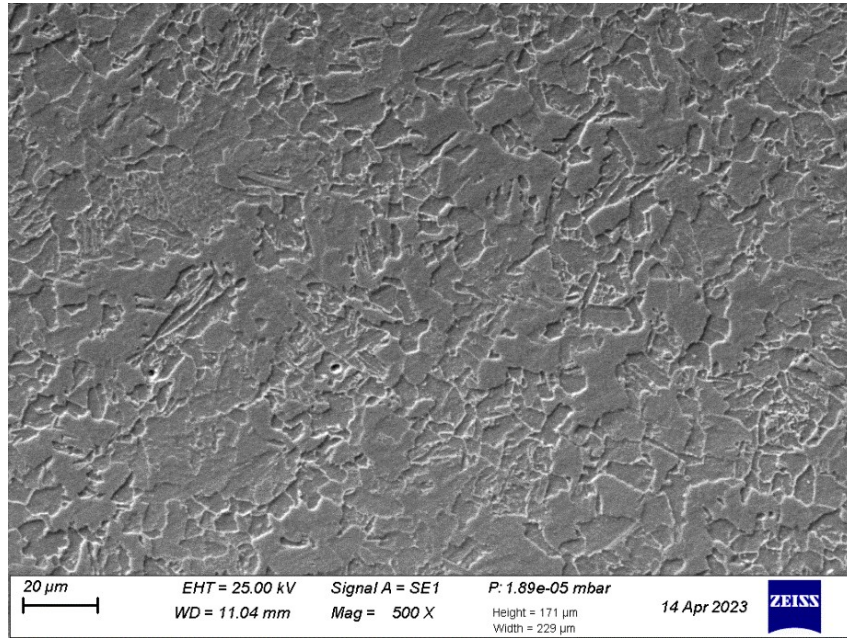


Fig. 33: Imagen de la microestructura cercana a la OD en material base a 500x.

En las muestras del material base y deformado se tienen muchas similitudes ya que el porcentaje de deformación es bajo y la sollicitación fue en el sentido longitudinal del tubo. Se pudo observar una microestructura predominantemente ferrítica con una leve presencia de bainita (Fig. 33). En trabajos posteriores a este se analizará la microestructura en sentido transversal.

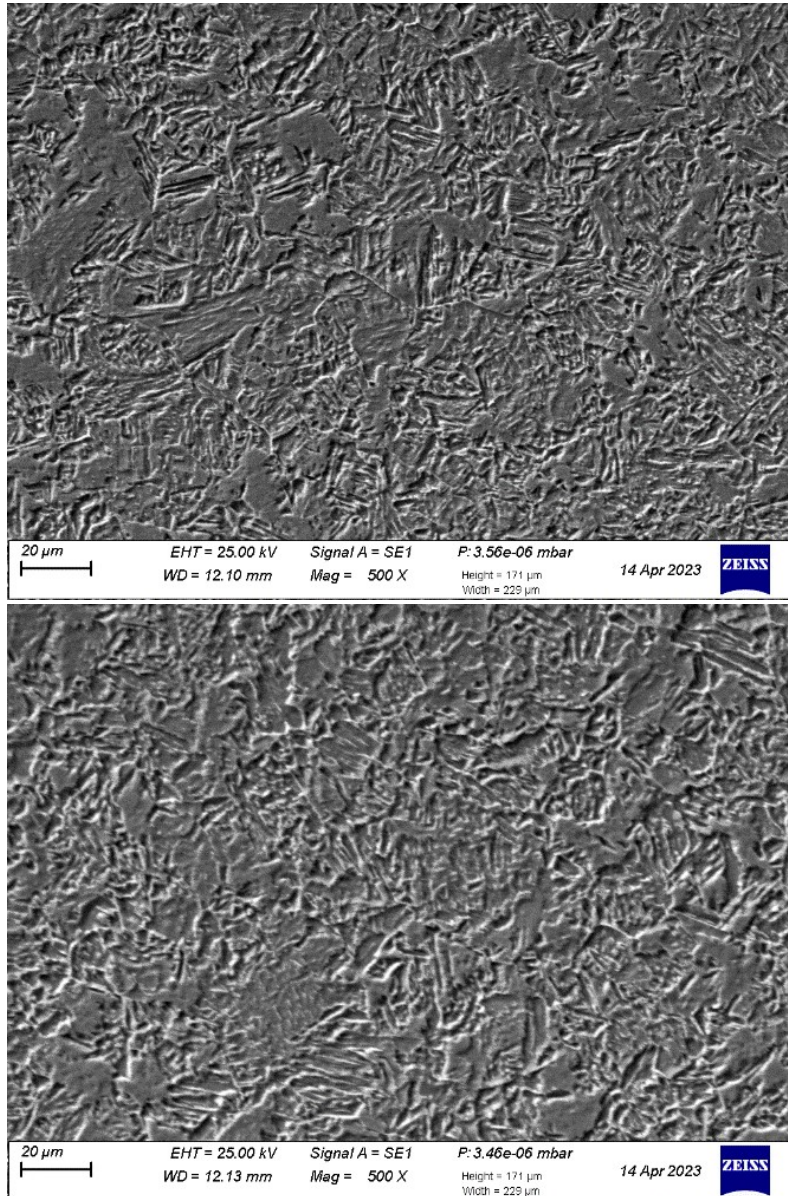


Fig. 34: Imágenes de la microestructura cercana a la OD (arriba) y CENTER (abajo) templado a 500x.

En el caso de la muestra templada (Fig. 34) se observa una microestructura predominantemente bainítica con ferrita en menor proporción. No se observan diferencias apreciables entre las zonas ID, OD y CENTER luego del temple.

Al no existir en ninguna condición una diferencia apreciable con las otras zonas para la adquisición de las imágenes se consideran las Fig. 8 y 9 como representativas de todo el espesor.

3.1.2. Ensayo de dureza Vickers

Se puede observar en la Fig. 35 un aumento en el perfil del material templado (T), aproximadamente del 36% respecto del material base, lo cual está relacionado al cambio

microestructural dando lugar a bainita con microestructura uniforme (como se mencionó en la sección 3.1.1.2.) a través del espesor del cupón.

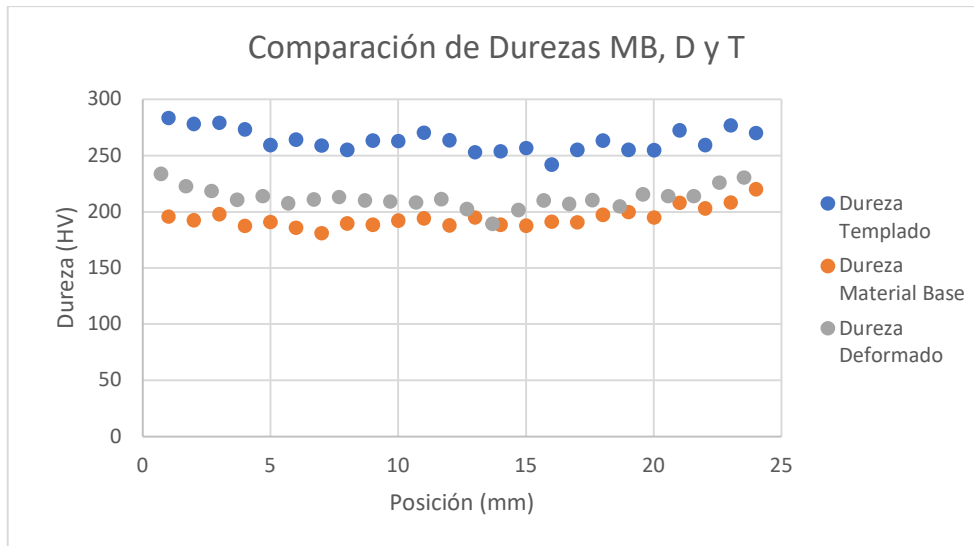


Fig. 35 Comparación de los perfiles de dureza obtenidos en el material en las distintas condiciones.



Fig. 36: Muestra ensayada con las indentaciones en el sentido del espesor.

En el caso del material deformado en frío (D) se tiene un ligero aumento del perfil de dureza debido a los mecanismos de endurecimiento por deformación, éste es de aproximadamente un 9% respecto del material base. Se correlaciona tanto este resultado y el del material base con que la microestructura es predominantemente ferrítica ya que son valores esperables de dureza.

3.1.3. Ensayo de Charpy

Se obtuvieron los valores promedio de energía luego del ensayo de 3 probetas según la Tabla 3:

Propiedad	Material Base	Deformado	Templado
Energía 1 [J]	416	435	23
Energía 2 [J]	421	433	62
Energía 3 [J]	420	439	100
Energía promedio [J]	419	436	62
Desviación estándar	2,65	3,06	38,5
Área dúctil 1 [%]	100	100	15
Área dúctil 2 [%]	100	100	30
Área dúctil 3 [%]	100	100	35
Área dúctil promedio [%]	100	100	25
Desviación estándar	0	0	10,41

Tabla 3: Valores de energía absorbida y área dúctil durante el impacto. Ensayos realizados en probetas CVN, 10x10mm a -30°C.

Mediante el MO se obtuvieron imágenes de las superficies de las probetas en las que se puede denotar particularmente en las del material templado una diferencia con las otras dos condiciones (Fig. 37 y Fig. 38).

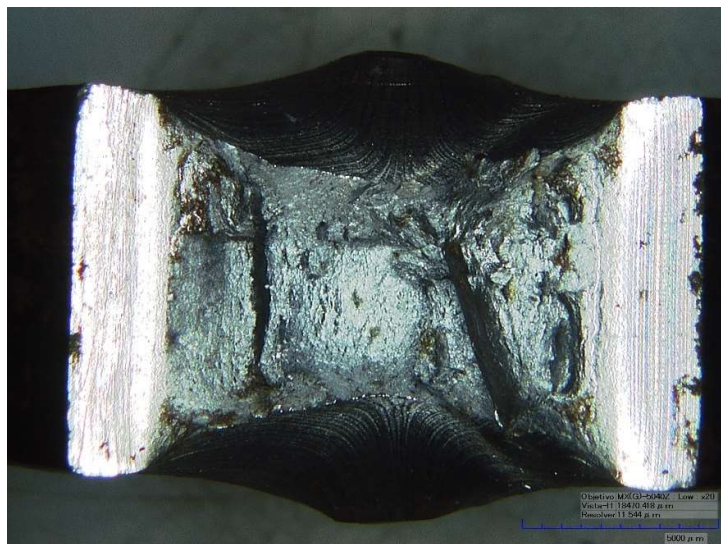


Fig. 37: Imagen de la superficie de una probeta de Charpy (probeta 1) en material base sin aumento.

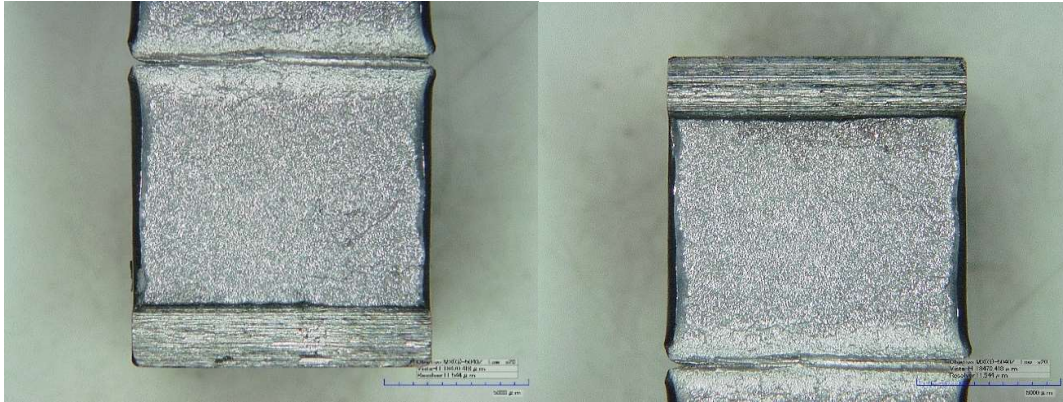


Fig. 38: Imagen de la superficie de una probeta de Charpy (probeta 1) en material templado sin aumento.

En la Fig. 37 se tiene un comportamiento completamente dúctil mientras que en la Fig. 38 se puede observar que, por medio del temple, el material presentó un comportamiento mayoritariamente frágil a la temperatura de ensayo.

3.1.4. Ensayo de tracción

Se reportan en la Tabla 4 los valores de tensión de fluencia ($R_{p0,2}$) y resistencia máxima (R_M) para las 3 condiciones metalúrgicas.

Condición	Dato	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Promedio	Desviación
Material base	$R_{p0,2}$	530,43	497,00	470,00	499,14	30,27
	R_M	611,54	561,57	545,10	572,74	34,60
Deformado	$R_{p0,2}$	596,06	-	-	596,06	-
	R_M	601,30	-	587,11	594,21	10,04
Templado	$R_{p0,2}$	481,24	527,31	-	504,28	32,58
	R_M	680,80	716,00	-	698,40	24,89

Tabla 4: Tensión de fluencia y resistencia máxima reportada en los ensayos de tracción para los tres estados metalúrgicos dados.

Los resultados asociados a las probetas número dos del material deformado y número tres del material templado resultaron ser no válidos por alguna falla previa o durante el ensayo (movimiento del extensómetro por ejemplo).

En la Fig. 39 se comparan dos curvas, una de material base y otra del material deformado.

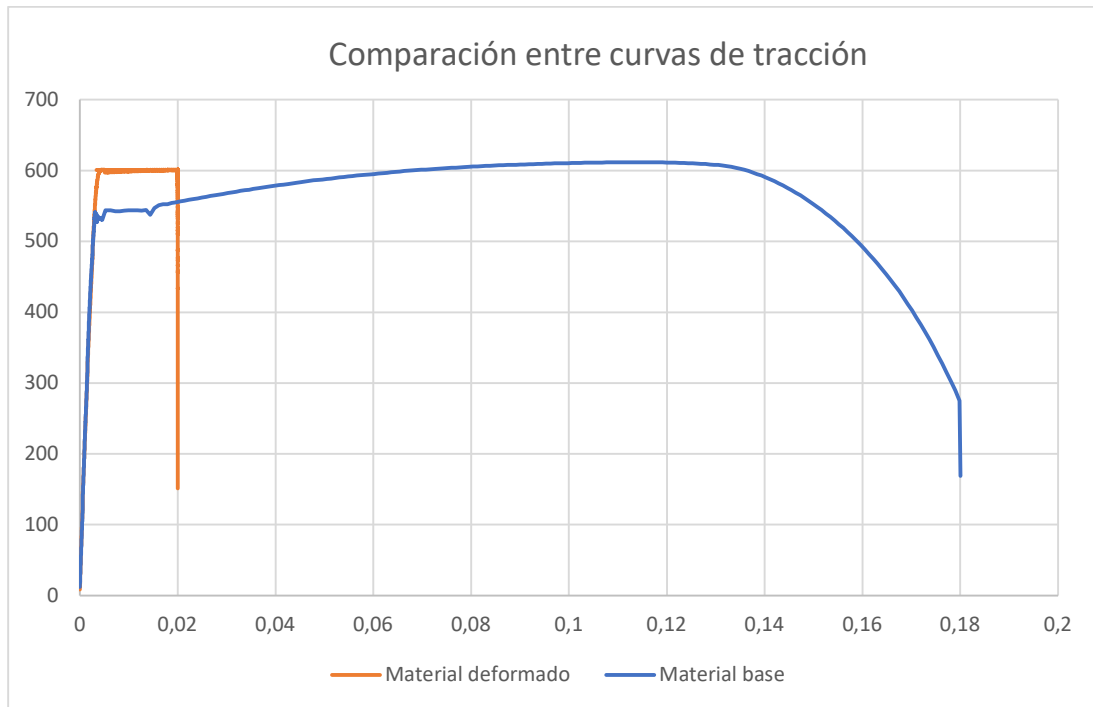


Fig. 39: Gráfico tensión-deformación (ingenieril) comparando dos curvas de tracción.

Se puede observar a partir de estas curvas que en el material deformado efectivamente se produjo un aumento de la tensión de fluencia por medio de la deformación en frío, con un considerable descenso en ductilidad.

3.2. Ensayo CTOD a carga máxima

3.2.1. Ensayo sin exposición

Luego del ensayo (Ver Fig. 40) se procedió a realizar el heat tinting antes descrito y se partieron las probetas con nitrógeno líquido para analizar su superficie (Ver Figs. 41, 42 y 43).



Fig. 40: Probetas compactas luego del ensayo CTOD_M.



Fig. 41: Probeta compacta luego de haberla partido.

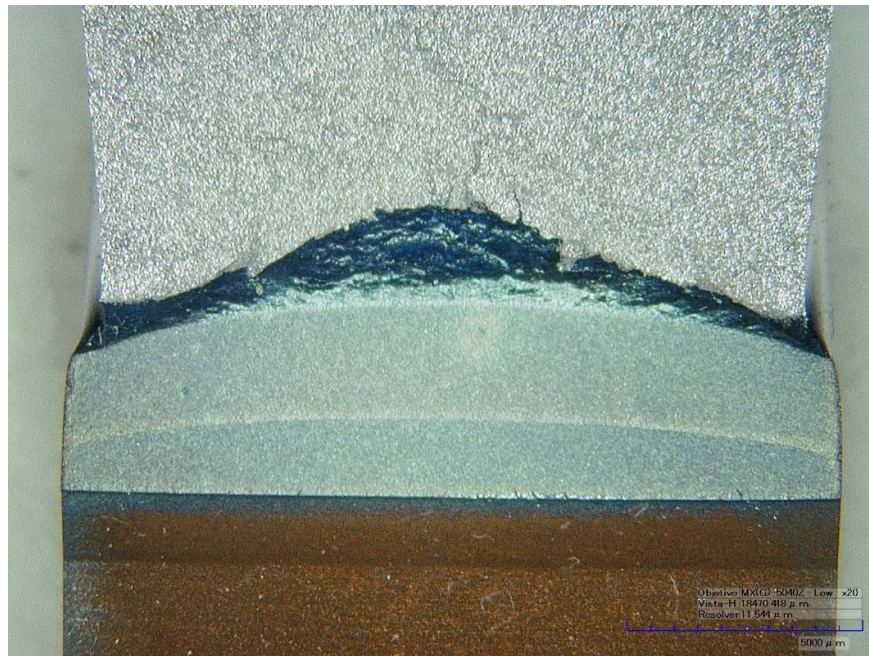


Fig. 42: Imagen tomada con el MO de la superficie de fractura de una probeta compacta en condición como recibido.



Fig. 43: Imagen tomada con el MO de la superficie de fractura de una probeta compacta en condición deformada en frío.

Se puede observar que se produce mayor adelgazamiento de la sección en la probeta de material base que del deformado. Esto se debe a que el primero posee mayor ductilidad ya que el segundo tuvo un descenso de esta debido al mecanismo de endurecimiento por deformación.

Condición	Probeta	a_0 (fatiga) [mm]	a_0+D_a [mm]	CTOD _m [mm]
As received	G5-4	16,9	18,1	0,70
	G5-5	16,8	18,1	0,71
Deformadas	G4-4	16,7	17,5	0,38
	G4-5	16,7	17,5	0,30

Tabla 5: Valores obtenidos mediante el análisis de las imágenes y de CTOD ensayadas en aire.

Los resultados de CTOD en aire (Tabla 5) muestran el efecto considerable de la deformación previa en la fractoténacidad del material. Los ensayos de CTOD ejecutados en material deformado presentaron valores de CTOD_m de aproximadamente el 50% de los observados en las probetas obtenidas a partir del material en la condición de fabricación.

3.2.2. Ensayo con exposición en autoclave

Condición	Paladeado	Probeta	a_0 (fatiga) [mm]	a_0+Da [mm]	$CTOD_m$ [mm]
Material Base	No	AR2-H2-P1-A	16,5	17,4	0,70
		AR1-H2-P1-A	17,0	17,9	0,60
		AR3-H2-P1-A	16,7	17,7	0,74
Deformado	No	S4-H2-P1	16,9	17,6	0,37
		S5-H2-P1	16,6	17,2	0,42
		S5-H2-P1	16,6	17,2	0,37
	Si	S3-H2-Pd-P1	16,6	17,1	0,32
		S2-H2-Pd-P1	16,8	17,3	0,32
		S1-H2-Pd-P1	16,8	17,2	0,28
Templado	Si	T4-H2-Pd-P1-A	18,1	19,0	0,38
		T5-H2-Pd-P1-A	17,4	18,0	0,35

Tabla 6: Valores obtenidos mediante el análisis de las imágenes y de $CTOD_m$ para las probetas ensayadas luego de 30 días en presencia de H_2 .

En la Tabla 6 se presentan los datos calculados para $CTOD_m$ donde se distinguen las distintas condiciones metalúrgicas y si la probeta fue paladeada o no. En la misma se respeta el orden de ensayo dentro del mismo grupo. Se puede observar que no hay una correlación del orden de ensayo con el resultado.

Condición	Sin exposición		Post-exposición		Paladeado
	$CTOD_m$ (Prom.) [mm]	$CTOD_m$ (Desv. Est.) [mm]	$CTOD_m$ (Prom.) [mm]	$CTOD_m$ (Desv. Est.) [mm]	
Material Base	0.703	0.011	0.675	0.066	No
Deformado	0.339	0.059	0.385	0.034	No
			0.304	0.024	Si
Templado	-	-	0.360	0.021	Si

Tabla 7: Valores promedios y desviaciones estándar de los datos de $CTOD$ de la Tabla 5 y 6.

Una comparación más general de los resultados se puede hacer observando la Tabla 7. Esta tabla muestra los valores promedios y desviaciones estándar de los datos de $CTOD$ de la Tabla 4 y 5. Se puede observar que el valor promedio del material deformado y templado representan aproximadamente el 50% de los valores obtenidos para el material base. Para el caso del material deformado esto se comprueba tanto para los resultados con o sin exposición previa.

No hubo diferencias apreciables entre los ensayos con y sin exposición previa. Sólo para los ensayos de material deformado se observó una leve reducción cuando se comparan los resultados con y sin paladio.

4. Discusión de resultados

Se realizaron los ensayos exitosamente tanto en las instalaciones de Investigación y Desarrollo de Tenaris-Siderca como en el ITBA.

Ensayo Metalográfico:

- Se pudo observar un cambio microestructural uniforme a lo largo de la sección transversal del tubo por el tratamiento de temple. Dicho tratamiento aumentó la dureza respecto al material en estado recibido. Por otro lado, el material deformado en frío no presentó cambios apreciables en microestructura.

Ensayo de Dureza:

- Se reportó un aumento de la dureza respecto del material base para el material deformado en frío y templado sin revenir. En el primer caso el aumento fue de aproximadamente un 9% y en el segundo se reportó uno del 36%.

Ensayo de Charpy-V:

- La deformación en frío no afectó significativamente a los parámetros medidos en el ensayo de Charpy-V a -30°C .
- Se reportó una pérdida de la ductilidad a -30°C cuando se realizó el temple sin revenido. Se conservó en promedio un área dúctil de un 25%, frente a 100% dúctil en probetas en estado recibido y deformadas en frío.

Ensayo de tracción:

- El material base ensayado confirmó las propiedades de fluencia del material que fue de aproximadamente 499 MPa y su tensión de rotura de 572 MPa. Los valores son superiores a los mínimos establecidos para un X65 en API 5L [16].
- En el caso del ensayo con las probetas del material deformado en frío se puede ver que la tensión de fluencia es cercana a la de rotura, este aumento en la fluencia es debido al movimiento de dislocaciones por deformación plástica y a que las probetas cilíndricas se ensayaron en el mismo sentido de deformación aplicada en los segmentos tubulares para generar la deformación en frío. Por lo tanto, la deformación total que recibe el material es la suma del ensayo de tracción más la aplicada durante la generación del material deformado en frío.
- El ensayo con probetas de material templado reportó un aumento de la tensión de rotura que fue de aproximadamente 698 MPa. El aumento es debido a la formación de una microestructura bainítica con poco microconstituyente ferrítico.

Ensayo CTOD_m:

- Todos los ensayos de CTOD se comportaron de forma dúctil. En ninguno de ellos hubo indicio de propagación inestable de fisura.
- Los resultados de CTOD en los ensayos con y sin exposición de la deformación previa en la fractoténacidad del material. Presentaron valores de aproximadamente el 50% de los observados en las probetas obtenidas a partir del material en la condición de recepción.

- Los resultados de CTOD para el material deformado y ensayado con exposición respecto del mismo material en la misma condición de ensayo con un recubrimiento de Pd difieren un 21%. Esto no implica que ésta diferencia sea válida para asegurar una tendencia ya que el resultado sin exposición tiene un valor intermedio a éstos, lo que en un análisis estadístico genera que los datos se hallen dentro de la incertidumbre del ensayo.
- Las probetas en la condición de templado presentaron valores de CTOD similares a los de las probetas deformadas.

5. Conclusiones

Se pudo implementar el método propuesto para los ensayos quedando establecida la metodología y procedimientos de ejecución.

Si bien el ensayo de CTOD a carga máxima evidenció el efecto de las diferentes condiciones metalúrgicas: el material base posee aproximadamente el doble de fractoténacidad respecto de las condiciones deformada y templada, cuando se compararon los resultados de ensayos sin exposición y con exposición previa la distinción no fue clara. Resultados de la bibliografía [20, 22] muestran que la fractoténacidad obtenida de ensayos ejecutados durante la exposición a H₂ a presiones similares, se reduciría de 3 a 4 veces en términos de CTOD. Indicando que tal vez la ejecución de ensayos post-exposición no es la más adecuada. O al menos, muestra la necesidad de explorar otras variables.

Es importante destacar que un recubrimiento por Pd acelera el ingreso del hidrógeno llegando a condiciones de equilibrio en tiempos más cortos [9]. Tal vez esta sea la razón por la que se observó una pequeña reducción de los resultados de CTOD del material deformado y recubierto con Pd respecto de la misma condición metalúrgica, pero sin el recubrimiento.

6. Trabajos a futuro

- Con el fin de realizar ensayos que denoten un efecto más marcado del hidrógeno, se proponen realizar ensayos de curva J post-exposición a fin de determinar valores críticos de iniciación de la fisura. Y no limitarse al valor de CTOD a carga máxima.
- Se sugiere realizar ensayos CTOD donde las probetas sean cargadas con H mediante una celda electroquímica con el fin de eliminar la barrera al ingreso producida por óxidos [21].
- Realizar un análisis estadístico para ver si las diferencias entre estados metalúrgicos, condición de ensayo o recubrimiento, se halla dentro de la variación propia del ensayo.
- Realizar un análisis de las superficies de fractura mediante SEM.
- Realizar ensayos CTOD en aire del material templado para comparar los resultados obtenidos.
- Realizar ensayos utilizando la técnica TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) para verificar que el Pd acelera el ingreso de hidrógeno hasta concentraciones cercanas a las de equilibrio.
- En los próximos días se estarán extrayendo de la autoclave las probetas WOL. Se buscará analizar la propagación subcrítica de la fisura y realizará hará el análisis

fractográfico correspondiente.

7. Bibliografía

- [1] Ovejero García, J. *Degradación de los aceros por efecto del hidrógeno*. Documentos IEDS sobre Ciencia y Tecnología. Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable, Comisión Nacional de Energía Atómica, 2016.
- [2] American Society of Mechanical Engineering, ASME B31.12-2019, *Hydrogen Piping and Pipelines*, 2019.
- [3] ASTM International, ASTM E1681 – 03 (Reapproved 2020), *Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials*, 2020.
- [4] American Society of Mechanical Engineering, ASME BPVC.VIII.3-2019, *Rules for Construction of Pressure Vessels*, 2019.
- [5] Kappes, M. A., Perez, T. *Hydrogen blending in existing natural gas transmission pipelines: a review of hydrogen embrittlement, governing codes, and life prediction methods*. Corrosion Reviews, 41, pp. 319-347, 2023.
- [6] Nibur K. A, Somerday B. P, San Marchi C., Foulk J. W., Dadfarnia M., and Sofronis P., *The Relationship Between Crack-Tip Strain and Subcritical Cracking Thresholds for Steels in High-Pressure Hydrogen Gas*, Metallurgical and materials transactions A, 44A, pp. 248-269, 2013.
- [7] Cialone H. J., Holbrook J. H. *Sensitivity of Steels to Degradation in Gaseous Hydrogen, Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control*, ASTM STP 962, L. Raymond, Ed., American Society for Testing and Materials, pp. 134-152, 1988.
- [8] Kyriakides S., Corona E. *Mechanics of Offshore Pipelines: Volume 1 Buckling and Collapse*. Oxford: Elsevier Science, 2007.
- [9] Chalfoun D. R., Kappes M. A., Bruzzoni P., Iannuzzi M. *Hydrogen solubility, diffusivity, and trapping in quenched and tempered Ni-containing steels*. International Journal of Hydrogen Energy, 47 (5), pp. 3141-3156, 2022.
- [10] Xu, K. *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 1 The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes*, Edited by Richard P. Gangloff R. P. and Somerday B. P., Woodhead Publishing, 2012.
- [11] Yamabe J., Awane T., Matsuoka S. *Investigation of hydrogen transport behavior of various low-alloy steels with high-pressure hydrogen gas*. International Journal of Hydrogen Energy, 40, pp. 11075-11086, 2015.
- [12] Anderson T. L., *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*. Florida: CRC Press, Fourth Edition, 2017.
- [13] Arana J. L., González J. J., *Mecánica de fractura*. Universidad del País Vasco, 2002.
- [14] British Standard, BS 7448 Part 1: 1991, *Fracture mechanics toughness tests: Part 1. Method for determination of K_{Ic} , critical CTOD and critical J values of metallic materials*, 1991.

- [15] Castaño Rivera P., Ramunni V. P., Bruzzoni P. *Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel*, Corrosion Science, 54 (1), pp. 106–118, 2012.
- [16] API 5L. Specification 5L Line pipe, 46th ed. American Petroleum Institute, New York City, 2018.
- [17] Olden V., Alvaro A., Akselsen M. O. *Hydrogen diffusion and hydrogen influenced critical stress intensity in an API X70 pipeline steel welded joint – Experiments and FE simulations*, International Journal of Hydrogen Energy, 37, pp. 11474-11486, 2012.
- [18] Jack T. A., Pourazizi R., Ohaeri E., Szpunar J., Zhang J., Qu J. Investigation of the hydrogen induced cracking behaviour of API 5L X65 pipeline steel. International Journal of Hydrogen Energy, 45, pp. 17671-17684, 2020.
- [19] Turnbull, A. *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments*, Edited by Richard P. Gangloff and Brian P. Somerday, Woodhead Publishing, 2012.
- [20] San Marchi C., Somerday B.P., *Technical Reference for Hydrogen Compatibility of Materials*. SANDIA REPORT, SAND2012-7321, Prepared by Sandia National Laboratories (<http://www.ca.sandia.gov/matlsTechRef/>), 2012.
- [21] Cheol-man K., Woo-sik K., Young-tai K. *The Effects of Hydrogen Embrittlement by Cathodic Protection on the CTOD of Buried Natural Gas Pipeline*. Metals and Materials International, 8, pp. 197-202, 2002.
- [22] San Marchi C., Somerday B.P., Nibur K. A., Stalheim D. G. Boggess T., Jansto S., Fracture resistance and fatigue crack growth of X80 pipeline steel in gaseous hydrogen, Proceedings of the ASME, PVP2011-57684, Pressure Vessels & Piping Division, 2011.

8. Anexos

8.1. Anexo A: Dimensiones del manifold y de las autoclaves

Se muestran a continuación las dimensiones del manifold completo (Ver Fig. 44) y de las autoclaves (Ver Fig. 45):

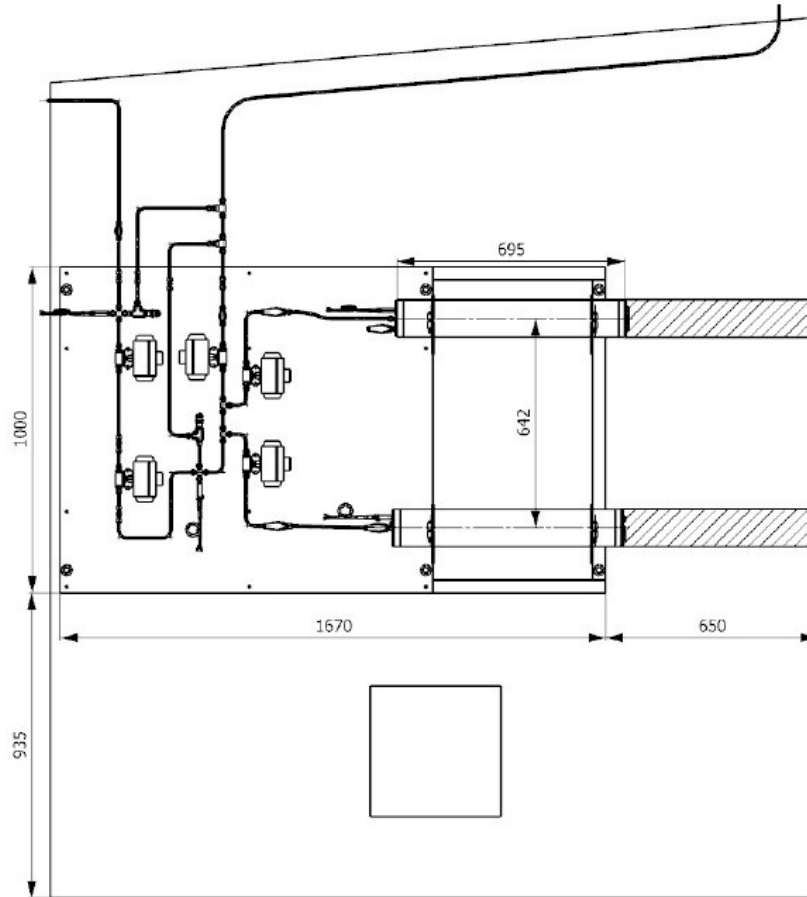


Fig. 44: Manifold y dimensiones generales.

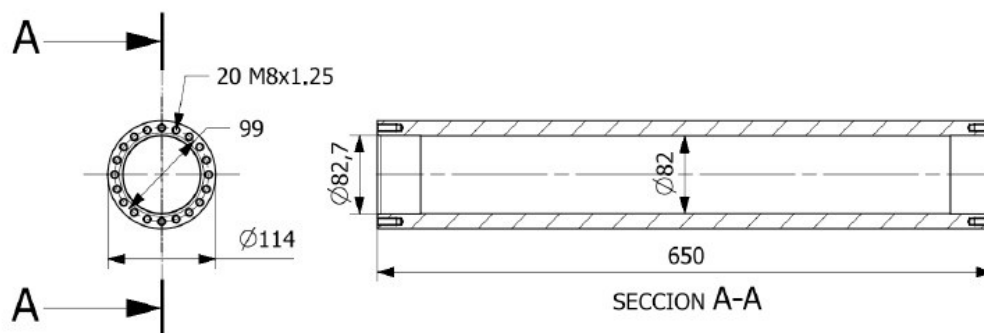


Fig. 45: Dimensiones de las autoclaves.

8.2. Anexo B: Procedimiento para la generación de vacío en las autoclaves

El procedimiento para la generación de vacío en las autoclaves es el que se describe a continuación:

1. Abrir la válvula aguja de suministro (Ver Fig. 48, componente 5) completamente.
2. Posicionar la válvula manual del gabinete de suministro (Ver Fig. 47, componente 2) en posición de vacío.
3. Posicionar las válvulas neumáticas (Ver Fig. 48, componentes 7, 8, 10, 14, 18) en forma ABIERTA, a excepción de VENTEO.
 - i. Cámara Superior: ABIERTA (o CERRADA en caso de que esté en otro ensayo)
 - ii. Cámara Inferior: ABIERTA (o CERRADA en caso de que esté en otro ensayo)
 - iii. Suministro: ABIERTA
 - iv. Bypass: ABIERTA
 - v. Venteo: CERRADA
4. Encender la bomba de vacío (siguiendo las instrucciones marcadas en la bomba) (Fig.47, componente 3) hasta que los sensores indiquen entre -1 y -0.8 bar.
5. Una vez que la presión indicada por los sensores se encuentre entre -1 y -0.8 bar dejar en funcionamiento durante 10 minutos más.
6. Posicionar la válvula manual del gabinete en la posición de suministro.
7. Cerrar la válvula aguja de suministro. Reabrir 1/8 de vuelta.
8. Cerrar todas las válvulas neumáticas.
 - i. Cámara Superior: CERRADA
 - ii. Cámara Inferior: CERRADA
 - iii. Suministro: CERRADA
 - iv. Bypass: CERRADA
 - v. Venteo: CERRADA
9. En caso de requerirse varias etapas de vacío, luego del paso 8, realizar el procedimiento de “Llenado de la autoclave”

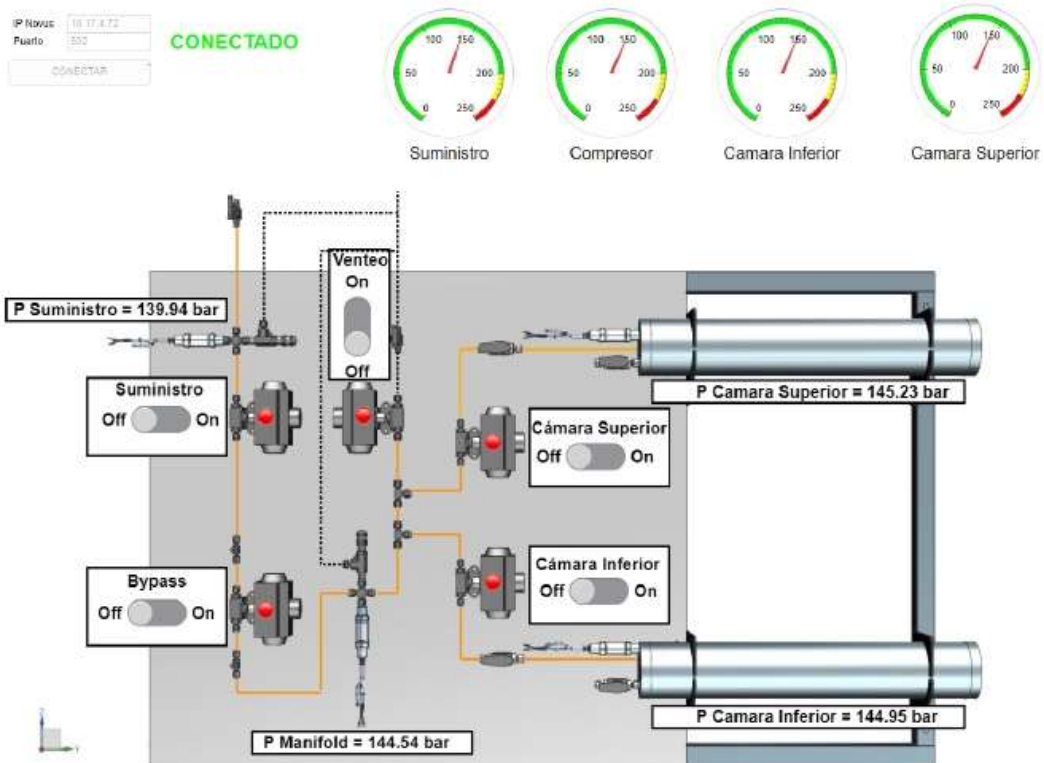


Fig. 46: App de control.



Fig. 47: Gabinete de suministro y sus componentes.

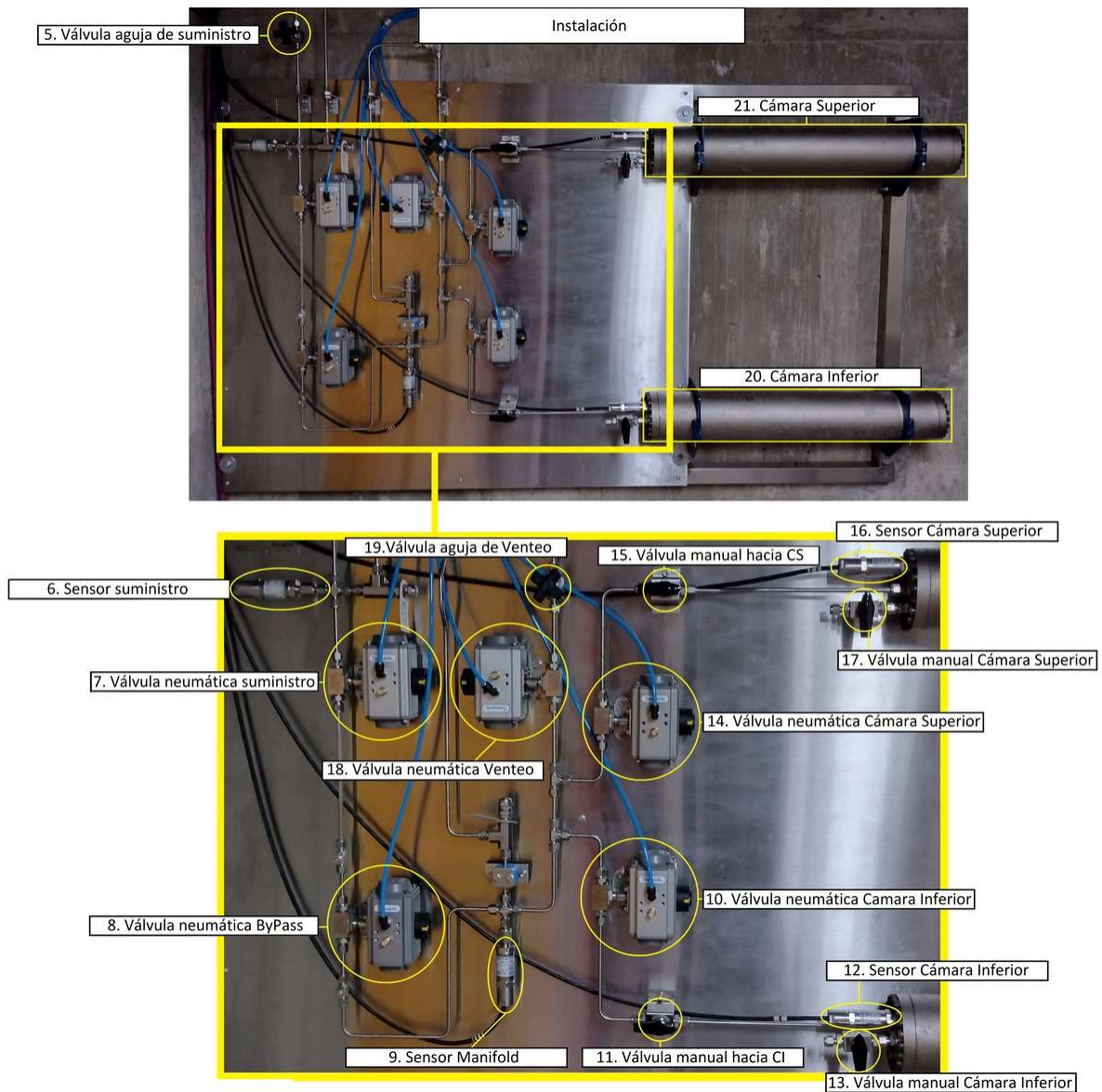


Fig. 48: Esquema de las partes del manifold.

A continuación, se describe el procedimiento para el llenado de la autoclave:

1. Para iniciar un llenado, el sistema se debe encontrar en vacío y las válvulas neumáticas en las siguientes posiciones.
 - i. Cámara Superior: ABIERTA (o CERRADA en caso de que esté en otro ensayo)
 - ii. Cámara Inferior: ABIERTA (o CERRADA en caso de que esté en otro ensayo)
 - iii. Suministro: CERRADA
 - iv. Bypass: ABIERTA
 - v. Venteo: CERRADA

2. Abrir la válvula manual del cilindro de hidrógeno. El sensor de suministro comenzará a aumentar hasta la presión del cilindro. Esperar 20 segundos a que la medición se estabilice.
3. Abrir la válvula neumática de suministro. No perder de vista la indicación de los sensores de presión. Si la subida de presión es más rápida o lenta de la deseada, ver última precaución inicial (marcada con *).
 - i. Cámara Superior: ABIERTA (o CERRADA en caso de que esté en otro ensayo)
 - ii. Cámara Inferior: ABIERTA (o CERRADA en caso de que esté en otro ensayo)
 - iii. Suministro: ABIERTA
 - iv. Bypass: ABIERTA
 - v. Venteo: CERRADA
4. Cuando los sensores indiquen una presión 10 bar MENOR a la presión deseada, cerrar la válvula neumática de suministro. Esperar 20 segundos a que la medición se estabilice. Si la presión es menor a la deseada, volver a abrir y cerrar la válvula neumática de suministro con pulsos cortos (5 a 10 segundos). Si es mayor, abrir y cerrar con pulsos cortos la válvula neumática de venteo. Se recomienda superar en 5 bar la presión deseada para tener en cuenta efectos térmicos sobre el gas a lo largo del ensayo.
 - i. Cámara Superior: ABIERTA (o CERRADA en caso de que esté en otro ensayo)
 - ii. Cámara Inferior: ABIERTA (o CERRADA en caso de que esté en otro ensayo)
 - iii. Suministro: CERRADA
 - iv. Bypass: ABIERTA
 - v. Venteo: CERRADA
5. Lograda la presión de ensayo deseada, cerrar todas las válvulas neumáticas.
 - i. Cámara Superior: CERRADA
 - ii. Cámara Inferior: CERRADA
 - iii. Suministro: CERRADA
 - iv. Bypass: CERRADA
 - v. Venteo: CERRADA
6. Cerrar la válvula manual del cilindro de hidrógeno en el gabinete de suministro.
7. Avisar a las autoridades del taller que un ensayo ha sido puesto en marcha y la instalación se encuentra presurizada.
8. Registrar fecha y horario de inicialización del ensayo.

8.3. Anexo C: Planos de las probetas mecanizadas

Para la muestra para análisis químico se mecanizó un cubo de 20x20x20mm.

Para la muestra de dureza y metalografía se siguió el siguiente esquema (Ver Fig. 49), siendo A el ancho del segmento y B=20 mm:

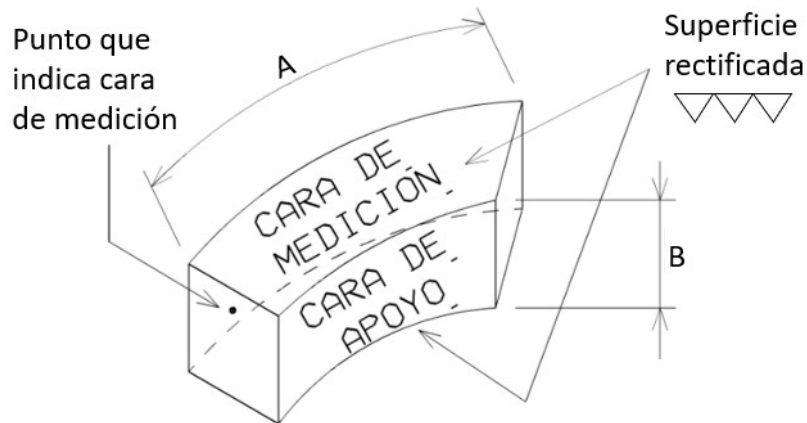


Fig. 49: Esquema de una muestra para metalografía y dureza.

Para el mecanizado de las probetas de Charpy-V estándar según la norma ASTM E23 (Ver Fig. 50):

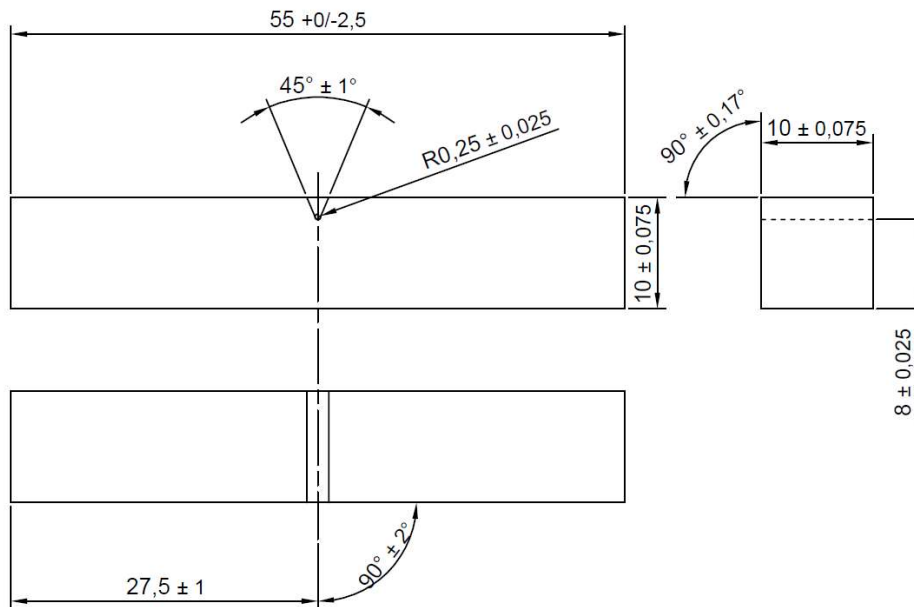


Fig. 50: Esquema de una probeta de Charpy-V (en mm).

Para el mecanizado de las probetas de tracción se siguió el siguiente esquema basado en la norma ASTM E8 (Ver Fig. 51):

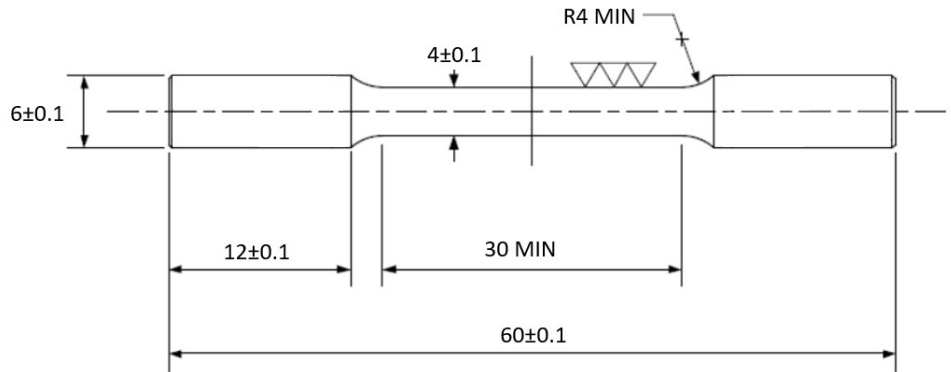


Fig. 51: Esquema de una probeta de tracción (en mm).

Para el mecanizado de las probetas compactas se siguió el esquema presentado a continuación basado en la norma ASTM E1820-15^a (Ver Fig. 52):

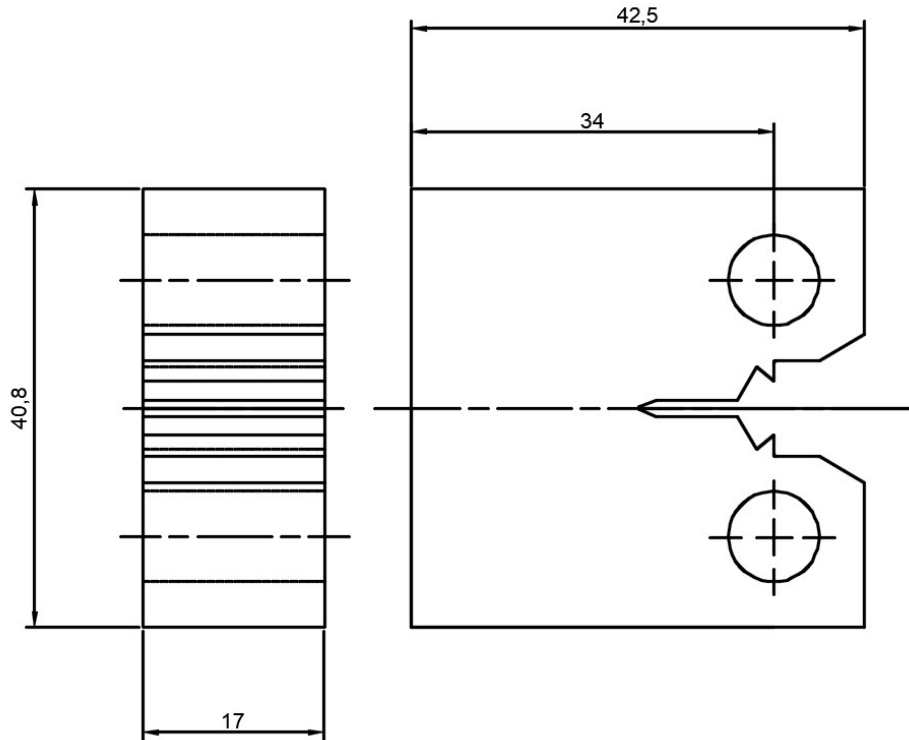


Fig. 52: Esquema de una probeta compacta (en mm).

8.4. Anexo D: Imágenes del ensayo metalográfico

8.4.1. Microscopia óptica

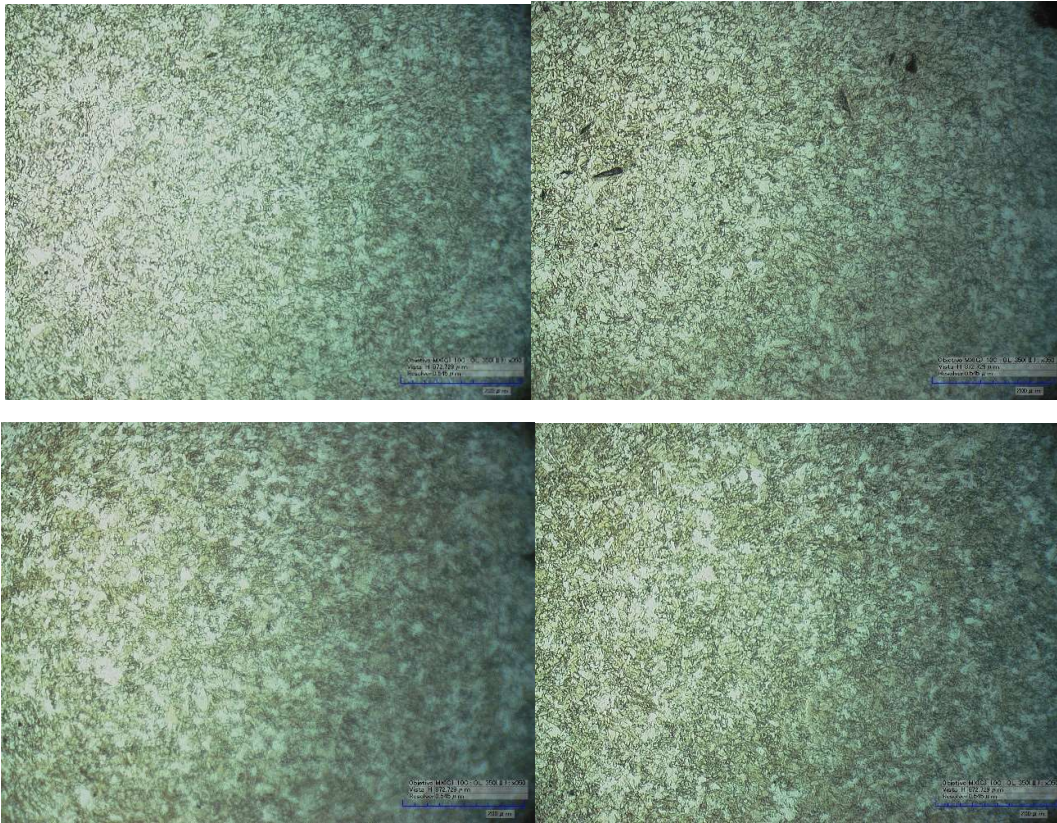
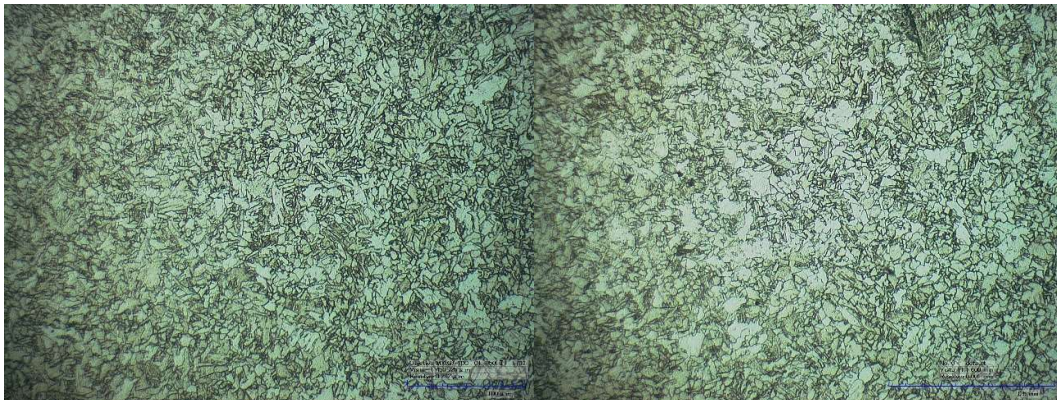


Fig. 53: Imágenes de la microestructura en material base a 350x.



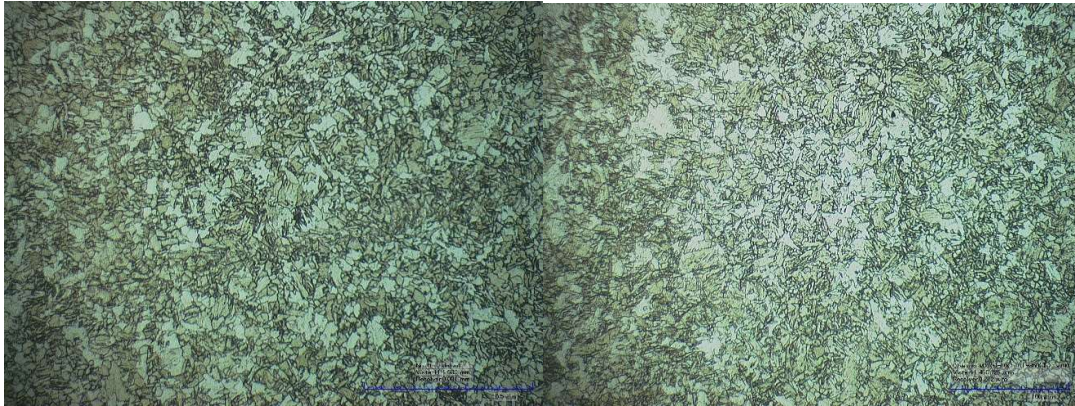


Fig. 54: Imágenes de la microestructura en material base a 700x

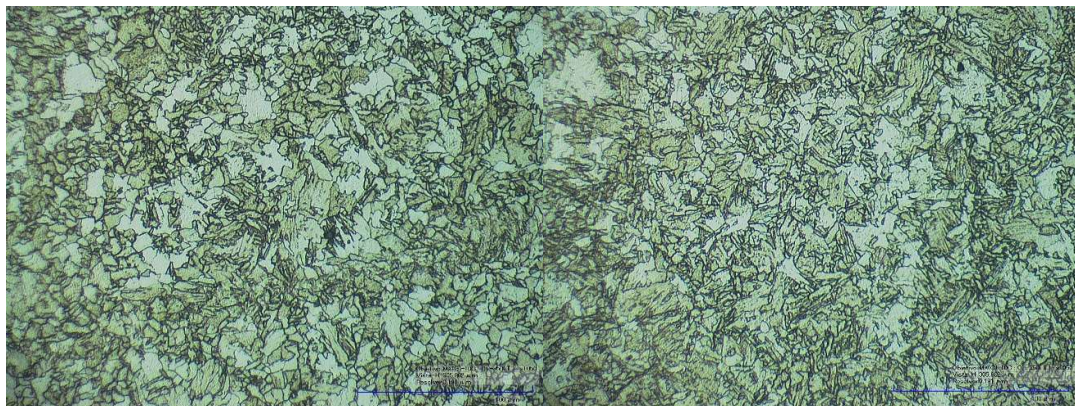
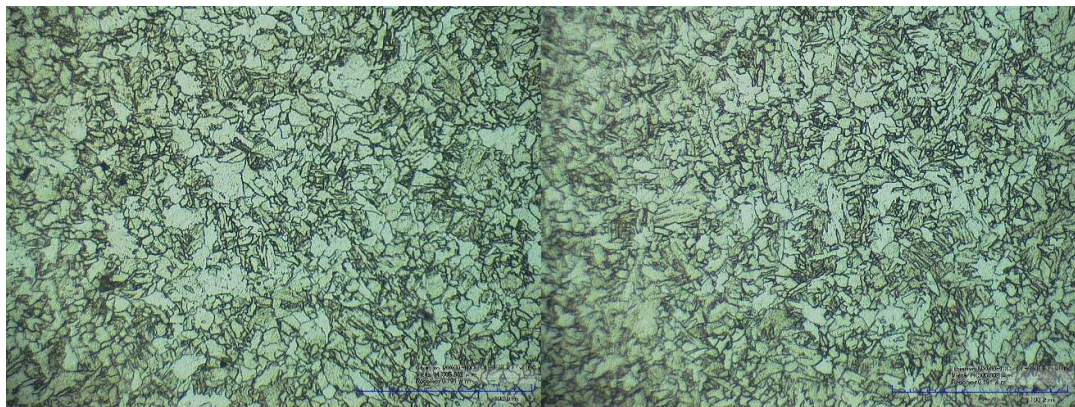


Fig. 55: Imágenes de la microestructura en material base a 1050x.

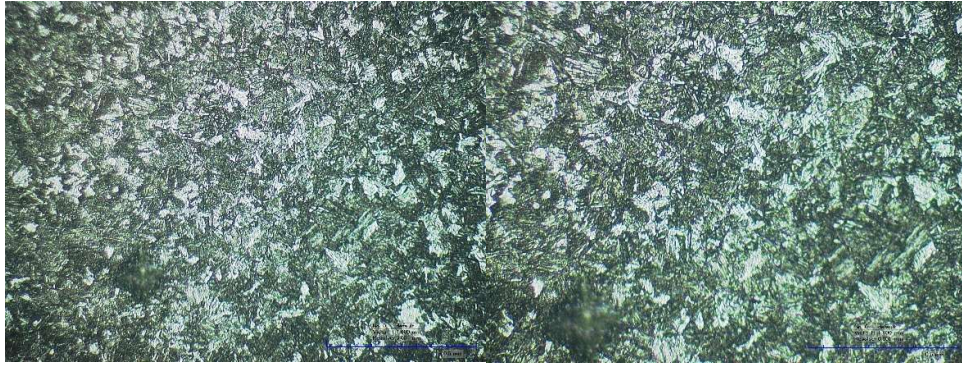


Fig. 56: Imagen de la microestructura en material base a 700x y a 1050x en el punto 1.

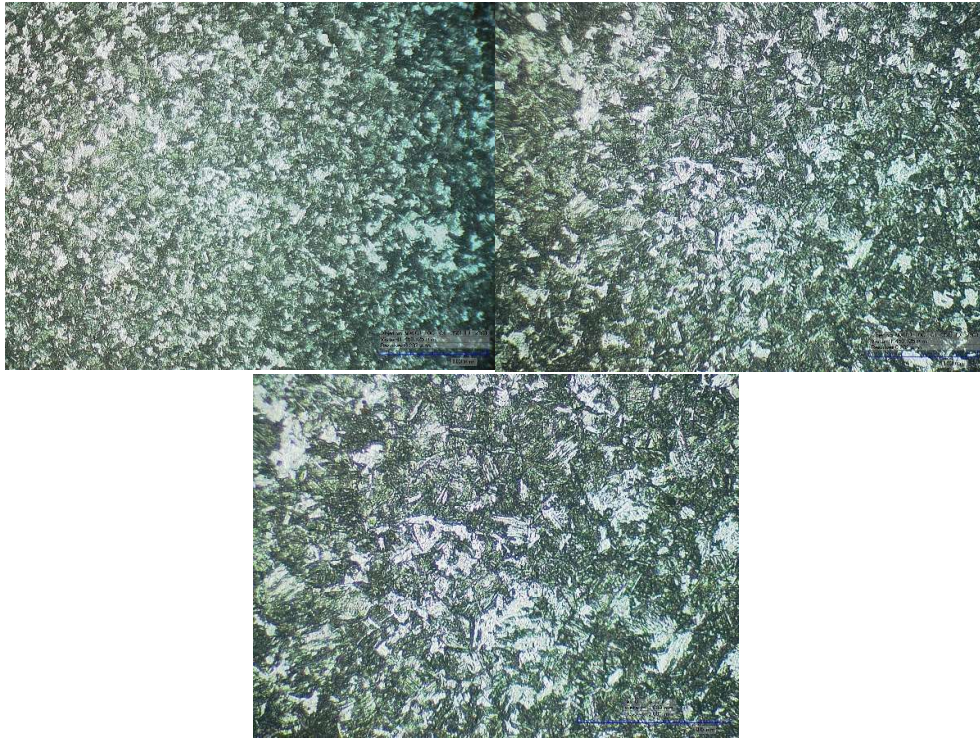


Fig. 57: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 2.

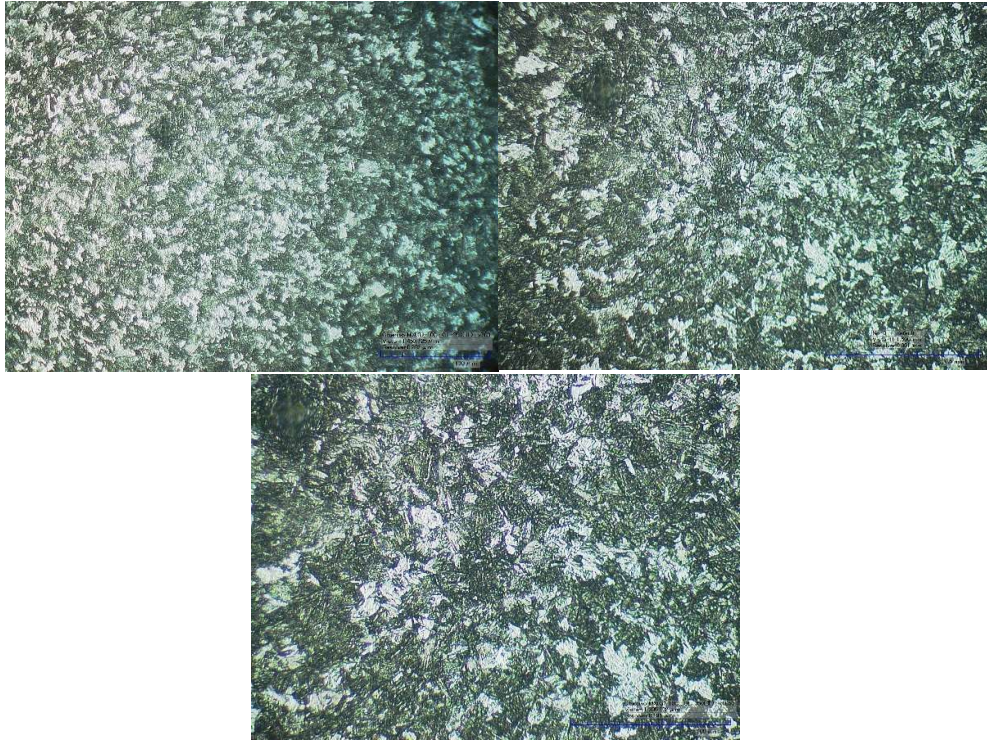


Fig. 58: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 3.

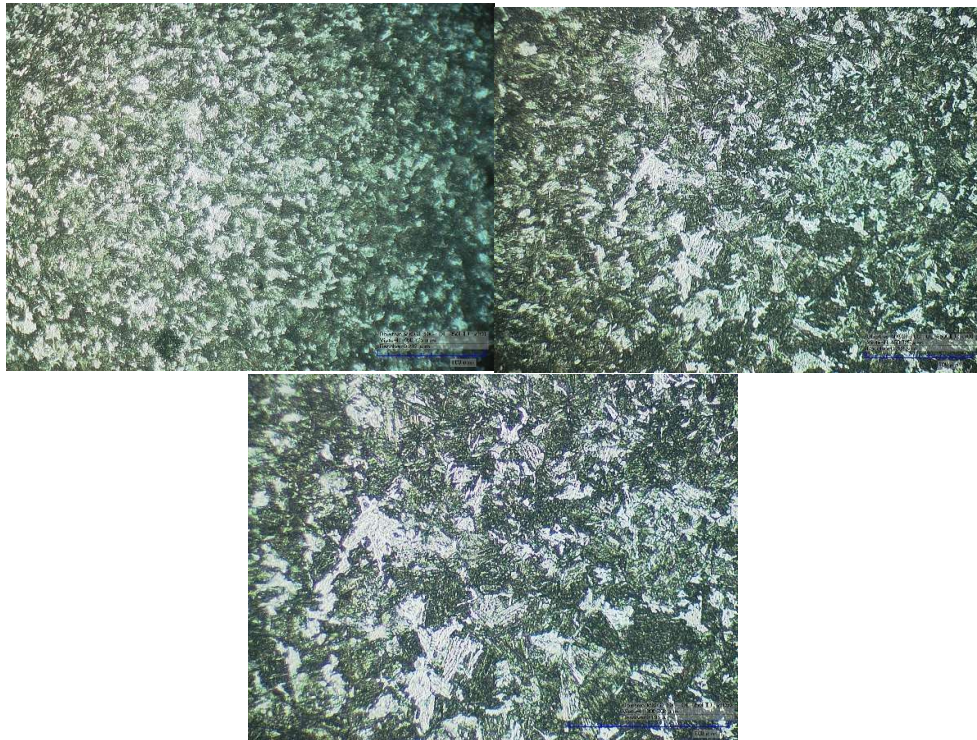


Fig. 59: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 4.

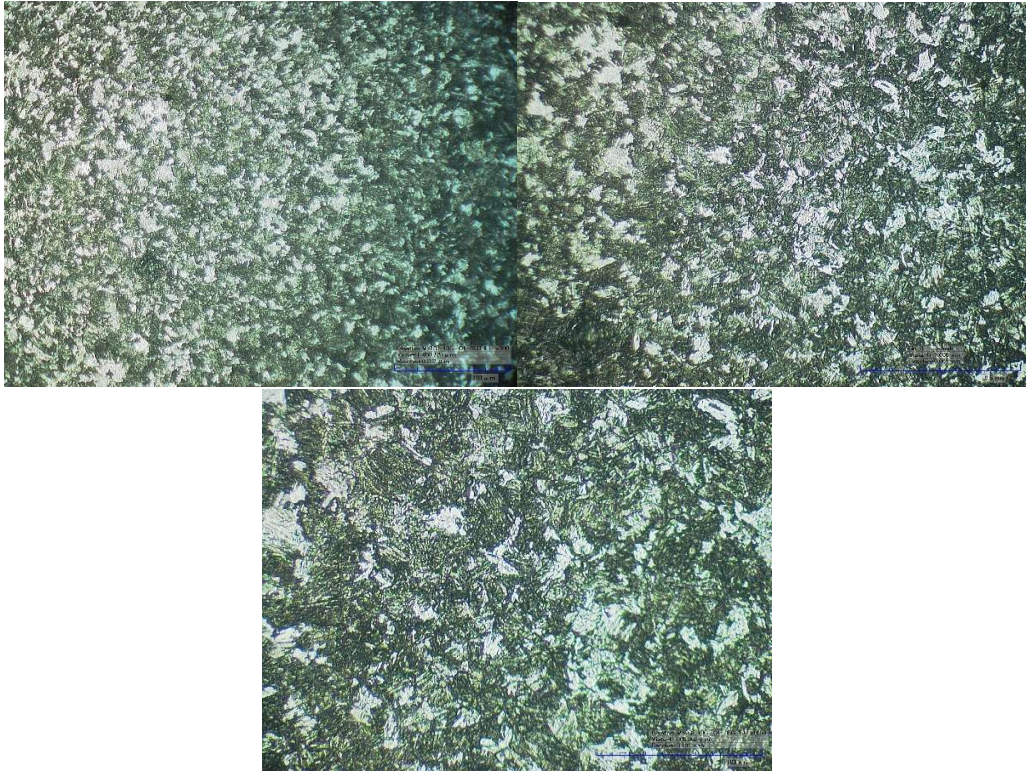


Fig. 60: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 5.

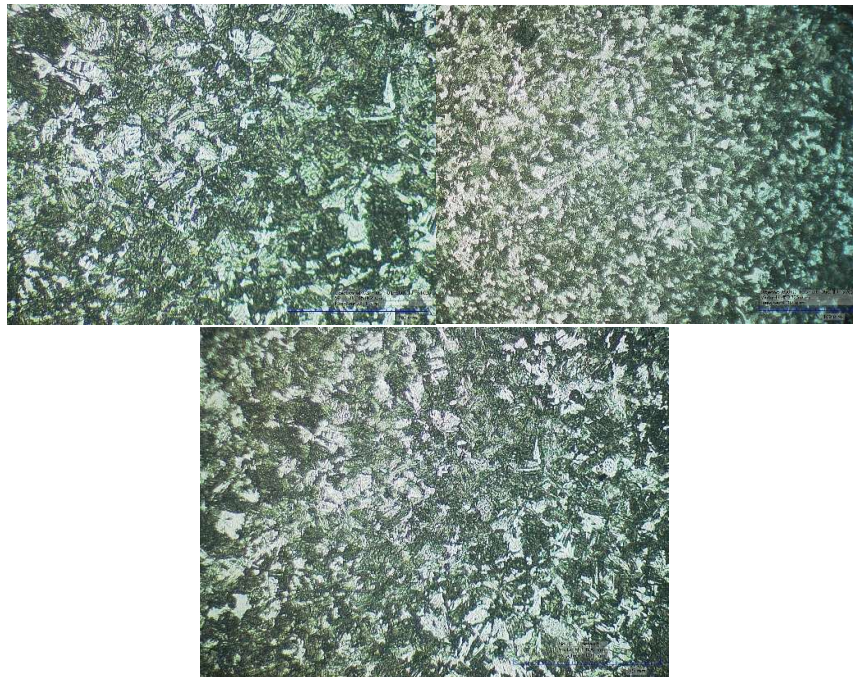


Fig. 61: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 6.

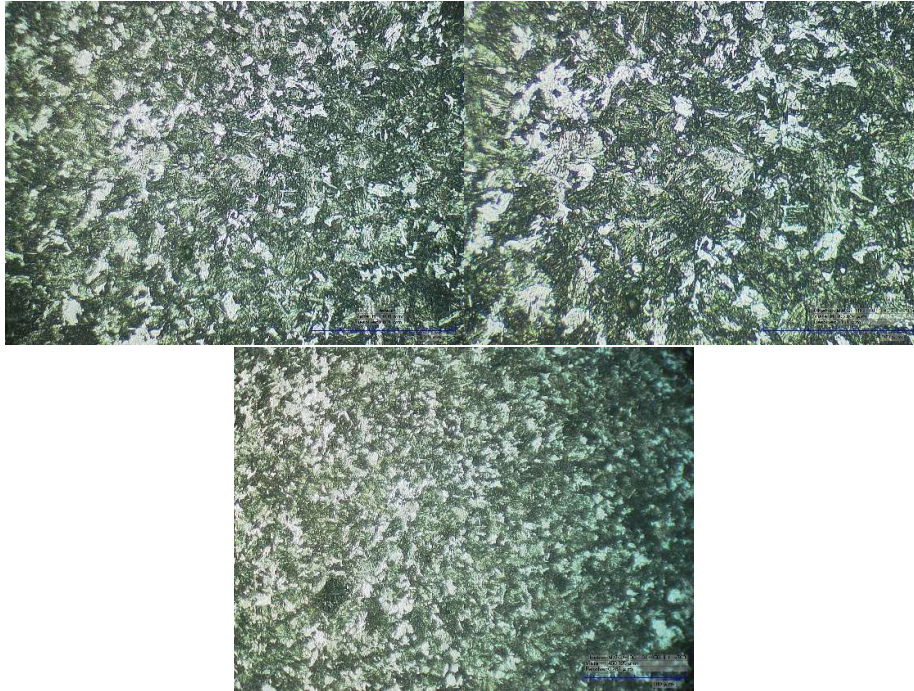


Fig. 62: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 7.

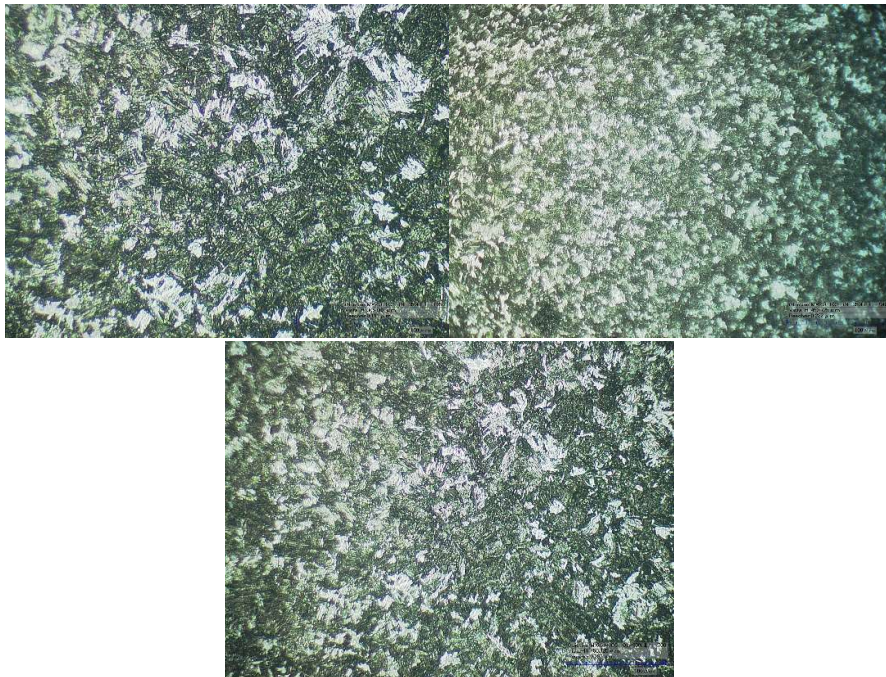


Fig. 63: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 9.

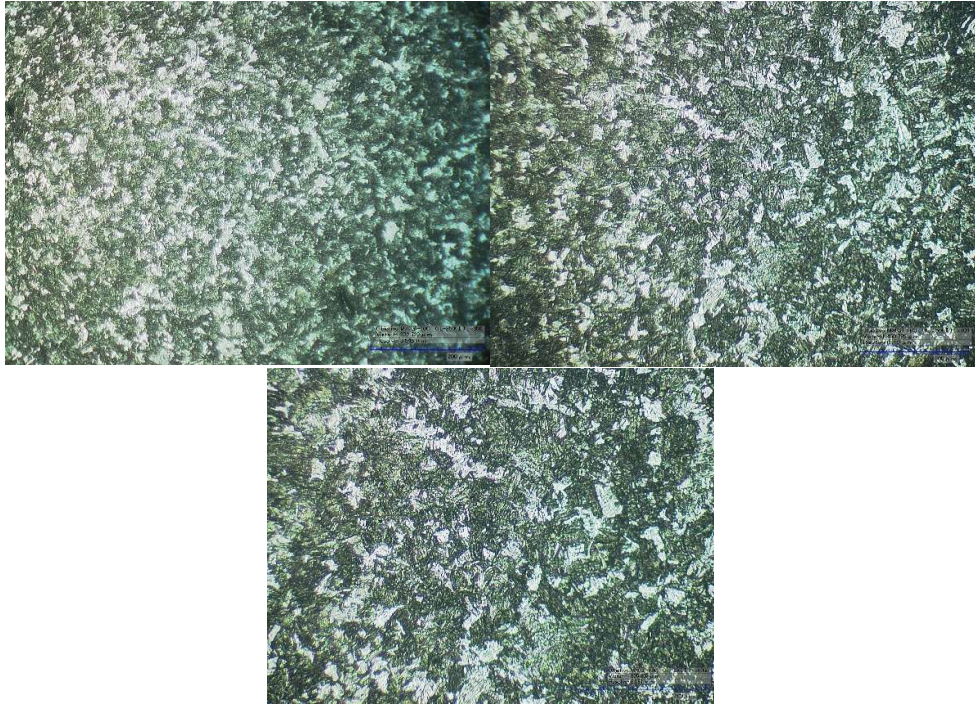


Fig. 64: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 10.

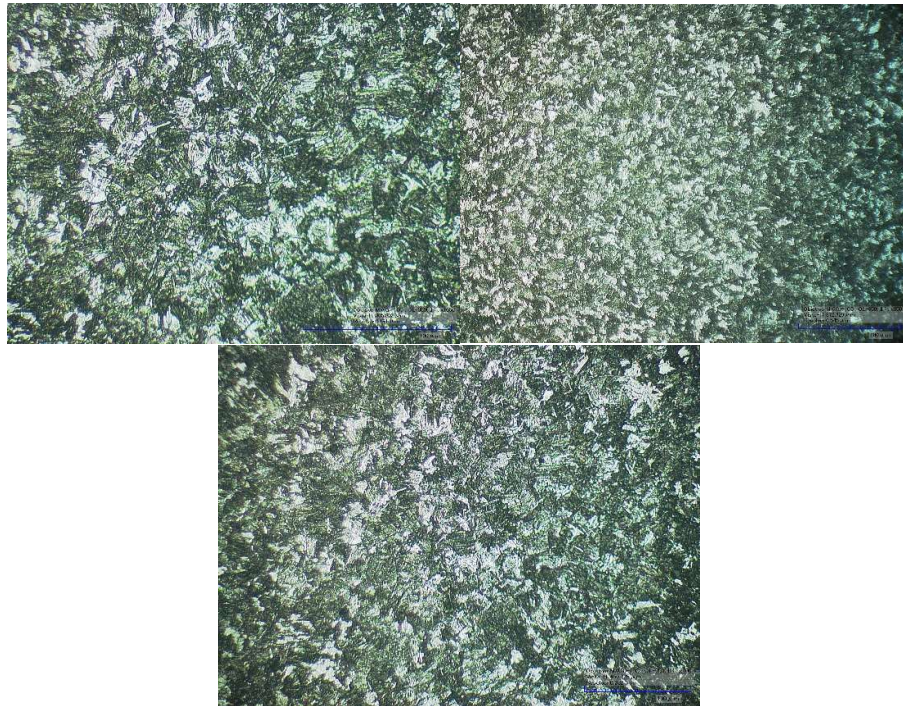


Fig. 65: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 11.

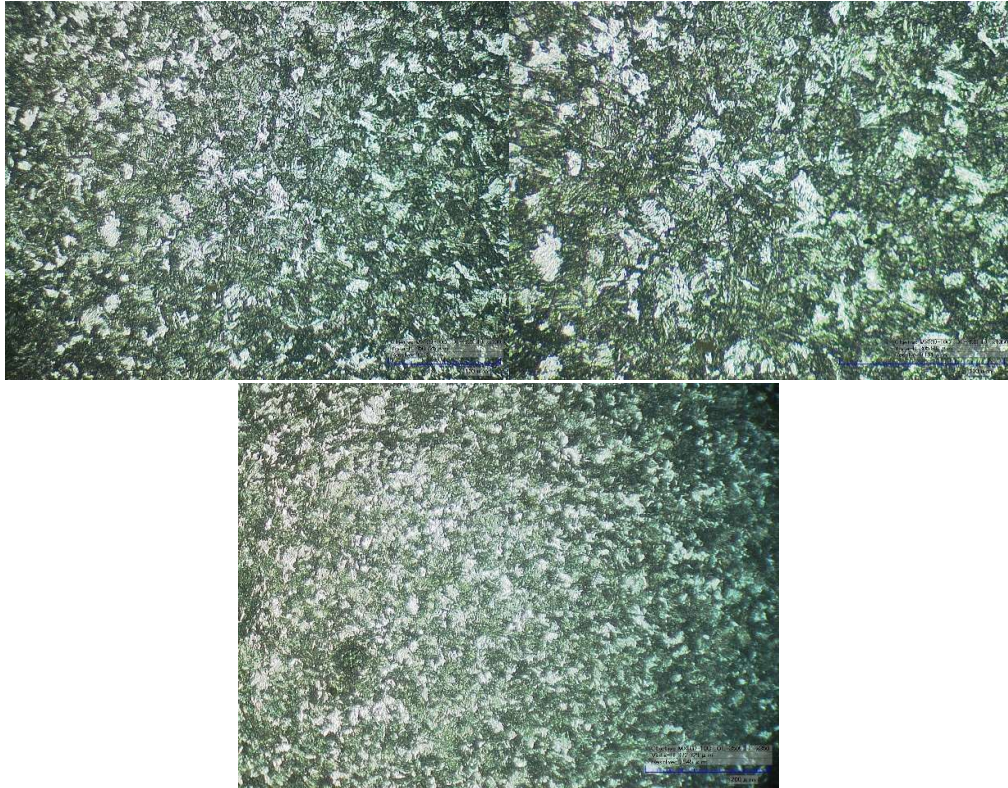


Fig. 66: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en el punto 12.

8.4.2. Microscopía de barrido electrónico

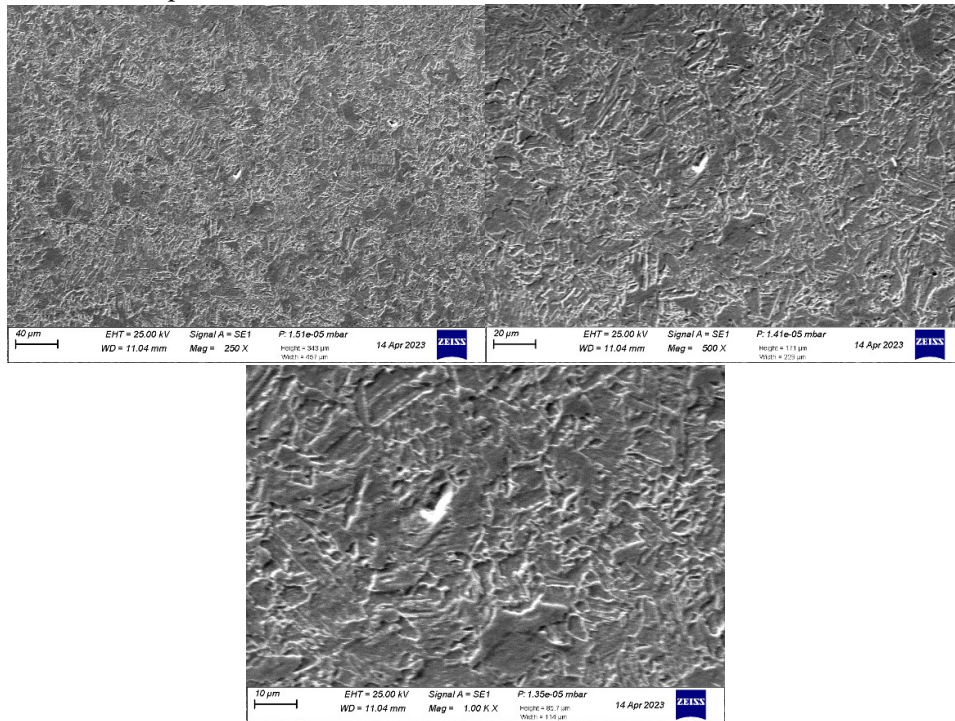


Fig. 67: Imágenes de la microestructura en material base a 250x, 500x y 1050x en la posición ID.

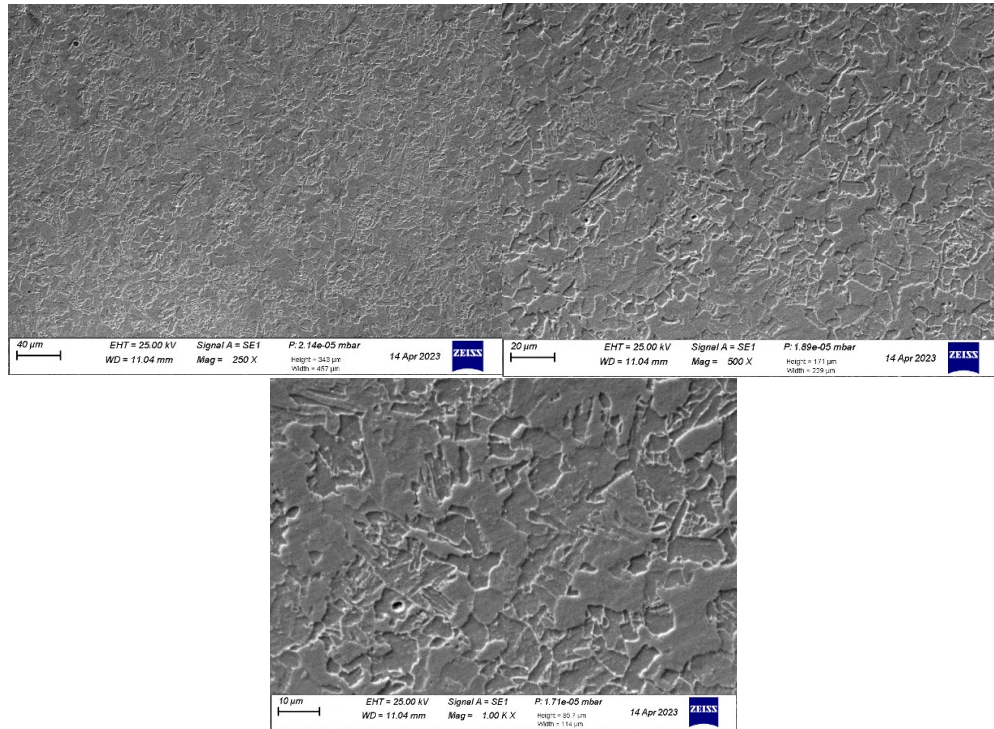


Fig. 68: Imágenes de la microestructura en material base a 350x, 700x y 1050x en la posición CENTER.

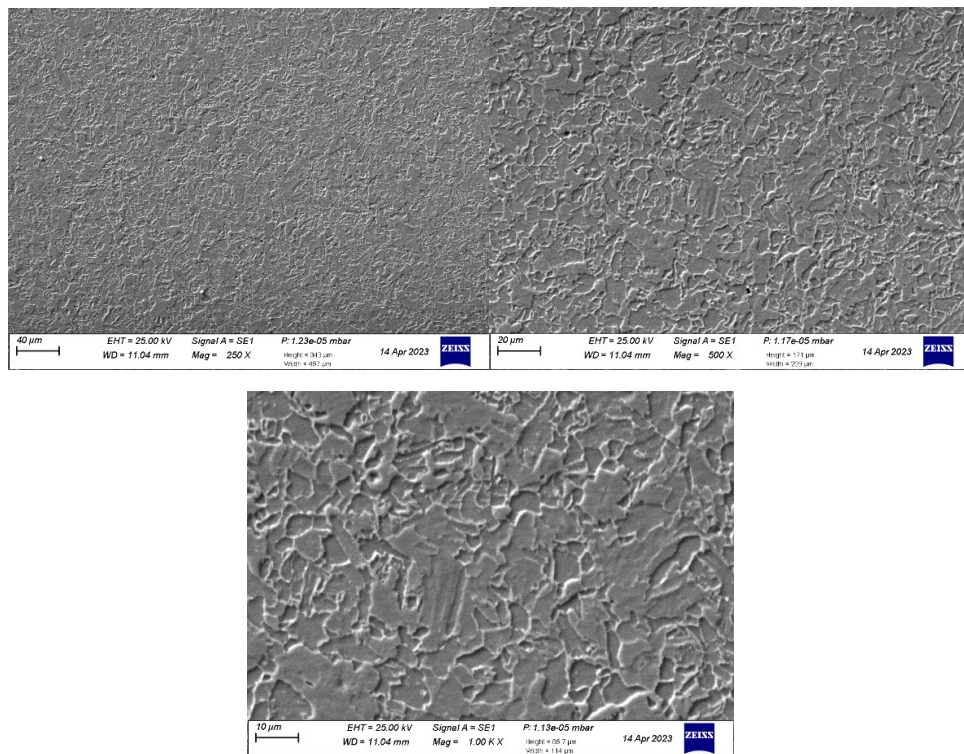


Fig. 69: Imágenes de la microestructura en material base a 250x, 500x y 1050x en la posición OD.

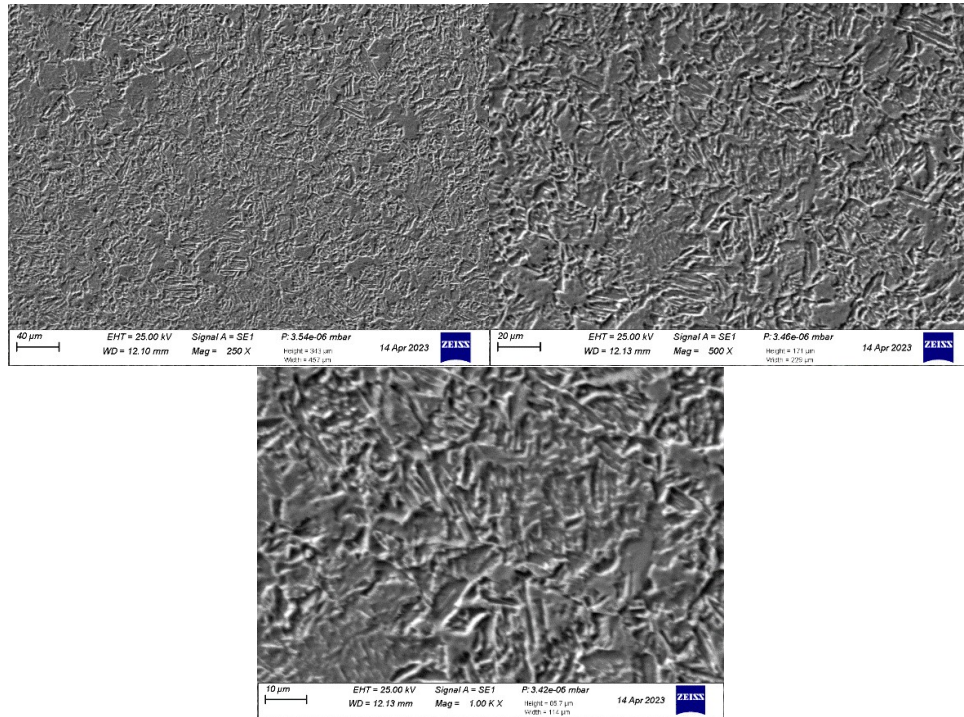


Fig. 70: Imágenes de la microestructura en material templado a 250x, 500x y 1050x en la posición ID.

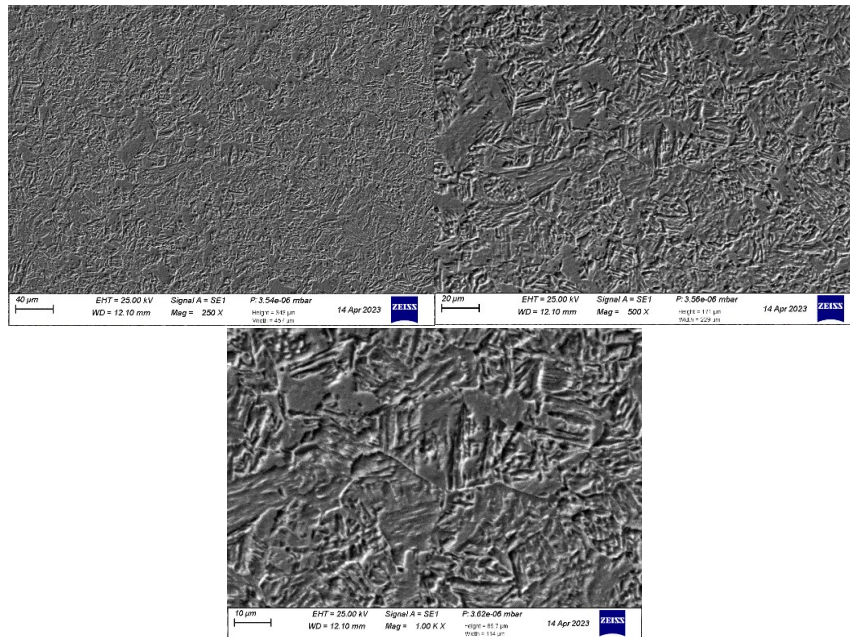


Fig. 71: Imágenes de la microestructura en material templado a 250x, 500x y 1050x en la posición CENTER.

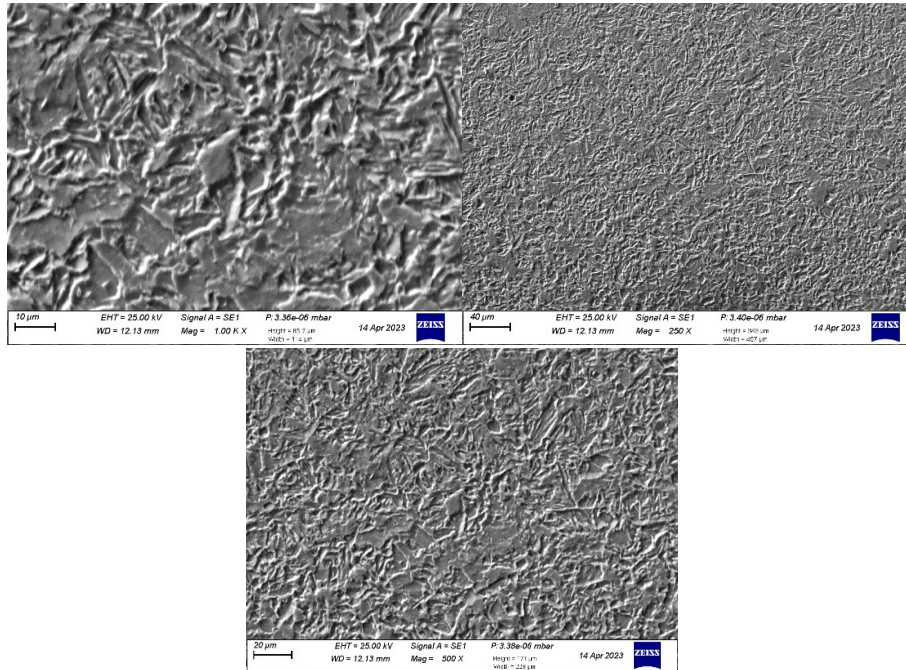


Fig. 72: Imágenes de la microestructura en material templado a 250x, 500x y 1050x en la posición OD.

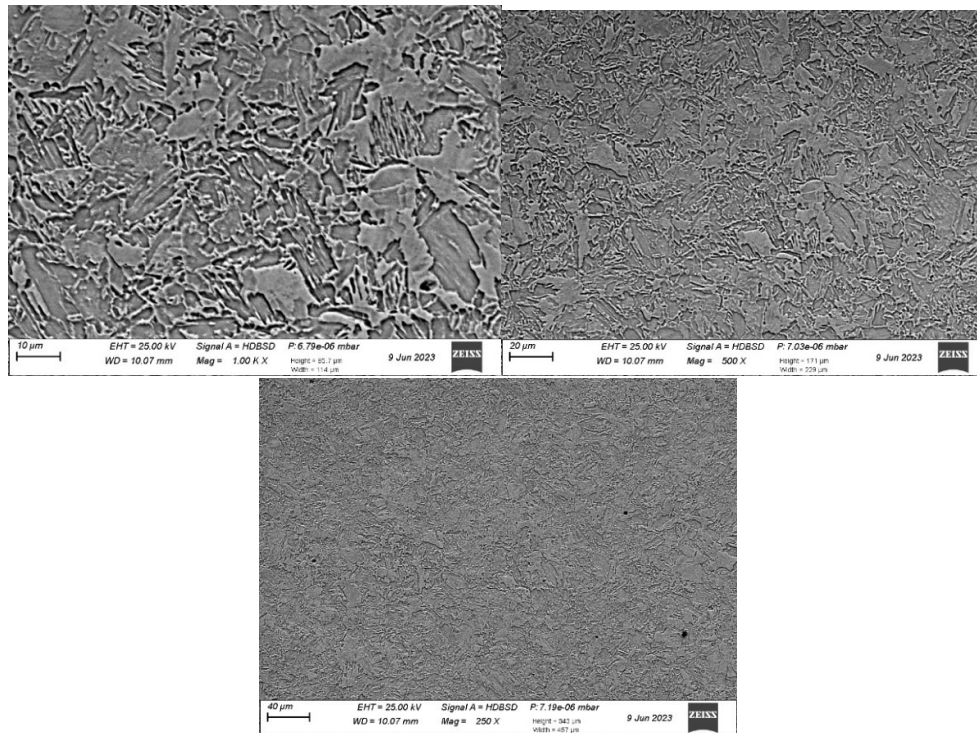


Fig. 73: Imágenes de la microestructura en material strained a 250x, 500x y 1050x en la posición ID.

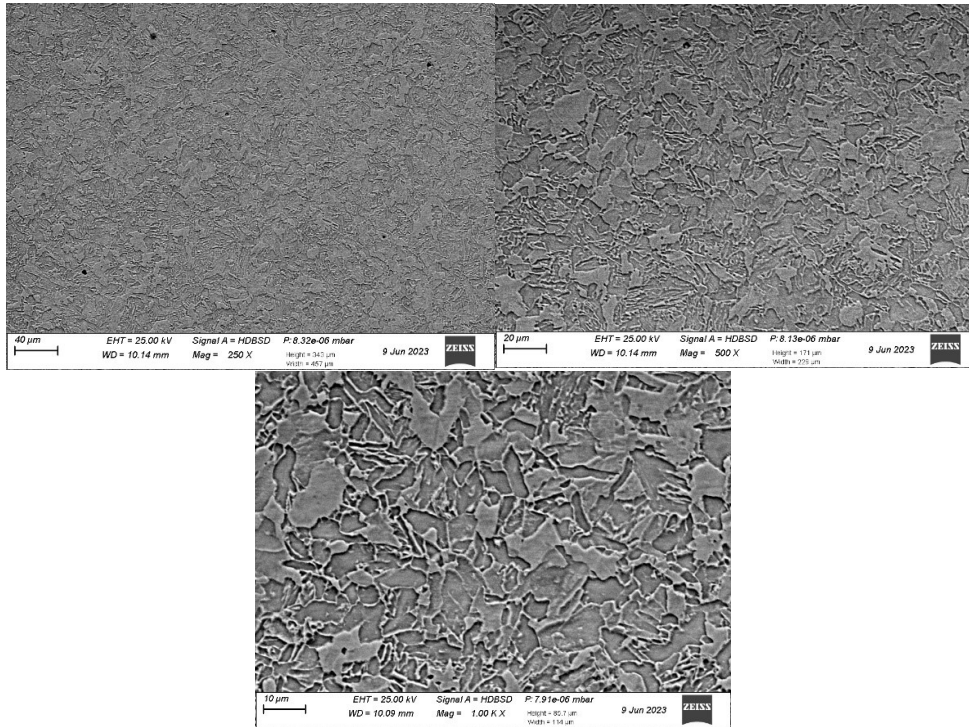


Fig. 74: Imágenes de la microestructura en material templado a 250x, 500x y 1050x en la posición CENTER.

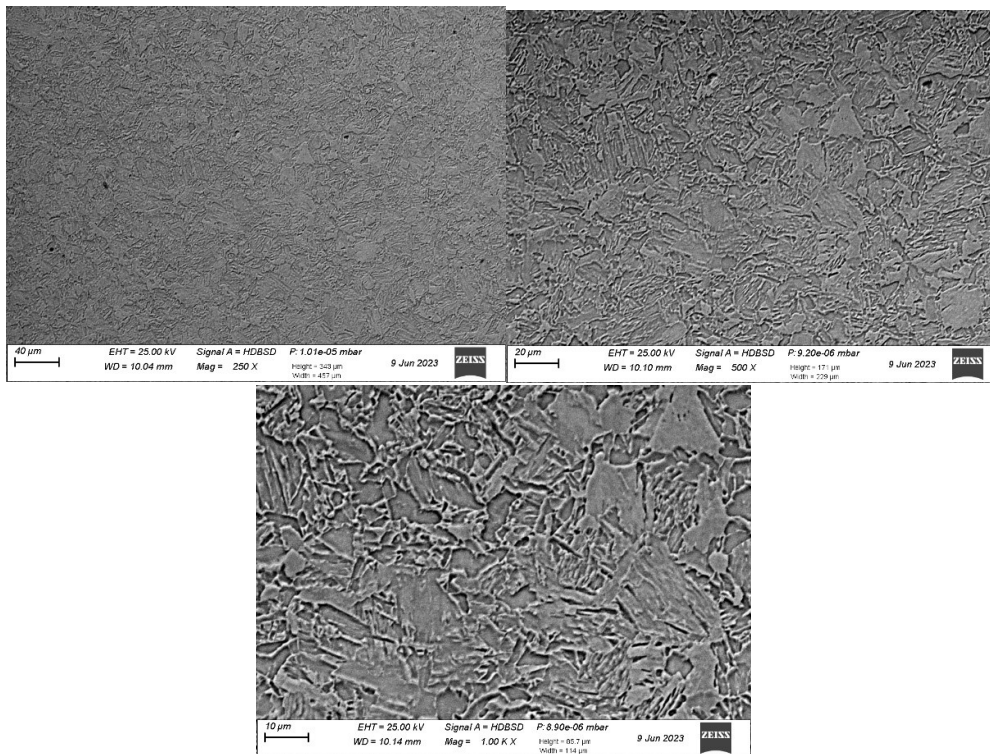


Fig. 75 : Imágenes de la microestructura en material templado a 250x, 500x y 1050x en la posición OD.