

PMM/T - 32/96

IT/T - 12/96

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

EVALUACION DE LA SUSCEPTIBILIDAD DE MATERIALES RESISTENTES A LA SSC A TRAVES DEL SLOW STRAIN RATE TEST

Pablo Vizcaino

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

**Evaluación de la Susceptibilidad de Materiales
Resistentes a la SSC a través del Slow
Strain Rate Test (*)**

por Lic. Pablo Vizcaíno

Director

**Ing. Teresa Perez
Dr. Guillermo Fitzsimons**

**(*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de
Materiales**

República Argentina

1996

ÍNDICE

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

Capítulo 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
FISURACIÓN INDUCIDA POR EL MEDIO	3
FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO (HE)	3
REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL INGRESO DE HIDRÓGENO AL MATERIAL	5
FACTORES DEPENDIENTES DEL MEDIO QUE AFECTAN A LA SSC	7
FACTORES DEPENDIENTES DEL MATERIAL QUE AFECTAN A LA SSC	8
COMPOSICIÓN QUÍMICA	8
MICROESTRUCTURA	13
EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	14

Capítulo 3

OBJETIVOS	15
-----------	----

Capítulo 4

CARACTERÍSTICAS DEL ENSAYO SSRT	16
PARÁMETROS DE EVALUACIÓN	18

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL UTILIZADO	19
CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE EVALUACIÓN	22

Capítulo 5

MATERIALES ENSAYADOS	25
----------------------	----

Capítulo 6

MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES CON UN SOLO TRATAMIENTO TÉRMICO	27
MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES CON DOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS	27
ANÁLISIS DE INCLUSIONES	33
PROPIEDADES MECÁNICAS	34

Capítulo 7

ENSAYOS REALIZADOS	36
--------------------	----

Capítulo 8

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
REPRODUCIBILIDAD DEL ENSAYO	38
ÍNDICE DE FRAGILIZACIÓN (EI)	38
DEFORMACIÓN RELATIVA NORMALIZADA	42
EL EFECTO DEL pH	49

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN	49
EFFECTOS DEL HIDRÓGENO EN DISTINTAS ETAPAS DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA	53
ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA	57
ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA	58
EFFECTO DEL HIDRÓGENO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN ACEROS AL CARBONO	67
EFFECTO SOBRE LA FLUENCIA	68
COEFICIENTE DE ENDURECIMIENTO	72

Capítulo 9

CONCLUSIONES	78
REFERENCIAS	80

Apéndice I

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPAMIENTO UTILIZADO	88
--	----

Apéndice II

PROPAGACIÓN DE ERRORES PARA EL INDICE DE FRAGILIZACIÓN, LAS VELOCIDADES Y LA DEFORMACIÓN RELATIVA	94
AGRADECIMIENTOS	103

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El efecto negativo que tiene la incorporación de hidrógeno sobre la fractoténacidad de los aceros es largamente conocido. Este fenómeno se conoce como fragilización por hidrógeno (HE).

Un acero al carbono, en presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) está expuesto a sufrir este proceso de incorporación de hidrógeno con la consiguiente disminución de su fractoténacidad.

Este efecto se vuelve más marcado con el aumento de la resistencia mecánica del acero.

Los fenómenos involucrados bajo esta denominación son varios, siendo de particular interés la Fisuración Bajo Tensión en medio Sulfhídrico (SSC). Este fenómeno puede ser de vital importancia en la performance en servicio de tubos destinados a la extracción y/o conducción de petróleo y gas [1].

La disminución de las reservas de petróleo, ha hecho que pozos profundos y agresivos, antes desechados para la explotación por sus altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno ahora sean considerados, lo cual ha requerido materiales con alta resistencia mecánica y resistencia a la SSC.

Estos dos requerimientos, que implican propiedades que crecen en sentidos opuestos han llevado a realizar un gran esfuerzo en el campo la investigación y el desarrollo de aceros. Los trabajos están orientados a lograr una microestructura que permita aumentar simultáneamente, la resistencia mecánica del acero (con tensiones de fluencia entre 110 y 125 Ksi) y su resistencia a la SSC mediante el agregado de aleantes y el tratamiento térmico.

Por otra parte, por razones económicas resulta conveniente utilizar aceros al carbono con bajo contenido de aleantes y alta resistencia mecánica (HSLA), de manera que la investigación y el desarrollo se centra en este campo [2-7].

Naturalmente, los materiales deben ser evaluados en su capacidad para resistir las condiciones que soportarán en servicio. Para el fenómeno que

nos ocupa la Association of Corrosion Engineers (NACE) ha estandarizado algunos de los ensayos más utilizados en la Norma NACE TM 0177-90. Uno de los inconvenientes de dichos ensayos es su duración, que varía entre 15 días y un mes.

Desde el punto de vista de la industria, esperar el resultado durante un mes es un problema. Es por eso que la técnica del Slow Strain Rate Test (SSRT), que permite obtener resultados en unas pocas horas es de sumo interés.

Este ensayo, si bien se comenzó a utilizar en la década del '60 [8], no ha sido normalizado aún, de manera que es necesaria la recopilación de datos a partir del mismo para informar de sus posibilidades y/o limitaciones.

En el presente trabajo se ha determinado la resistencia de distintos aceros al carbono de baja aleación a la SSC, mediante la aplicación del Slow Strain Rate Test (SSRT) y se ha estudiado el efecto de la composición, microestructura, y propiedades mecánicas sobre dicha performance.

Capítulo 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 FISURACIÓN INDUCIDA POR EL MEDIO

El problema de la fisuración inducida por el medio involucra varios tipos de fisuración de causas y orígenes distintos. Esta fisuración puede presentarse con características de propagación estable y relativamente lenta de la fisura o en forma inestable dando lugar a la fractura catastrófica.

Se han propuesto muchos mecanismos para explicar la corrosión bajo tensión (SCC), la fragilización por hidrógeno (HE) y la fragilización por metal líquido (LME), si bien la discusión respecto de la validez y rango de aplicación de cada uno de ellos está aún vigente.

Una de las más recientes [9] ha logrado dar cuenta la mayoría de las observaciones experimentales en SCC y LME, uniendo además estos dos fenómenos de corrosión con algunos casos de HE. Esta se encuentra actualmente sujeta a comprobación experimental.

2.2 FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO (HE)

La fragilización por hidrógeno es un fenómeno que resulta en la pérdida de ductilidad de los metales, por el ingreso de hidrógeno atómico y su difusión en la red cristalina. Dependiendo de la resistencia del material, los elementos de aleación, el nivel de inclusiones y la microestructura, la presencia de hidrógeno en solución sólida combinada con la aplicación de tensiones de tracción puede causar la fractura frágil del metal o aleación.

El hidrógeno puede ingresar al material por carga catódica de la probeta en presencia de un medio ácido y también como resultado de la reacción electroquímica entre el metal y un medio que contenga reactivos hidrogenados estables como sulfuro de hidrógeno o amoníaco en solución acuosa (corrosión libre).

La fragilización por hidrógeno puede clasificarse a su vez en:

- Fisuración Bajo Tensión por Sulfuros (SSC).
- Fisuración Inducida por Hidrógeno (HIC).

- Fisuración Bajo Tensión Orientada Inducida por Hidrógeno (SOHIC)¹.

2.2a FISURACIÓN BAJO TENSIÓN POR SULFUROS (SSC)

La Fisuración bajo Tensión por Sulfuros (Sulfide Stress Cracking, SSC) se produce en soluciones acuosas de sulfuro de hidrógeno.

Este es un fenómeno de especial importancia en la industria petrolera ya que la explotación de pozos de petróleo y gas con concentraciones importantes de sulfuro de hidrógeno y agua está condicionada al desarrollo de materiales resistentes a este tipo de medios.

Este fenómeno es de tipo catódico, a diferencia de la corrosión bajo tensión, ya que la reducción de los iones hidrógeno del medio es la que provee el hidrógeno atómico necesario.

La susceptibilidad de una aleación a la SSC aumenta con la resistencia a la tracción y el trabajado en frío, y decrece con el aumento de la temperatura, siendo mínima la tendencia a la fragilización por encima de los 80°C.

Desde un punto de vista microestructural las estructuras duras como la martensita sin revenir o revenida a baja temperatura, y las bainitas de tipo superior en general son muy susceptibles a sufrir este tipo de falla. En algunos casos esto ocurre sin deformación plástica.

Si el hidrógeno se remueve del metal antes de que se hayan producido fisuras este efecto es reversible y el metal recupera sus propiedades mecánicas originales.

2.2b FISURACIÓN INDUCIDA POR HIDRÓGENO (HIC)

Se manifiesta tanto por la formación de ampollas sobre la superficie del material como por la generación de fisuras internas no originadas en las ampollas.

El hidrógeno ingresa al material y se recombina formando H₂ en defectos (inclusiones, microfisuras, etc.). En la medida en que las fisuras comienzan a propagarse, se unen a otras y de este modo una serie escalonada de fisuras se propaga a lo largo de todo el material.

¹ En la Guidelines on Materials Requirements...[10,11], publicación anual de la EFC (European Federation of Corrosion), se menciona junto con la SOHIC a la SZC (Soft Zone Cracking) mecanismo similar vinculado a la zona afectada por el calor en soldaduras.

Las inclusiones de MnS son promotores de la formación de ampollas debido a la concentración de tensiones que se produce alrededor de los 'tips' de las mismas.

El fenómeno se presenta fundamentalmente en aceros con fluencias inferiores a los 80 ksi [12,13].

Es irreversible, aunque se retire el hidrógeno disuelto en el material no puede eliminarse el hidrógeno molecular de las ampollas y fisuras porque no puede difundir.

Para disminuir la susceptibilidad del acero al HIC es importante mantener lo más bajo posible el contenido de azufre. El agregado de calcio o de tierras raras da a los sulfuros forma esférica, lo cual disminuye su acción como iniciadores de fisuras. El agregado de cobre, que en cantidades mayores al 0.2% reduce la permeación de hidrogeno, también tiene un efecto benéfico.

2.2c FISURACIÓN BAJO TENSIÓN ORIENTADA INDUCIDA POR HIDRÓGENO (SOHIC)

En este tipo de fisuración se forman pequeñas fisuras una dirección perpendicular a la dirección de la tensión aplicada, sea esta externa o residual. El aspecto final del material es un arreglo tipo 'escalera' de las fisuras. El modo de fractura puede clasificarse como una SSC causada por una combinación de tensiones externas y la deformación local alrededor de las fisuras inducidas por hidrógeno.

Este tipo de fisuración ha causado fallas en servicio en el pasado [14,15], pero no hay fallas reportadas a partir del uso de aceros microaleados para medio ácido [16].

2.3 REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL INGRESO DE HIDRÓGENO AL MATERIAL

La generación e incorporación de hidrógeno en soluciones acuosas ácidas, en presencia de H₂S, ocurre a través de las siguientes reacciones [17]:

Reacción Anódica



Reacción Catódica



Reacción Neta:



El hidrógeno atómico adsorbido en la superficie del metal puede evolucionar de dos maneras, o se recombina formando hidrógeno molecular a través de las reacciones:



o bien es absorbido por el metal, a través de la reacción:



La fracción de hidrógeno que ingresa al material está determinada por la competencia entre las reacciones de absorción y adsorción. Algunos elementos favorecen la absorción, haciendo más lenta la reacción de recombinación. Uno de estos elementos es el azufre, lo cual torna crítica la situación en medio sulfhídrico.

2.4 FACTORES DEPENDIENTES DEL MEDIO QUE AFECTAN A LA SSC

Las principales características del medio que influyen en la fragilización de un metal en presencia de sulfuro de hidrógeno son:

- Concentración de H_2S .
- Nivel de acidez del medio (pH).
- Contenido de agua.
- Temperatura.
- Tensiones externas

2.4a CONCENTRACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO

En general, a menor concentración de sulfuro de hidrógeno, la susceptibilidad a la fisuración es menor.

La concentración de sulfuro en un cierto fluido es función de su presión parcial en la fase acuosa, que, a su vez, depende de la presión total.

Se considera [18], que si la presión parcial de H_2S en un pozo de gas con agua es menor que 0.05 psi (3.4×10^{-3} MPa) no resulta necesario utilizar materiales resistentes a la corrosión sulfhídrica.

2.4b EFECTO DEL pH

Si el pH disminuye hay un crecimiento de la velocidad de disolución del material y, por consiguiente, de la reacción catódica de producción de átomos de hidrógeno, aumenta la velocidad de entrada de hidrógeno en el metal y, como consecuencia, la susceptibilidad a la fisuración. La fisuración difícilmente ocurra con un pH neutro y si éste se encuentra por encima de 6 disminuye considerablemente la posibilidad de daños [19].

2.4c CONTENIDO DE AGUA

Un porcentaje de humedad por debajo del punto de rocío disminuye la tendencia a la fisuración [20].

2.4d EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura tiene un efecto importante sobre la susceptibilidad a la SSC [21,22]. La mayor susceptibilidad se presenta a temperatura ambiente (25°C). A mayores temperaturas, debido a que la permeación de hidrógeno disminuye, hay un aumento de la resistencia. Por debajo de la temperatura ambiente la velocidad de difusión disminuye, por lo que también hay un aumento de la resistencia a la fisuración.

Se considera que por encima de los 80 a 90°C la tendencia a la SSC disminuye notablemente.

2.4e TENSIONES

Dado que la SSC es un fenómeno que depende de las tensiones, la resistencia de un material es función del nivel total de tensiones que soporta. Estas incluyen tanto a las externas como a las residuales, aunque estas últimas son en realidad una característica del material ya que dependen de su historia termomecánica.

2.5 FACTORES DEPENDIENTES DEL MATERIAL QUE AFECTAN A LA SSC

Sobre la base de los resultados de un gran número de trabajos, hay un acuerdo generalizado con respecto a que los aceros con composición química del tipo AISI41XX, con estructura martensítica revenida poseen muy buena resistencia a la SSC [4,23]. Sin embargo, existen discrepancias sobre la influencia de las distintas variables. Estas discrepancias se deben, en parte, a las diferentes condiciones de experimentación, como ser: método de ensayo, resistencia mecánica del material o composición química.

La gran cantidad de variables que afectan la performance de un material en este tipo de medios se pueden ubicar en dos grandes grupos: composición química y microestructura.

2.5a COMPOSICIÓN QUÍMICA

La presencia de los diferentes elementos aún en cantidades pequeñas tiene efectos macroscópicamente observables en las propiedades

mecánicas del material. Su influencia es en algunos casos motivo de discusión, mientras que en otros existe acuerdo ya sea acerca de sus efectos benéficos o perjudiciales.

La cuantificación de estos efectos es particularmente difícil, ya que las variables en juego no sólo son la concentración de cada elemento, sino la forma en la que se encuentran, ya sea en solución sólida o combinados y su efecto sobre la microestructura.

a-1 EFECTO DEL CARBONO

El incremento del contenido de carbono resulta en una mayor tensión de fluencia, reduciéndose la tensión umbral para la SSC [24]. Si bien algunos autores [25] consideran que el incremento en el contenido de carbono es perjudicial para la SSC, existe acuerdo en que para los tenores de carbono que habitualmente se manejan (0.18 y 0.30%) este no modifica la resistencia a la fisuración sulfhídrica. Esto resulta válido en el caso de que se mantengan las restantes variables constantes, como la resistencia a la tracción [5].

La cantidad de carbono se mantiene por debajo de 0.30 para evitar la formación de fisuras de temple.

a-2 EFECTO DEL MANGANESO

El manganeso es un aleante utilizado habitualmente por su efecto benéfico sobre la templabilidad y su bajo costo. Algunos autores [26,27] sostienen que el manganeso disminuye la resistencia a la SSC. Cabe señalar también que el Mn forma sulfuros (MnS), cuyas interfases con la matriz son lugares de iniciación de fisuras en el material fragilizado [28], lo que hace necesario mantener bajo el contenido de azufre.

Por razones de costo y templabilidad existe acuerdo en que el contenido de Mn no debe ser menor al 0.4%.

a-3 EFECTO DEL NÍQUEL

Reduce la temperatura de transformación A_{c1} . Se lo ha encontrado perjudicial cuando el contenido supera el 1%. [29]. Algunos autores han observado un deterioro de la resistencia a la SSC aún para contenidos

del 0.5% [24]. La norma NACE MR0175-90 establece que para aceros al carbono y de baja aleación el contenido de níquel no debe exceder el 1% [30]. Este es el único elemento para el cual la norma establece un límite de contenido.

a-4 EFECTO DEL SILICIO

Respecto de su efecto hay informes contrapuestos.

Algunos autores [30] han encontrado que un aumento del silicio de 0.5 al 2% produce un marcado descenso de la resistencia a la SSC. Por otra parte se ha reportado que disminuye la velocidad de propagación de fisuras [31].

Otros autores han señalado que un aumento de silicio de 0.24 a 0.85% en aceros AISI 4130 no influyó en la templabilidad ni en la resistencia a la SSC [3].

El silicio es un fuerte endurecedor de la ferrita. Sin embargo la trabajabilidad de aceros de alto silicio es limitada [31].

En resumen, estos resultados indican que su uso extensivo requiere todavía un cuidadoso desarrollo.

a-5 EFECTO DEL MOLIBDENO

El molibdeno incrementa la templabilidad de un acero, permite aumentar la temperatura de revenido, endurece por solución sólida y mejora la fractotenacidad. Previene además segregación de elementos fragilizadores al borde de grano austenítico [32]. Es por eso que su adición mejora la resistencia a la SSC.

Tiene efectos benéficos en la resistencia a la SSC, particularmente cuando el cromo no está presente [24].

No existe un completo acuerdo en cuanto al rango óptimo de contenidos de Mo. Algunos autores [33, 34] han encontrado que, en aceros templados y revenidos (tipo 4130) la presencia de molibdeno, entre 0.75 y 0.9% mejora notablemente la resistencia a la SSC.

Estudios recientes [35] indican que el agregado de Mo en cantidades del 0.3% (óptimo) disminuye las temperaturas de transformación de las matrices ferríticas y segundas fases, causando un cambio de las mismas, de bandas perlíticas a islas de martensita/austenita.

Los autores observan que las fisuras paralelas a la dirección de aplicación de la carga se originan en las interfaces ferrita/MnS y en segundas fases bandeadas/ferrita, mientras que las perpendiculares se inician en islas de martensita/austenita.

La contribución de las segundas fases a la fisuración paralela disminuye con el incremento de Mo ya que quiebra esas estructuras bandeadas, mejorando la resistencia a la SSC. En contraste incrementa el contenido de islas de martensita/austenita que favorecen la fisuración perpendicular. Los autores concluyen que el contenido de Mo óptimo que equilibra estos efectos es del 0.3%.

a-6 EFECTO DEL CROMO

Es otro aleante importante ya que aumenta la templabilidad.

Hay opiniones contradictorias respecto del efecto que su adición produce sobre la SSC, ya que tiene interacciones complejas con el Mo y Cu.

Algunos autores [29,36] han encontrado que la susceptibilidad a la SSC aumenta para contenidos del 1 al 1.5%.

a-7 EFECTO DEL BORO

Se adiciona para aumentar la templabilidad, debido a que, al segregarse a borde de grano, retrasa la transformación austenita-ferrita.

Para conservarlo en solución sólida es necesario evitar su precipitación como nitruros de boro. Para ello se adicionan elementos fijadores de nitrógeno como titanio, niobio y aluminio. Se considera que un beneficio indirecto en la resistencia a la SSC surge del hecho de que la adición de B permite reducir la concentración de Mn. Un 0.001% de boro tiene un efecto comparable a un 1% de manganeso sobre la templabilidad.

a-8 EFECTO DEL TITANIO

El Ti tiene una notable influencia en el refinamiento de la microestructura. Los NTi y Ti(CN) precipitan en bordes de grano durante el austenizado retardando el crecimiento del grano austenítico.

El rol fundamental del titanio es fijar el nitrógeno, evitando la precipitación del boro [27].

Algunos estudios informan de cierta interacción entre los nitruros de titanio y las inclusiones de MnS para formar inclusiones globulares de TiS [37], mientras que otros más recientes han observado la coexistencia de ambos tipos de inclusiones. En cualquier caso se señala la conveniencia de que su tamaño no supere 1μ , para impedir su acción como iniciadores de fisuras en SSC [16].

a-9 EFECTO DEL NIOBIO

El niobio aumenta tanto la resistencia a la tracción como la resistencia a la SSC en aceros del tipo AISI 4130/35. Asimismo eleva el punto de fluencia. Contribuye a aumentar la resistencia a la SSC ya que es un refinador por excelencia del grano austenítico previo. La formación de carburos y carbonitruros de Nb ocurre a altas temperaturas (la máxima velocidad de precipitación se encuentra en el rango 950-1000°C) en los bordes de grano austenítico, anclándolos y de este modo retrasando su crecimiento.

Por otra parte su efecto retardador de la recristalización de la austenita y el incremento de los sitios de nucleación durante la transformación a ferrita determinan una disminución del tamaño de grano ferrítico [38,39]. Con un adecuado diseño de la aleación y de los tratamientos termomecánicos se puede lograr que cierta cantidad de niobio permanezca en solución sólida y precipite durante el revenido.

Sin embargo el uso de este aleante está limitado a tenores inferiores al 0.05% para evitar la pérdida de ductilidad durante el trabajado en caliente.

Por otra parte la adición conjunta de niobio y titanio posee un efecto sinérgico, lográndose una mayor resistencia a la SSC. Su uso conjunto produce carbonitruros finos que controlan el crecimiento del grano austenítico [40] obteniéndose una martensita revenida fina y homogénea.

a-10 EFECTO DEL VANADIO

Algunos autores [3, 41] hallaron que en los aceros Cr-Mo microaleados con vanadio, el endurecimiento por precipitación permite el aumento de la resistencia mecánica sin disminución de la resistencia a la SSC.

El vanadio disminuye la tensión umbral en un monto mucho menor al incremento que provoca en la tensión de fluencia del material [24, 30].

Los aceros endurecidos por adición de vanadio necesitan una mayor temperatura de revenido que los aceros Cr-Mo y Cr-Mn para tener la misma resistencia mecánica. El resultado es una densidad menor de dislocaciones y una distribución de carburos más uniforme en bordes de grano. Esto contribuye a mejorar la resistencia a la SSC [5].

a-11 EFECTO DE LOS ELEMENTOS RESIDUALES

Existe un acuerdo generalizado en la necesidad de mantener tan baja como sea posible la cantidad de elementos como azufre, fósforo, estaño y arsénico.

Algunos autores no han encontrado correlación entre la resistencia a la SSC y el contenido de azufre en aceros comerciales C-75, L-80, 90-SS y 95-SS, haciendo la salvedad de que quizás su efecto no se observó por la presencia predominante de otros factores [42].

Otros han reportado que un incremento en el contenido de azufre aumenta la densidad de sulfuros que actúan como trampas de hidrógeno en las interfaces sulfuro-matriz, disminuyendo la actividad del hidrógeno en la matriz y por ende su efecto fragilizador [43]. Finalmente hay quienes lo señalan como un elemento negativo [28].

Lo anterior muestra la confusión que existe sobre la influencia de las inclusiones de azufre en la SSC.

El fósforo es uno de los elementos que se segregan en borde de grano y está asociado a fracturas intergranulares. El mecanismo propuesto para el incremento de la susceptibilidad a la SSC es que el fósforo segregado impide la recombinación del hidrógeno, además de contribuir a la decohesión intergranular [44].

2.5b MICROESTRUCTURA

Los aceros con estructuras tipo martensítica revenida han demostrado ser los más resistentes a la SSC. Existe un amplio grado de coincidencia respecto de que, para aceros con igual valor de resistencia a la tracción, la susceptibilidad a la SSC es menor en los templados y revenidos (con estructura martensítica) que en los normalizados y revenidos (con estructura bainítica o ferrítica/perlítica) [26]. Estudios recientes indican

que mezclas martensita y bainita inferior tienen mejor respuesta que la martensita revenida sin recrystalizar [2].

2.6c EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

c-1 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE AUSTENIZACIÓN

La variación de la temperatura de austenización modifica el tamaño de grano austenítico. Existe acuerdo con respecto a que un menor tamaño de grano mejora la resistencia a la SSC. El aumento de dicha resistencia es atribuido a que, al incrementarse el área del borde de grano, existe una reducción de la segregación por unidad de área [45].

Además los bordes de grano actuarían como freno a la propagación de fisuras. Por otra parte el tamaño de grano γ afecta la microestructura final a obtener.

Un tamaño de grano grande puede llevar a una microestructura de martensita en placas con prácticamente una única orientación en todo el grano γ , con lo cual la distancia efectiva para el arresto de fisuras es muy grande [2].

Otros autores, afirman que para determinadas composiciones químicas el efecto del tamaño de grano es evidente sólo por encima de cierto valor de resistencia a la tracción [27].

c-2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REVENIDO Y CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO POSTERIOR

La temperatura de revenido condiciona la microestructura final, la segregación y por ende, el nivel de resistencia mecánica. A mayor temperatura de revenido, menor es la resistencia siempre que no se supere la temperatura de transformación [33].

Otro factor a considerar es la velocidad de enfriamiento luego del revenido. Debe evitarse el enfriamiento a bajas velocidades ya que esta situación puede llevar a una fragilización por revenido (la permanencia del material entre 375 y 550°C) [5].

Por otra parte un enfriamiento brusco es indeseable por las tensiones residuales que genera, lo que aumentará notoriamente la susceptibilidad del material a la HIC.

Capítulo 3

OBJETIVOS

Se analizó el efecto de las distintas variables en juego en el ensayo SSRT sobre los resultados obtenidos. También se trató de evaluar las reales posibilidades del ensayo para determinar la performance de aceros al carbono de baja aleación templados y revenidos en medio sulfídrico.

Los objetivos pueden sintetizarse en:

- Estudiar la reproducibilidad del ensayo SSRT.
- Evaluar el efecto del pH.
- Evaluar el efecto de la velocidad de deformación.
- Establecer comparaciones entre materiales y clasificarlos según su resistencia al medio. Estudiar la influencia de la microestructura y los aleantes.
- Determinar las causas de la falla de los materiales. Obtener información que aclare los mecanismos actuantes a partir del estudio de la forma de fractura de la probeta a distintas velocidades, su reducción de área y el tipo de superficie de fractura.
- Establecer el rango de velocidades para el cual se pueda garantizar que el material ha sido fragilizado por el ingreso de hidrógeno y determinar las velocidades a las cuales la sensibilidad del ensayo es mayor.

Capítulo 4

CARACTERÍSTICAS DEL ENSAYO SSRT

4.1 ENSAYO SSRT

Es una tracción a velocidad de deformación constante. Las velocidades a las que se lo realiza varían según los autores [10,11,46,47,48,49]. En líneas generales se consideran Slow Strain Rate a los ensayos realizados en el rango de velocidades de deformación que va de 10^{-7} seg^{-1} a 10^{-4} seg^{-1} .

Es de relativamente corta duración aún a las velocidades más bajas (2 a 20 hs) si lo comparamos con los 15 días que requiere un ensayo Double Cantilever Beam y las 720 horas que requiere un ensayo de tracción según el Método A propuesto en la norma NACE TM0177.

Otra de las ventajas de este ensayo es que es cuantitativo, es decir, a partir de cada probeta ensayada se obtiene una curva de tracción que proporciona varios parámetros de interés, como son la deformación final (ϵ), la tensión de fluencia, la tensión máxima, la tensión de fractura, el diámetro final. Además se obtiene información que sirve para un análisis cualitativo, como la curva Tensión (σ) vs Deformación (ϵ) y la superficie de fractura. Toda esta información combinada permite realizar un estudio comparativo entre distintos materiales, ayuda a dilucidar las causas de los diferentes comportamientos en igualdad de condiciones y reduce el margen de incertidumbre existente en otros ensayos cualitativos, en donde por ejemplo, se establece el tiempo de duración del ensayo como condición para decidir acerca de la buena o mala performance del material.

Las velocidades elegidas son muy bajas en general. Esto aumenta la severidad del ensayo, generando condiciones mucho más duras que las que encontrará un material en servicio. Es por ello que uno de los temas que hoy está en discusión es el rango de velocidades que optimice sus posibilidades.

Por otra parte es necesario comparar la sensibilidad de los parámetros que proporciona este ensayo para evaluar la pérdida de ductilidad de los materiales: la reducción de área y la deformación relativa.

Todo esto nos ha llevado a desarrollar un plan de investigación que permita explotar todas las posibilidades del ensayo así como conocer sus limitaciones.

La European Federation of Corrosion (E.F.C.) en sus 'Guidelines on Materials Requirements For Carbon and Low Alloy Steels For H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production' [10,11], propone cuatro ensayos para evaluar la susceptibilidad de un material a la SSC, uno de ellos es el SSRT (Método E). El objetivo de la EFC es que esta propuesta de ensayos se transforme en breve en una norma ISO.

CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO

El medio propuesto por EFC está compuesto por una solución base que consiste en 50 g/L de cloruro de sodio (NaCl) y 4 g/L de acetato de sodio en agua destilada y desionizada.

En el draft '94 de EFC se fijan dos valores de pH para simular dos medios:

1. Una solución que representa el agua de condensación bajo presiones CO₂ y H₂S, como en pozos de producción de gas. El pH se fija en 3,5 por adición de HCl (ácido clorhídrico) e Na(OH) (hidróxido de sodio) o COOH-CH₃ (ácido acético glacial).
2. Una solución que representa el agua de formación bajo presiones de CO₂ y H₂S, como en pozos productores de petróleo. Se trabaja a un pH de 4,5, logrado por el agregado de HCl y Na(OH).

Esta solución es saturada con sulfuro de hidrógeno (H₂S) o mezclas de CO₂ y H₂S. En nuestros ensayos hemos usado H₂S puro, deaireando la solución previamente con argón de alta pureza.

El pH se mide antes de saturar la solución con H₂S y luego de finalizado el ensayo. La norma exige que la diferencia no sea mayor que $\pm 0,1$ (en caso de superarse este valor el ensayo debe ser descartado).

CARACTERÍSTICAS DE LA PROBETA

La probeta propuesta en la versión de 1994 del draft de EFC [10] (Figura1) tiene un largo total de 100mm, una longitud calibrada de 25mm y un diámetro de 2,5mm (relación 10:1). El acabado superficial debe tener una rugosidad inferior a 0.2μ . Esto impide que las marcas circunferenciales resultantes del maquinado actúen como concentradores de tensiones.

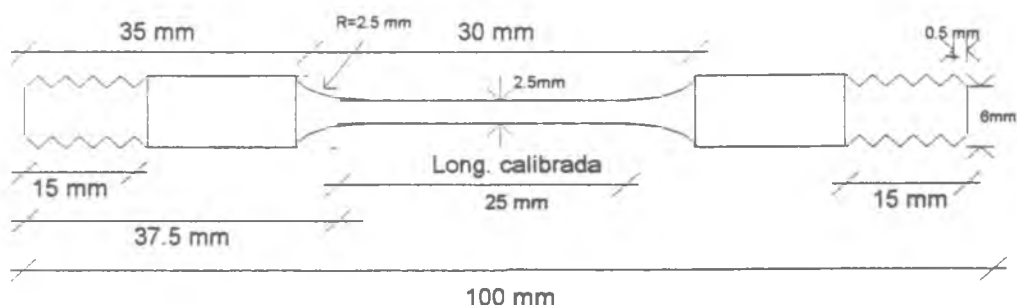


Figura 1. Croquis de la probeta con la que se realizaron los ensayos (sub-size).

La elección de una probeta de tan pequeño diámetro presenta varias dificultades ya que es difícil de maquinar, lo que obliga a hacer una verificación muy minuciosa del diámetro de la sección calibrada (con una tolerancia de no más de 5 centésimas de mm) a lo largo de la misma. Las probetas utilizadas en el presente trabajo han sido observadas y medidas con un proyector de perfiles (ver Apéndice I). Es obvio que esta dificultad se traslada al costo de la probeta.

4.2 PARÁMETROS DE EVALUACIÓN

Los parámetros de evaluación propuestos son [10, 11]:

1. La Deformación Relativa Normalizada.

$$\varepsilon_{rel} = \frac{\varepsilon_{medio}}{\varepsilon_{aire}}$$

La determinación de las deformaciones en medio y en aire se realizó a partir de la expresión:

$$\varepsilon_p = \frac{100 \cdot V_{cabezal} \cdot (T_F - T_{YS})}{L}$$

Donde:

V_{cabezal} es la velocidad del cabezal de la máquina de tracción.

T_F es el tiempo hasta la fractura.

T_{YS} es el tiempo hasta que se produce la fluencia del material.

L es la longitud calibrada.

ε_p es la deformación plástica porcentual.

$\varepsilon_{\text{aire}}$ es la deformación plástica porcentual de la probeta ensayada en aire.

2. Índice de fragilización (EI, Embrittlement Index).

$$RA = \frac{D^2 - D_{\text{medio}}^2}{D^2 - D_{\text{aire}}^2}$$

$$EI = 1 - RA$$

Donde:

RA es la reducción de área normalizada.

EI es el índice de fragilización.

D es el diámetro inicial de la probeta.

D_{medio} es el diámetro final de la probeta ensayada en medio.

D_{aire} es el diámetro de la probeta ensayada en aire.

En la draft '95 [11] de EFC no se fijan valores mínimos aceptables para ninguno de los dos parámetros.

4.3 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL UTILIZADO

Se utilizaron dos máquinas de tracción lenta (Figura 2). Las máquinas constan de un motor de corriente continua y frecuencia variable, entre 150 y 1500rpm. El eje de salida del motor está conectado a un sistema reductor, de reducción fija de 773500 por vuelta del eje del motor (ver Apéndice II). La salida de este sistema termina en un tornillo que tracciona la probeta y, de este modo, le transmite la carga. La probeta a su vez está unida a la celda de carga a través de una morsetería adecuada.

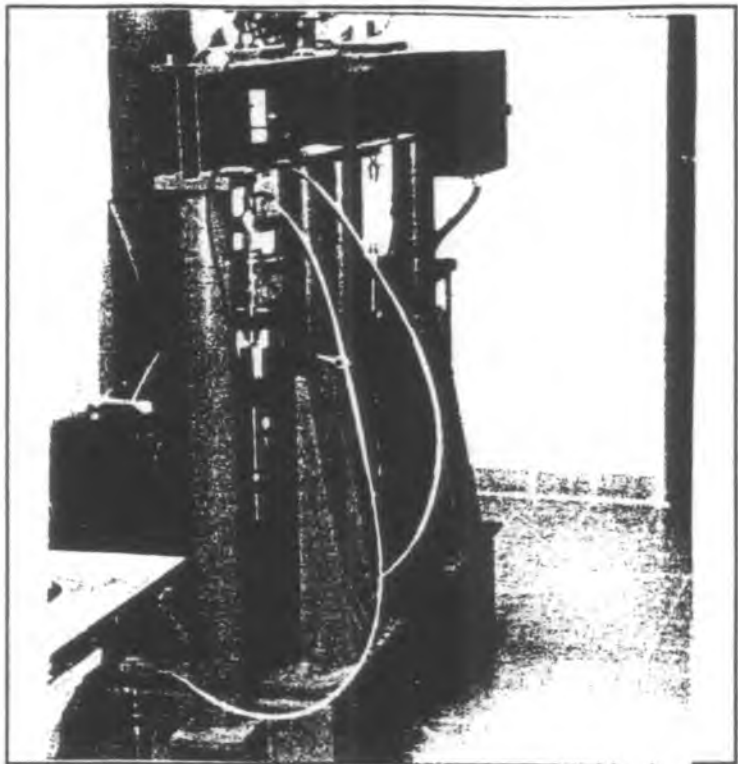


Figura 2. Vista de frente de las máquinas de tracción utilizadas para la realización de ensayos SSRT.

En el esquema de la figura 3 se muestra la máquina de tracción en detalle.

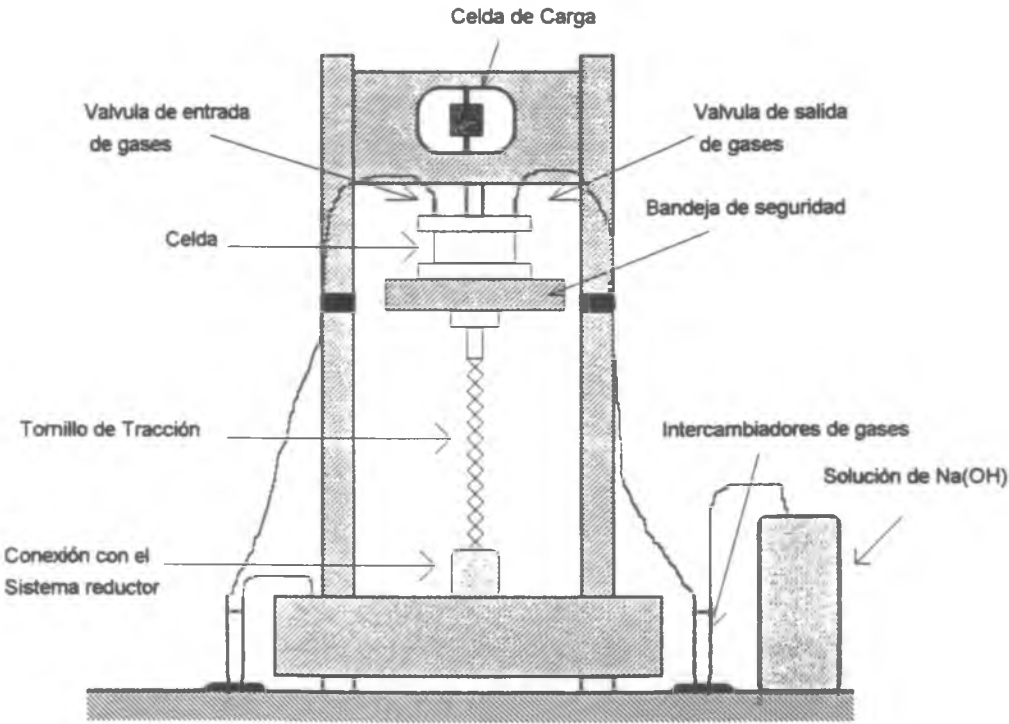


Figura 3. Esquema de la máquina de tracción utilizada.

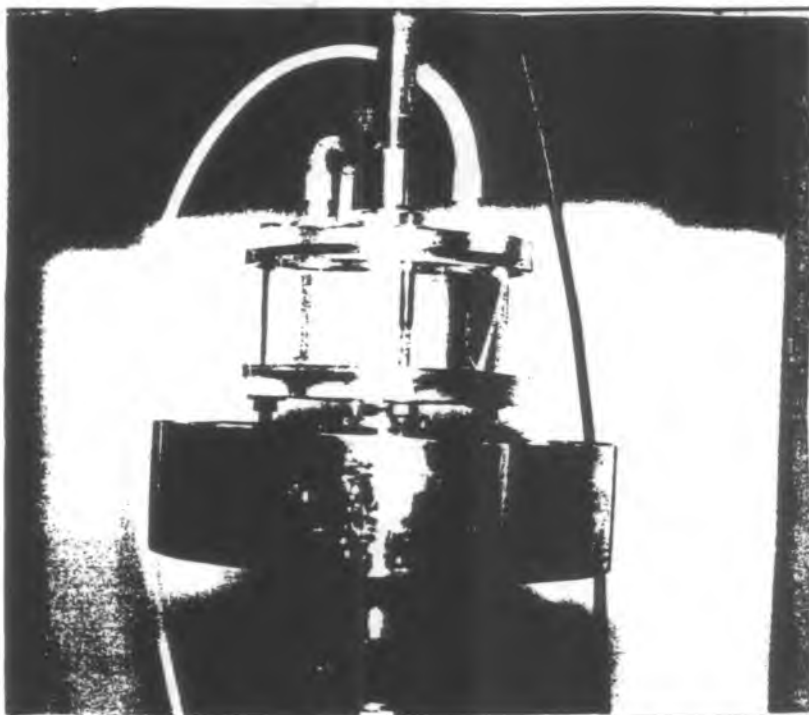


Figura 4. Celda de ensayo.

La celda de ensayo se construyó en acrílico con dos válvulas plásticas que permiten el ingreso y salida de gases, a través de ellas se realiza el burbujeo de argón y H_2S (Figuras 4 y 5).

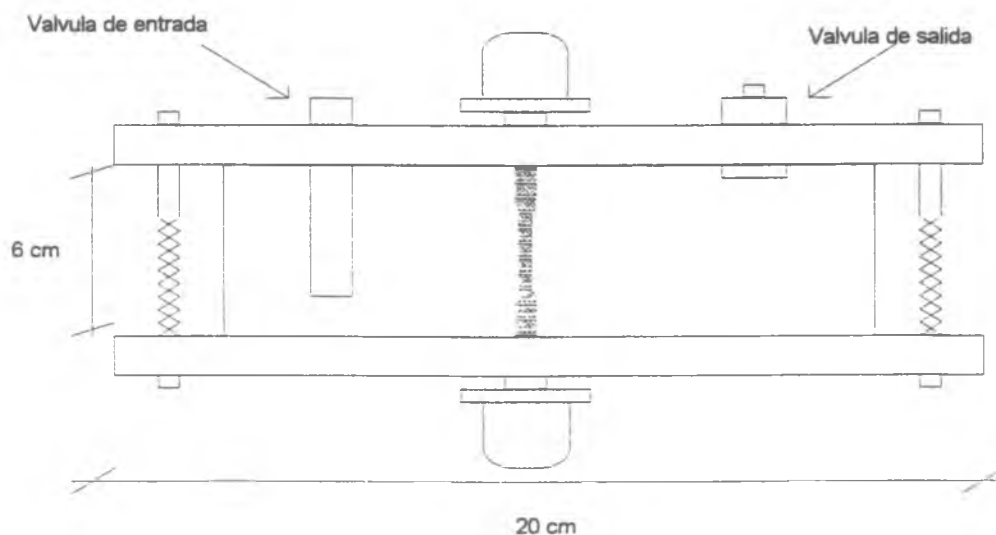


Figura 5. Esquema de la celda de ensayo.

El fondo de escala de las celdas de carga es de 2500 kg.

El sistema de adquisición de datos consta de un amplificador DAYTRONIC con una lectura en display de ± 0.001 volts equivalente a 1 kg (ver Apéndice I). El error en la determinación de la carga es de ± 1 kg.

La señal analógica amplificada es recibida por un voltímetro digital TES 2730, que la transmite a una PC Compac 386 que registra las cargas y los tiempos correspondientes en un archivo. La adquisición de datos se realizó a través del programa RECMETER, un programa que corre bajo el entorno de Windows (ver Apéndice I). La figura 6 muestra al equipo en operación.



Figura 6. Vista del equipo utilizado para la adquisición de datos. Cada voltímetro actúa como interfase para la adquisición de los datos proporcionados por c/u una de las máquinas de tracción.

4.4 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE EVALUACIÓN

La expresión para calcular la deformación plástica que se presentó en 4.2:

$$\varepsilon_p = \frac{100 \cdot V_{\text{cabezal}} \cdot (T_F - T_{YS})}{L_C}$$

requiere la medición de tres parámetros: la longitud calibrada (L_C), la velocidad del cabezal (V_{cabezal}) y el tiempo (T).

La longitud calibrada se midió con un proyector de perfiles (ver Apéndice I).

La velocidad del cabezal se determinó a partir de la expresión:

$$V_{\text{cabezal}} = \omega \cdot L$$

Donde:

$$\omega = \frac{\varpi}{R_{\text{Total}}}$$

$R_{\text{Total}}=763500$ para el rango de bajas velocidades¹, siendo R_{total} la reducción total del sistema reductor (ver Apéndice II).

ϖ : frecuencia del motor.

$$[\varpi] = \text{rpm}$$

$$L: \frac{\text{avance del tomillo}}{\text{vuelta}} = 5 \frac{\text{mm}}{\text{vuelta}}$$

$$[L] = \frac{\text{mm}}{\text{vuelta}}$$

Midiendo la frecuencia del motor con un tacómetro se calcula V_{cabezal} .

A partir de estas expresiones se calculó la deformación relativa normalizada :

$$\varepsilon_{\text{rel}} = \frac{\varepsilon_{\text{medio}}}{\varepsilon_{\text{aire}}}$$

Las expresiones derivadas en la propagación de errores de ε_{rel} (ver Apéndice II) indican que el error disminuye cuando la frecuencia del motor es alta. Este se minimiza para la máxima frecuencia del motor:

$$\varpi_{\text{motor}}=1500 \text{ rpm.}$$

En este caso el error en el cálculo de ε_{rel} como máximo del 4,5 %.

El sistema de adquisición de datos releva cargas y tiempos simultáneamente y los almacena en archivos. Graficando carga vs tiempo se midieron T_{YS} (tiempo hasta la fluencia) y T_{F} (tiempo hasta la fractura).

A partir de las cargas se calcularon las tensiones aplicadas:

¹ Para el rango de velocidades mayores se implementó un cambio en el sistema reductor, dando un $R_{\text{Total}}=106300$ (Apéndice II).

$$\sigma = \frac{\text{Carga}}{D^2} \cdot \frac{4}{\pi}$$

Donde D es el diámetro inicial de la sección calibrada.

Para el cálculo de EI (índice de fragilización) se utilizó la expresión dada en 4.2:

$$RA = \frac{D^2 - D_{\text{medio}}^2}{D^2 - D_{\text{aire}}^2}$$

$$EI = 1 - RA$$

Donde el diámetro inicial (D), el diámetro final en medio (D_{medio}) y el diámetro final en aire (D_{aire}) se midieron también con un proyector de perfiles (ver Apéndice I).

La propagación de errores del EI (ver Apéndice II) indica un error menor al 1%. Sin embargo la determinación de este parámetro presenta serias dificultades, como se verá en el análisis de los resultados (Cap.8).

La figura 7 muestra un gráfico de tensión vs tiempo para una probeta ensayada en medio.

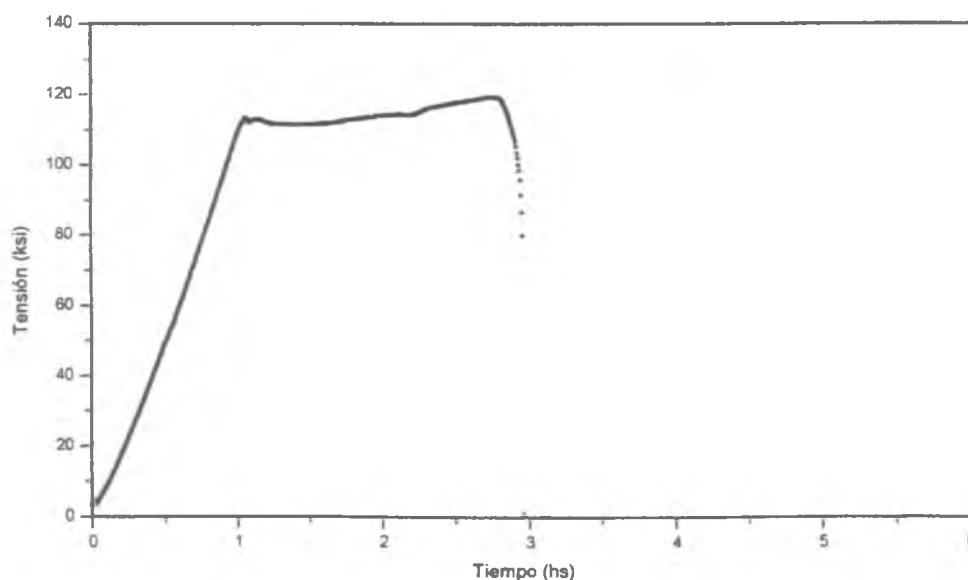


Figura 7. Curva Tensión (ksi) vs Tiempo (hs). Probeta ensayada en medio (pH 3.5).

Capítulo 5

MATERIALES ENSAYADOS

Se ensayaron aceros al carbono con Cr ($\approx 1\%$) y Mo (0.45-0.68%) como principales aleantes. Se estudió el efecto del niobio como refinador de grano y la influencia del boro sobre la templabilidad (Tabla I).

Los materiales ensayados, según su tratamiento térmico, pueden clasificarse en dos grupos:

1. Materiales austenizados, templados por aspersion exterior con agua y revenidos. Los identificaremos como materiales con un único tratamiento térmico.
2. Materiales que luego del tratamiento anterior recibieron un segundo tratamiento térmico, consistente en austenizado, temple por inmersión y revenido. En adelante los identificaremos como materiales con dos tratamientos térmicos.

El rango de tensiones de fluencia analizado fue 90-180 Ksi.

	C x10 ²	Mn x10 ²	S x10 ³	P x10 ³	Si x10 ²	Cr x10 ²	Mo x10 ²	Al x10 ³	Ca x10 ⁴	Nb x10 ³	O x10 ⁴	N x10 ⁴	Ti x10 ³	B x10 ⁴
M79 ¹	27	49	2	11	26	93	67	39	27	34	17	59	3	1
B73	24	50	2	10	25	92	67	21	23	26	22	71	3	2
M27	29	51	2	11	26	91	68	27	23	31	-	79	4	1
M31	24	51	4	11	25	98	52	28	25	3	23	60	3	1
M30	25	50	1	9	26	95	53	26	21	4	19	50	4	1
B52	23	48	1	11	25	91	52	21	17	4	25	88	3	2
M45	23	50	1	9	24	94	67	17	12	26	24	70	3	2
S92	25	43	5	7	32	90	45	73	-	25	30	56	28	14

Tabla I : Composición Química

¹Los materiales M79/700, M79/670 y M79/500 tienen la misma composición ya que provienen de tratamientos térmicos realizados al material M79.

Capítulo 6

MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS

6.1a MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES CON UN SOLO TRATAMIENTO TÉRMICO

Todos estos materiales presentan una microestructura de martensita revenida.

Los tamaños de grano austenítico varían entre 10 y 20μ, salvo para el M30, que presenta un grano más grande (25μ) (Tabla II).

Las técnicas utilizadas para la preparación de las probetas metalográficas y el equipo empleado se describen en el Apéndice I.

Materiales	Tamaño de grano austenítico
B73	11μ
M27	11μ
M31	19μ
B52	21μ
M30	25μ
M45	11μ
S92	18μ

Tabla II: Tamaño de grano austenítico previo

6.1b MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES CON DOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

A partir del material M79 se realizaron tratamientos de temple y revenido (Q&T), con el objeto de estudiar el efecto de la microestructura en materiales de igual composición.

En la tabla III se presentan las temperaturas de austenizado y revenido mientras que en la tabla IV las características de la microestructura de los distintos materiales analizados.

Las probetas fueron observadas y fotografiadas con SEM (ver Apéndice I).

Identificación	T _{austenizado} (°C)	T _{revenido} (°C)	Tiempos (min)
M500	890	500	Austenizado: 50' Revenido:75'.
M700	890	700	Austenizado: 50' Revenido:75'.
M670	890	670	Austenizado: 50' Revenido:75'.

Tabla III: Segundo tratamiento térmico

Material	Microestructura	Tamaño de grano austenítico
M79	Martensita revenida, Carburos. 0.2 μ	8μ
M180	Martensita as quenched	8μ
M700	Martensita revenida, Carburos 0.2-0.3μ	9μ
M500	Martensita revenida, Carburos. 0.2 μ	11μ
M670	Martensita revenida, Carburos 0.2 μ	9μ

Tabla IV: Tamaño de grano austenítico previo

Los materiales fueron analizados con el microscópio electrónico de barrido (SEM).

Las fotos de las figuras 8, 9 y 10 corresponden al material original (M79). En la figura 8 (2000X) se observa el aspecto típico de una martensita revenida, la figura 9 (4000X) muestra paquetes de martensita con distintas orientaciones y carburos esféricos.

En la figura 10, y con un aumento mayor (6000X) se observan más claramente carburos esferoidales y en particular, la precipitación de éstos en el borde de grano austenítico.

La foto de la figura 11 corresponde a la microestructura del material M79 austenizado a 890°C y templado en agua. Es una martensita 'as quenched' (2000X).

La foto de la figura 12 (6000X) corresponde al material M700. La estructura es similar al del material original. La agrupación de carburos alineados en una misma dirección indica la presencia de 'paquetes' de martensita con distintas alineaciones dentro del grano austenítico. Estudios recientes

indican que esta distribución 'desordenada' de los paquetes de martensita es muy favorable para la resistencia a la SSC, ya que actúan como barrera para la propagación de fisuras.

Las fotos de las figuras 13 (3000X) y 14 (10000X), corresponden al material M670. Se observan paquetes de martensita con distintas orientaciones (Figura 13). En la figura 14, con mayor magnificación, estos se distinguen mejor por las distintas orientaciones de los carburos.

Finalmente, la foto de la figura 15 (6000X) muestra la microestructura del material M500. El aspecto de esta microestructura se asemeja más quizás a la martensita 'as quenched' de la figura 11 que al resto de las martensitas revenidas que hemos presentado.

Debido a la baja temperatura de revenido (500°C a igual tiempo) la difusión del carbono es menor y no llega a modificar marcadamente la distribución de carburos del material as quenched. Por ejemplo, no se observan carburos precipitados en bordes de grano austenítico. Indudablemente que esto se verá reflejado en el comportamiento del material en el medio.

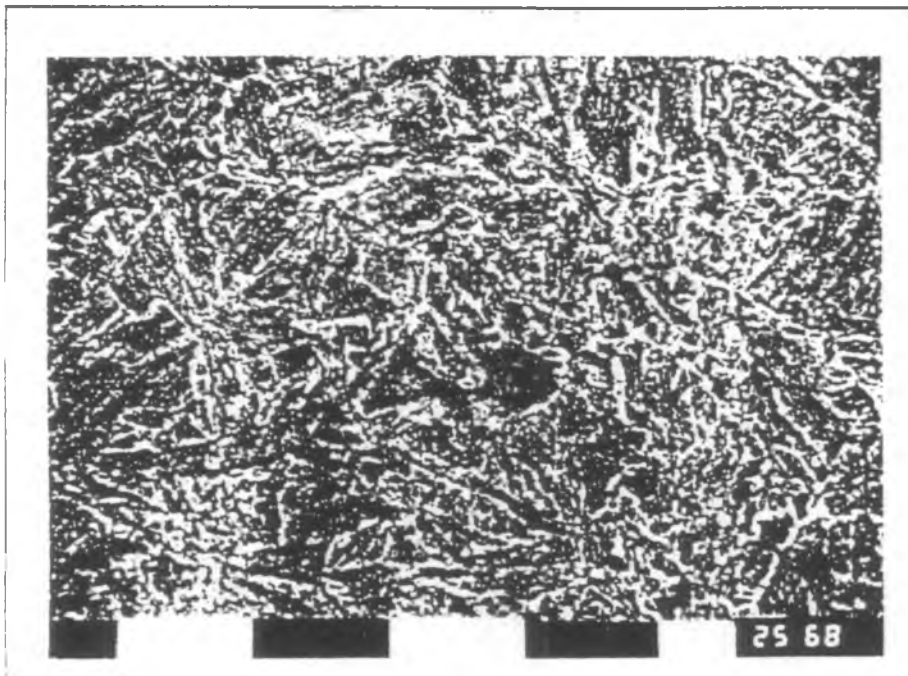


Figura 8. Microestructura del material M79, es una martensita revenida (2000X).

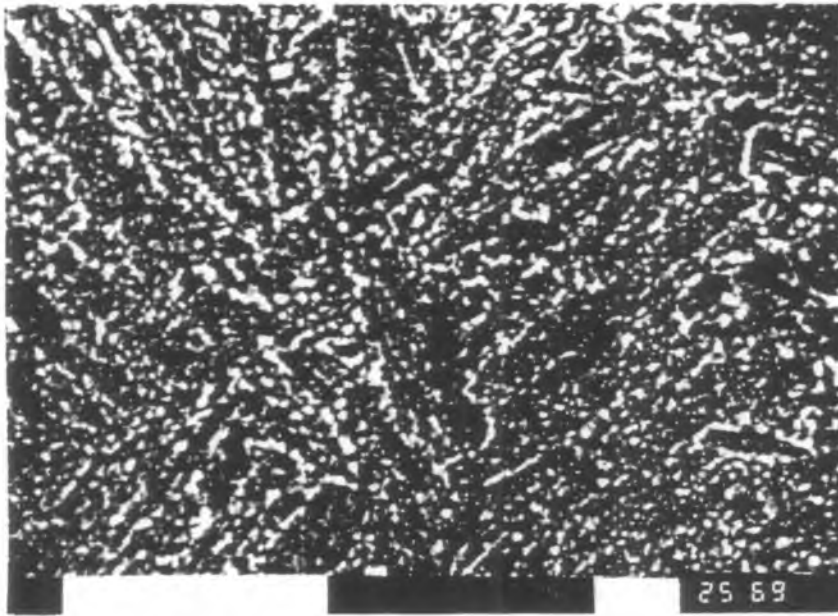


Figura 9 . Microestructura del material M79 (4000X).

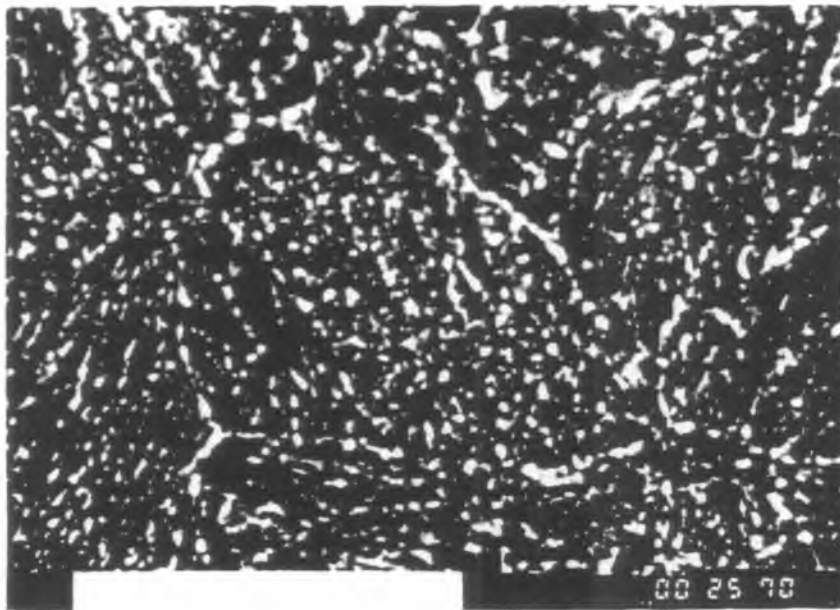


Figura 10. Material M79, 6000X. Se observan los carburos precipitados en bordes de grano austenítico.

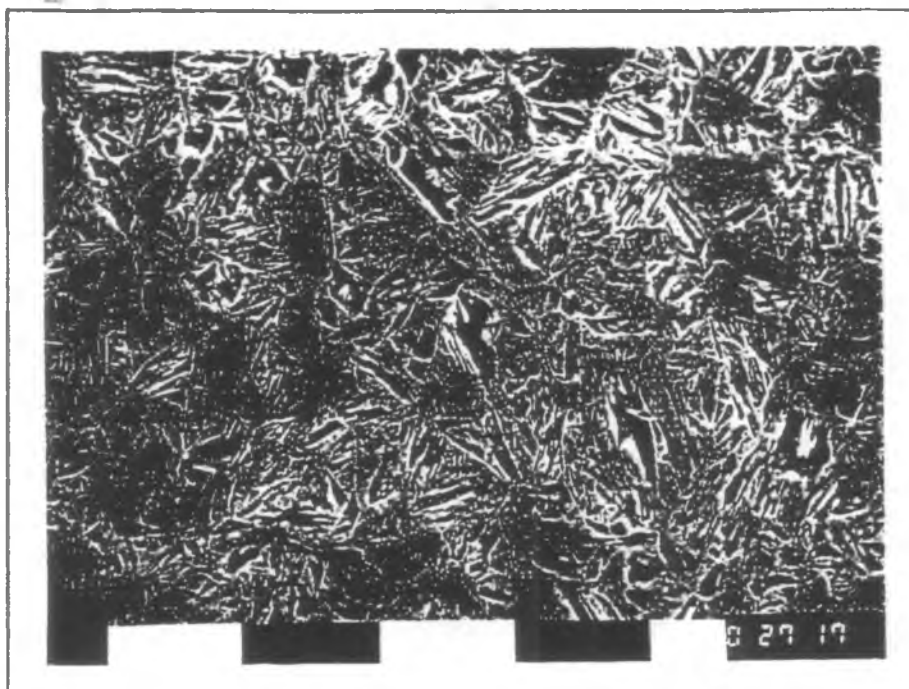


Figura 11. Martensita 'as quenched'. Microestructura de un material (M79) austenizado a 890C y templado en agua. (2000X).

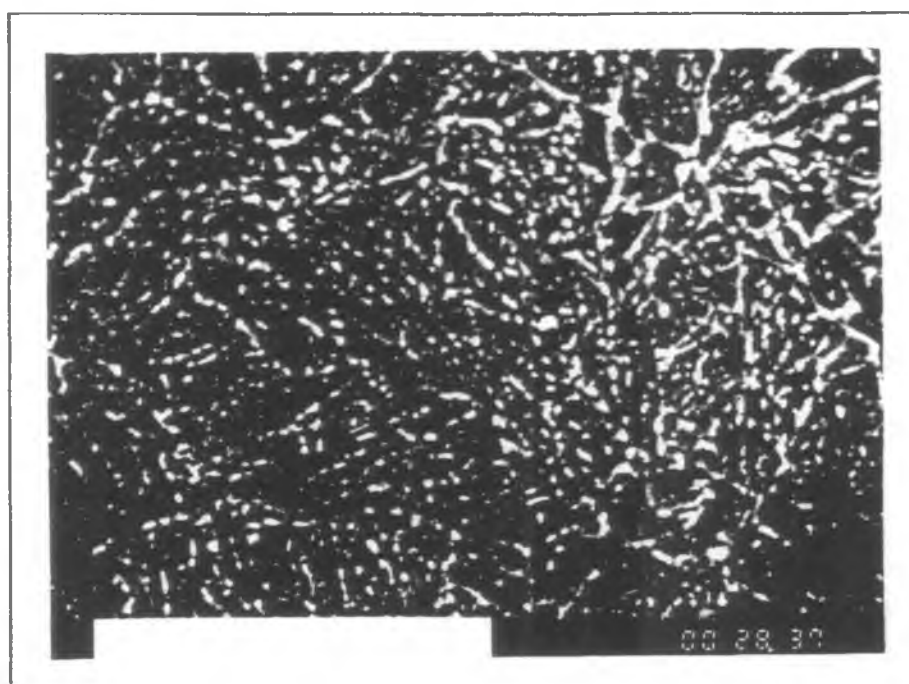


Figura 12. Microestructura del material M700, (M79 templado y revenido). Se observan carburos en borde de grano austenítico.

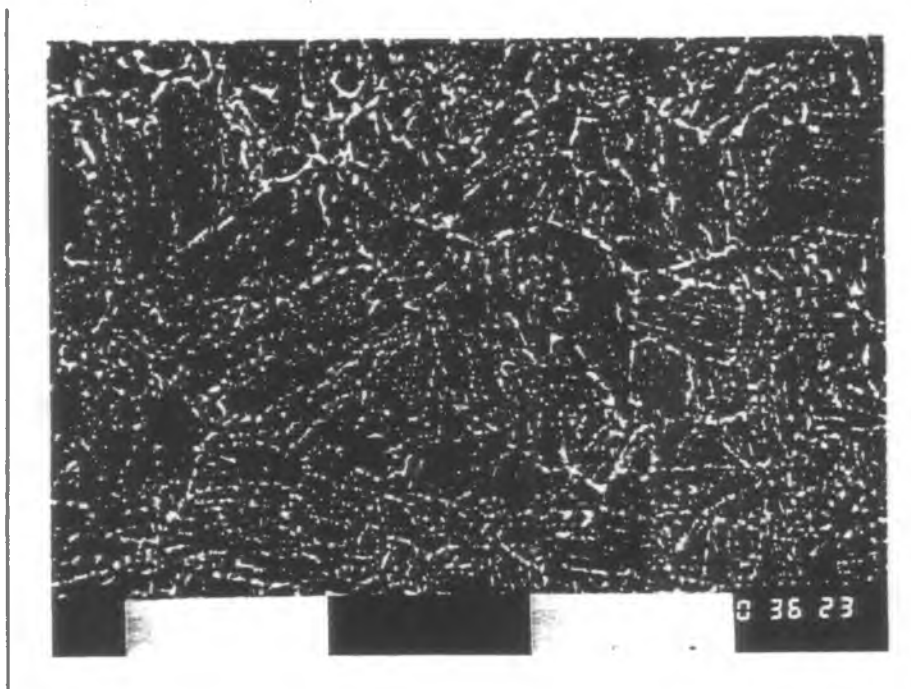


Figura 13. Material M670, 3000X. Se observan las diferentes orientaciones de los paquetes de martensita dentro del grano austenítico.

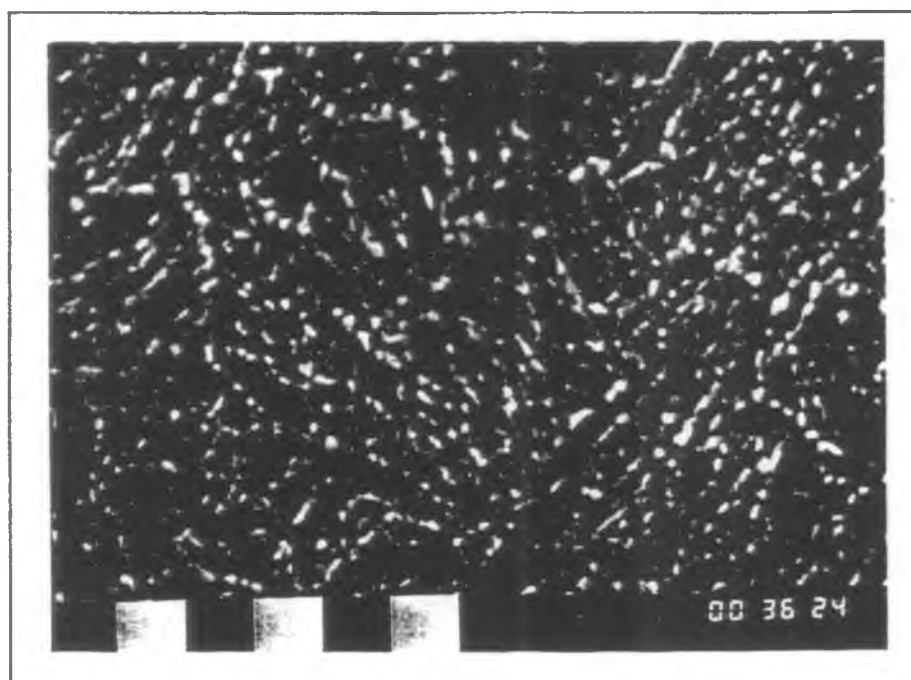


Figura 14. Material M670, 10000X. Se observa la presencia de carburos esferoidales (0.3μ).

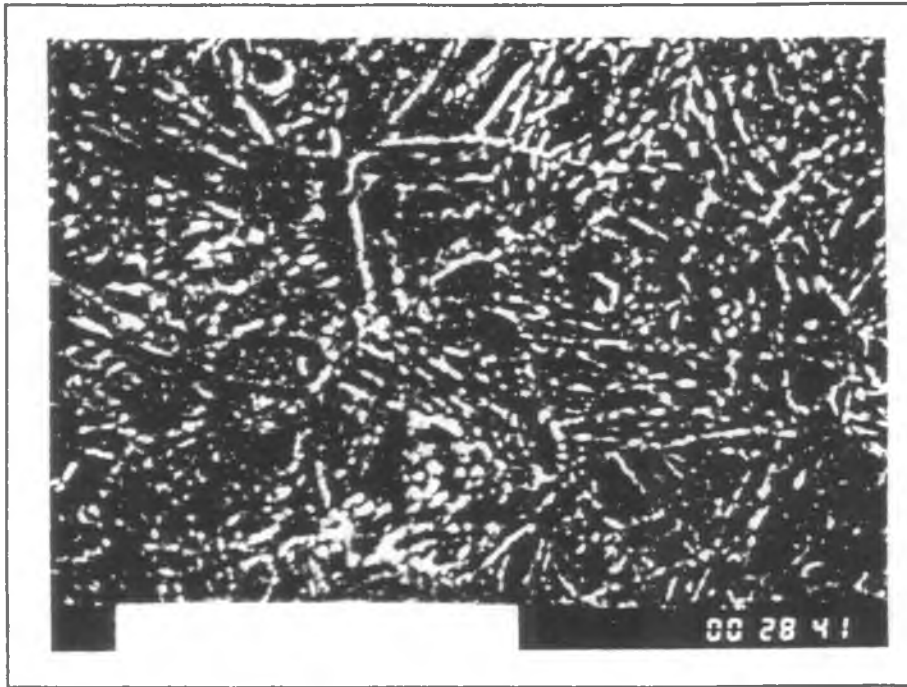


Figura 15. Material M500, 6000X. La microestructura se asemeja más a la de la figura 4 (martensita sin revenir). El tiempo de revenido a esta temperatura (500°C) no ha permitido la difusión carbono en la matriz, que se hallan densamente alineados en las direcciones de los paquetes.

6.1c ANÁLISIS DE INCLUSIONES

Realizar un análisis del contenido, tipo y tamaño de inclusiones siempre está justificado, en orden a conocer la calidad de un material. Pero en el caso que nos ocupa, este estudio cobra relevancia ya que las inclusiones en un material fragilizado por hidrógeno, y en particular en medios tan severos como los que utilizaremos, se convierten en factores de peso en la iniciación de fisuras.

El estudio se realizó según el método A de la norma ASTM E45-87 (ver Apéndice I), especificado en la norma ASTM E45-87. El contenido de inclusiones en todos los materiales estudiados es bajo (Tabla V). Son en su mayoría óxidos globulares y silicatos finos. No se observaron sulfuros alargados ni alúminas.

Material	Inclusiones						
	Tipo Sulfuro		Tipo Alúmina		Tipo Silicato		Tipo oxido glob.
	t (mm)	L (mm)	t (mm)	L (mm)	t (mm)	L (mm)	Diámetro (mm)
M79/700					>0.005	>0.18	>0.008 (N=3)
M79/670							>0.008 (N=3)
M79/500	-	-	-	-	-	-	>0.012 (N=3)
M79							>0.012 (N=3)
B73	-	-	-	-	>0.009	>0.18	>0.012 (N=2)
M27	-	-	-	-	> 0.009	>0.18	>0.012 (N=10)
M31	-	-	-	-	> 0.005	>0.18	> 0.012 (N=1)
B52	-	-	-	-	-	-	> 0.012 (N=1)
M30	-	-	-	-	> 0.005	>0.18	> 0.012 (N=2)
M45	-	-	-	-	-	-	>0.012 (N=7)
S92	-	-	-	-	>0.005	0.305	>0.008 (N=3)

Tabla V. Tipo y cantidad de inclusiones.

t: espesor de la inclusión.
L: longitud de la inclusión.
N: Máxima cantidad de óxidos globulares observada en un campo.

6.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

En las tablas VI y VII se presentan las propiedades mecánicas. Las mediciones de tensiones de fluencia y máxima se realizaron a partir de las curvas de tensión vs deformación de cada material (estas se realizaron por duplicado y a veces por triplicado ante alguna duda). Para esto se contó con una máquina de tracción INSTRON 1130 (ver Apéndice I). La velocidad del cabezal fue de 0,025 cm/min.

En los materiales con dos tratamientos térmicos, al usarse un amplio rango de temperaturas de revenido se obtuvieron tensiones de fluencia entre 104 y 176 ksi, con durezas extremas entre 23 y 41 Rc.

Materiales	σFluencia (ksi)	σMáxima (ksi)	Dureza (HRC)
M79	104.4	118.0	21-22
B73	120.4	131.2	25.3-27
M27	103.6	117.8	21.3-22
M31	100.1	116.6	19.3-21.6
B52	96.4	112.9	19-19.6
M30	102.3	118.9	21.3-22
M45	126.5	137.7	29-30
S92	99.7	112.0	21.6

Tabla VI: Materiales con un tratamiento térmico.

Materiales	σFluencia (ksi)	σMáxima (ksi)	Dureza (HRC)
M700	104.2	114.9	23.3-25.0
M670	113.0	125	25.3-26.5
M500	176.0	188	41.0

Tabla VII. Materiales con dos tratamientos térmicos.

Capítulo 7

ENSAYOS REALIZADOS

Se realizaron 170 ensayos variando el pH y la velocidad de deformación. Según los objetivos buscados se los puede agrupar de la siguiente forma:

7.1 ENSAYOS PARA EVALUAR EL EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA

Los materiales con dos tratamientos térmicos M79/700, M79/670 y M79/500 fueron ensayados a dos velocidades, la indicada por el draft '94 de EFC ($1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$) y otra más elevada ($6.4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$).

Con los datos se construyeron gráficos de Deformación relativa Normalizada vs Tensión de Fluencia e Índice de Fragilización (EI) vs Tensión de Fluencia.

El material M500 es de fluencia muy alta y no es apto para medio ácido. Se lo eligió para poner a prueba la sensibilidad de los parámetros de evaluación en un caso extremo, puesto que ha sido cuestionada la capacidad del ensayo de distinguir materiales frágiles.

Por razones que surgieron de la experiencia y que se darán en los capítulos siguientes, se eligió la velocidad de $6.4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para realizar una extensa comparación de materiales que incluye a todos los materiales considerados en los capítulos anteriores (Cap.5 y 6).

7.2 ENSAYOS PARA EVALUAR EL EFECTO DEL pH

Los ensayos se realizaron en los medios propuestos por EFC (Cap.4) con pH de 3.5 y 4.5, para conocer la performance de un mismo material en medios de distinta severidad.

La tendencia (EFC) actual es evaluar al material en un medio similar al que encontrará en servicio.

7.3 ENSAYOS PARA EVALUAR EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN

Los materiales M670, M79 y B73 fueron ensayados a diferentes velocidades en un intervalo que va desde $0.86 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ hasta $5.0 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$ en los dos medios propuestos por EFC.

Las superficies de fractura fueron analizadas usando microscopía electrónica de barrido. Estas observaciones han dado información acerca de las causas que producen la ruptura de un material.

7.4 ENSAYOS PARA EVALUAR EL EFECTO DEL HIDRÓGENO EN LAS DISTINTAS ETAPAS DE LA DEFORMACIÓN DEL MATERIAL

Se efectuaron ensayos SSRT en probetas que previamente fueron sometidas a distintos niveles de tensión estática, en medio sulfhídrico, por períodos de 6.5 hs. Para este estudio se utilizaron probetas del material M670.

Capítulo 8

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 REPRODUCIBILIDAD DEL ENSAYO

8.1a ÍNDICE DE FRAGILIZACIÓN (EI)

Este parámetro ha resultado difícil de medir, y de hecho carece de sentido intentarlo en muchos casos. La dificultad consiste en que, para un rango de velocidades de deformación que incluye a la sugerida por la EFC, la fragilización del material es tan grande que la ruptura de la probeta se produce de forma frágil, con poca deformación plástica y en algunos casos no se llega a una estricción, condición necesaria para hablar de "reducciones" de área. Para aquellas probetas en las que hubo reducción de área se realizó la medición usando un proyector de perfiles (Apéndice I). En las figuras 16 y 17 se presentan las superficies de fractura de probetas ensayadas en aire y en H_2S , respectivamente.

El gráfico de la figura 18 muestra los valores del EI en tres materiales (M700, M670 y M500) a pH 3.5.

En este caso la dispersión de los valores de EI alrededor del promedio no es grande, 5% para el material M670, e inferior para los demás¹ como lo indican las bandas de error en la figura 18. El valor de E.I. sube con la fluencia, reflejando el efecto negativo del H_2S con el incremento de la misma.

Si observamos los resultados presentados en el gráfico de la figura 19, que corresponde a los mismos materiales ensayados en el medio de pH=4,5, comienzan a surgir dudas sobre la confiabilidad del EI. Aquí, si bien los valores medios del parámetro son crecientes con la fluencia, el crecimiento es muy suave y queda dentro de la banda generada por la dispersión². De los resultados de la figura 19 pueden destacarse los siguientes aspectos:

¹ Es claramente mayor al error derivado de la mínima apreciación del instrumento (ver apéndice I).

² Dado que la cantidad de datos por material y por medio es muy reducida (3 en promedio), no podemos hacer una estadística y calcular dispersión del promedio. De manera que lo que se ha calculado es el máximo apartamiento del promedio para cada material.



Figura 16. Superficie de fractura de un material (M670) ensayado en aire. El perímetro es circular y perpendicular al eje de tracción.

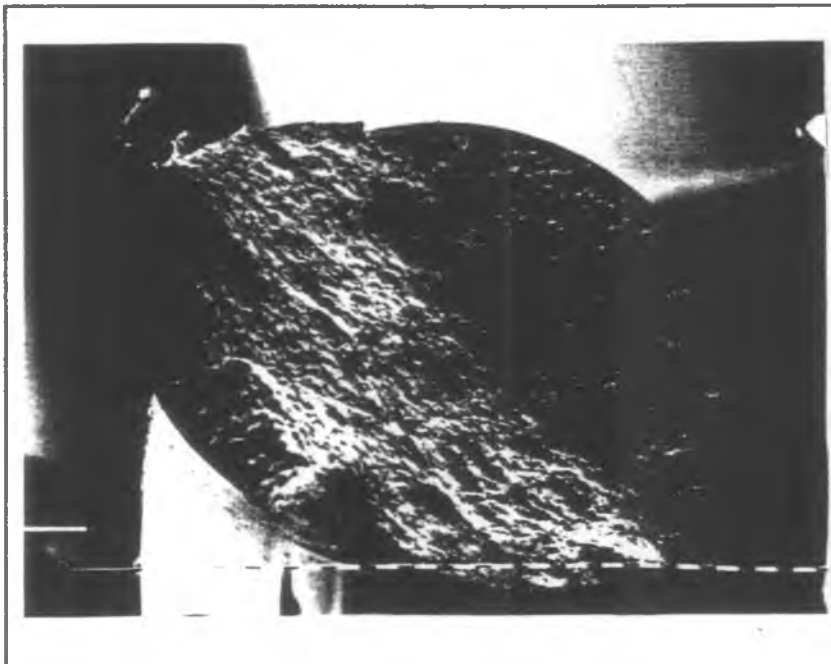


Figura 17. Superficie de fractura de un material (M31) ensayado en medio de pH 3.5 a $dc/dt=6.4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$. El 40% de la misma es un plano con superficie tipo clivaje. No hay reducción de área.

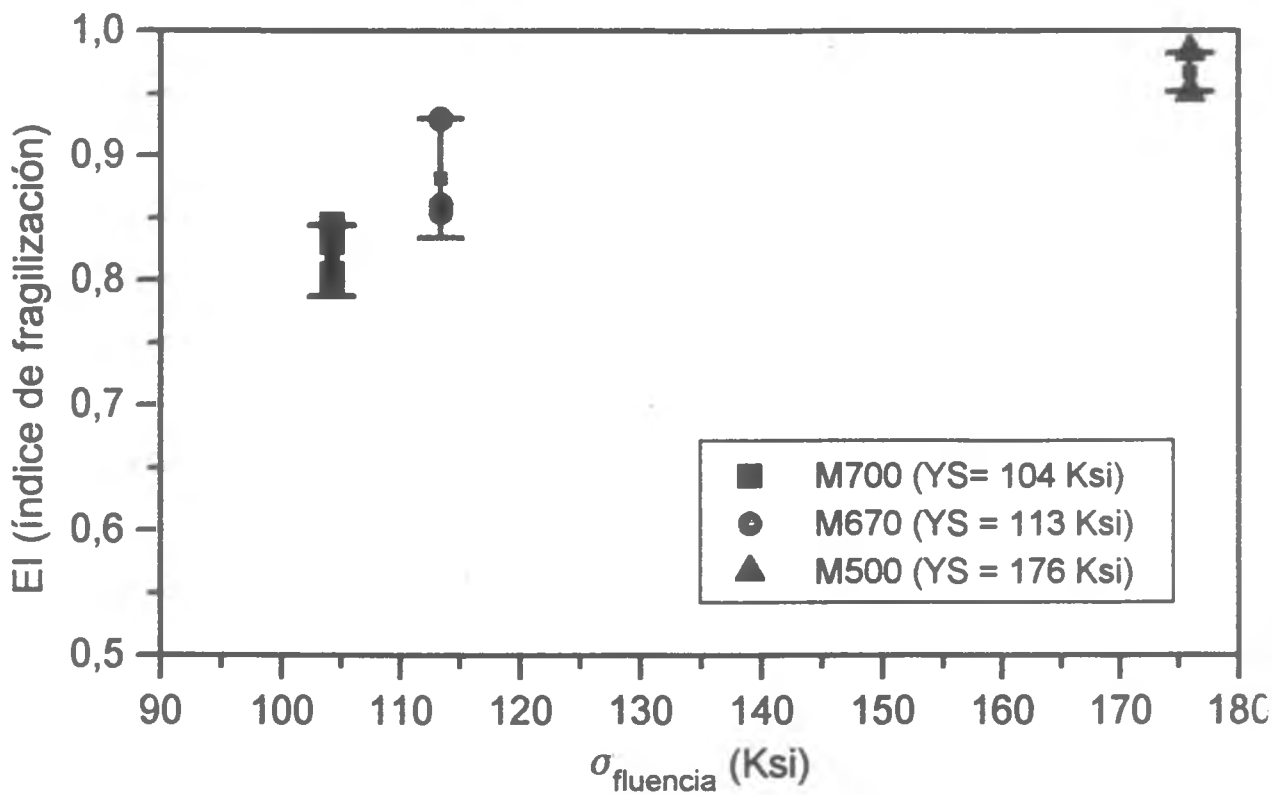


Figura 18. Comparación de materiales, EI vs $\sigma_{fluencia}$. Solución base 5% NaCl 0.4%. Acetato de sodio (pH=3.5), $d\epsilon/dt = 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

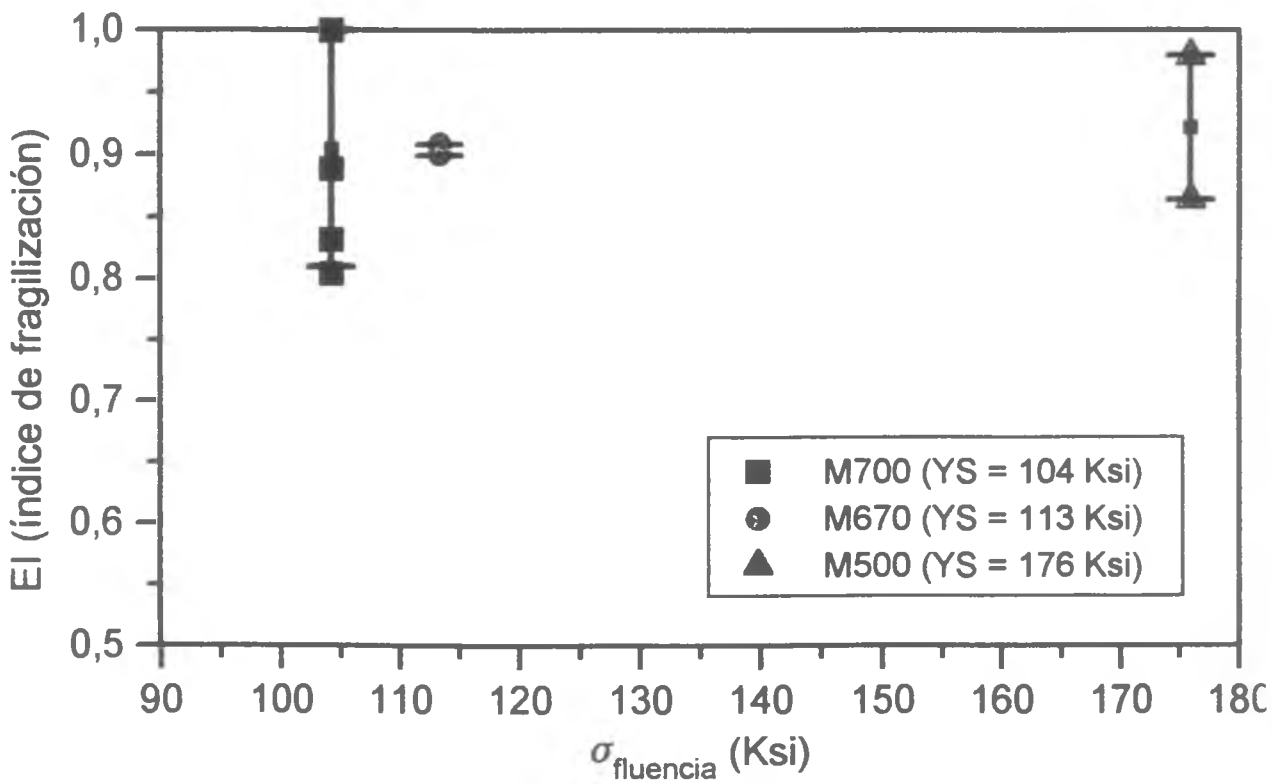


Figura 19. Comparación de materiales. EI vs $\sigma_{fluencia}$. Solución base 5% NaCl 0.4% Acetato de sodio (pH=4.5), $d\epsilon/dt = 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

1. El mayor apartamiento del promedio lo tiene el material más dúctil (M700) con un 10,5%, lo cual no parece razonable.
2. La banda de dispersión del material M700 incluye a los tres materiales, cuyas susceptibilidades al medio son bien diferentes, como se verá a partir del otro parámetro de evaluación (Deformación Relativa) y de otros ensayos que evalúan la susceptibilidad del material utilizando otros ensayos [50]. De hecho el material M500 no es apto para medio ácido por su elevada susceptibilidad.
3. Además todo esto ocurre en el medio de pH=4,5, menos agresivo, lo cual tampoco es coherente.

Finalmente el gráfico de la figura 20, (EI vs $d\varepsilon/dt$) correspondiente al material B73, muestra los resultados de diez ensayos realizados a tres velocidades de deformación, si bien el número de ensayos es bajo nuevamente se pone en evidencia la dispersión y fundamentalmente la superposición de las bandas de dispersión para probetas ensayadas en condiciones de severidad muy diferentes. En ambos medios y con velocidades de deformación muy altas, que implican menor fragilización, los valores de EI obtenidos son muy altos. Además, materiales con distintos comportamientos, si se los evalúa con la deformación relativa, presentan valores similares de EI .

Si observamos la figura 20, aún para velocidades diez veces mayores que la sugerida por el draft EFC los valores de EI son mayores que 0.7. De manera que solo se utiliza el 30% del total de la escala. Si se tiene en cuenta que se han observado dispersiones del 10% esta situación hace difícil distinguir materiales con seguridad.

En conclusión, ni por reproducibilidad ni por sensibilidad es un parámetro adecuado para evaluar la susceptibilidad.

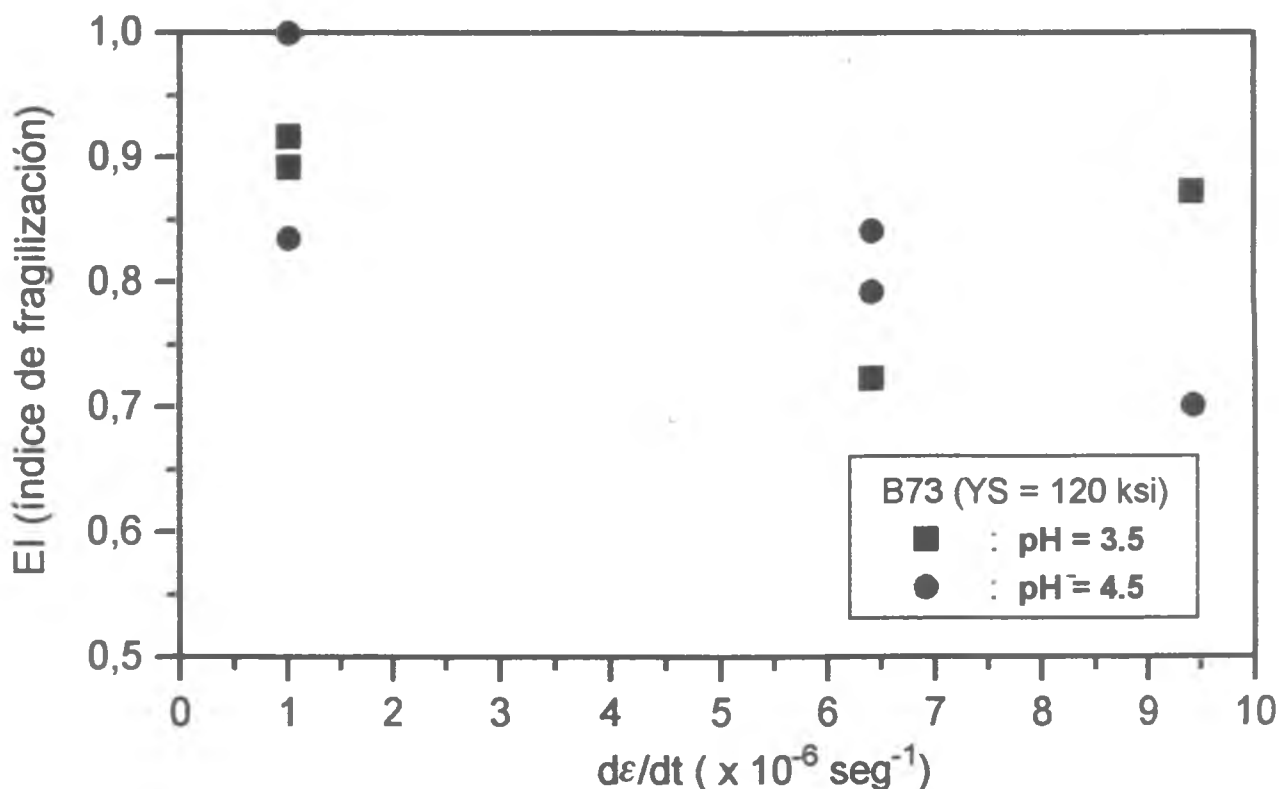


Figura 20. EI vs $d\epsilon/dt$. Material B73, observar la dispersión para un material con niveles de fragilización muy distintos, dados por el medio y la velocidad de deformación.

8.1b DEFORMACIÓN RELATIVA NORMALIZADA

Si analizamos los gráficos de las figuras 21 y 22 de deformación relativa normalizada vs tensión de fluencia, correspondientes a los mismos ensayos en los que se midió y analizó la reducción de área (índice de fragilización) se observa que:

La disminución de la deformación relativa con la fluencia muestra una mayor sensibilidad que el índice de fragilización. El material M500 rompió en la zona elástica con lo cual la deformación plástica es cero, poniendo en evidencia la elevada susceptibilidad del material.

Las dispersiones son grandes. El material M700, (figura 21) en el medio de pH=3,5 tiene un apartamiento máximo del 18% del valor medio, siendo los restantes valores inferiores al 10%.

Las bandas de dispersión tienden a superponerse menos que en los gráficos de EI vs fluencia (figuras 18 y 19).

El error de medición, producto de la propagación de errores es inferior al 9% (ver Apéndice I), significativo, aunque menor que la dispersión.

El análisis de resultados realizado hasta aquí nos confirma la mayor fiabilidad de la deformación relativa frente al índice de fragilización.

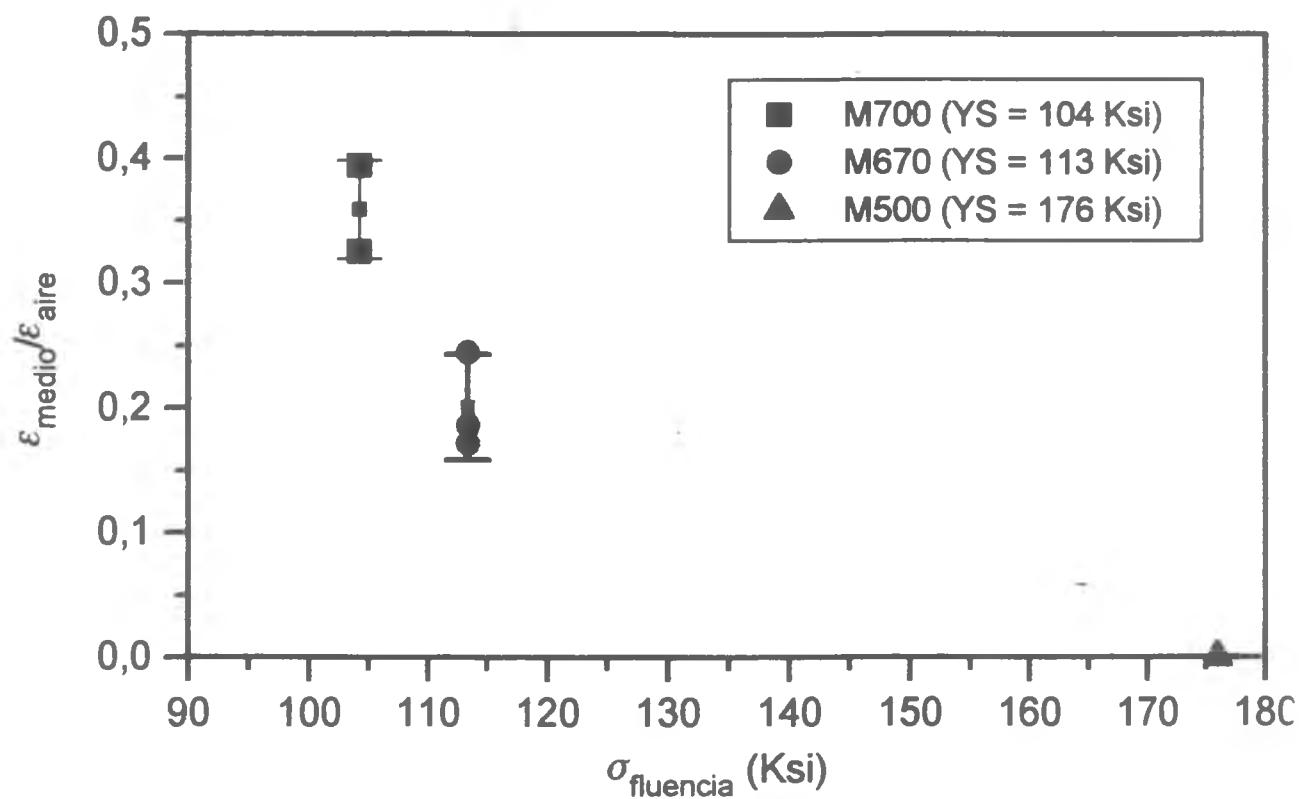


Figura 21. Comparación de materiales. Deformación relativa vs σ_{fluencia} . Solución base 5% NaCl 0.4% Acetato de sodio, (pH=3.5), $d\epsilon/dt = 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

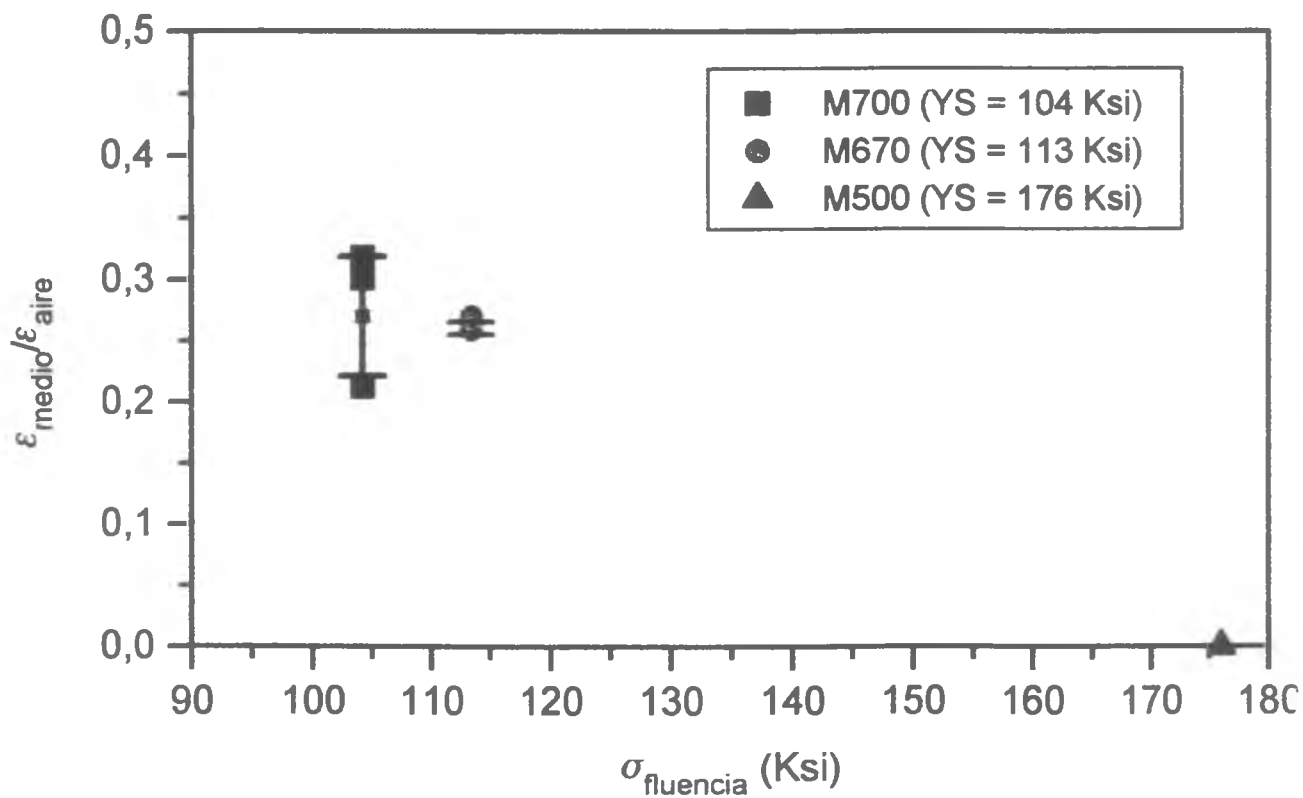


Figura 22. Comparación de materiales. Deformación relativa vs σ_{fluencia} . Solución base 5% NaCl 0.4% Acetato de sodio, (pH=4.5) $d\epsilon/dt = 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Sin embargo era deseable disminuir el error en la determinación de la deformación, así como la dispersión del parámetro.

A partir de las sugerencias de algunos autores [47] y del supuesto de que la fragilización que sufría el material a una velocidad de deformación tan baja como la propuesta por EFC ($1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$) aumentaba la dispersión de la deformación relativa, se realizaron ensayos a una velocidad mayor. Este supuesto se basa en que una posible inhomogeneidad localizada del material potencializa su efecto cuanto mayor sea la fragilización del mismo. Se debe tener en cuenta que además, el tamaño de la probeta usada en este ensayo, ya que lo hace excesivamente localizado.

En la elección de la velocidad de deformación también se buscó la posibilidad de disminuir el error en la determinación de la deformación.

De las variables a medir para calcular deformaciones la única que presenta la posibilidad de disminuir su error relativo es la frecuencia del motor (ver Apéndice II), que interviene en el cálculo de la velocidad de cabezal de las máquinas de tracción.

A partir de estas razones y de las posibilidades del equipo experimental se eligió una velocidad de cabezal de $V_{\text{cabezal}} = 1.62 \times 10^{-4} \frac{\text{mm}}{\text{seg}}$, lo que lleva a una velocidad de deformación de $\frac{d\varepsilon}{dt} = 6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Con esta elección, el error de medición se reduce a valores inferiores al 4,5% de la deformación medida, es decir, la mitad del que se tenía para $1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

A esta velocidad se ensayaron los 11 materiales cuyas composiciones, propiedades mecánicas y microestructuras se han presentado en el capítulo 6. Dentro de esta comparación se incluyeron los ya evaluados a la velocidad menor (M700, M670 y M500).

Los gráficos de las figuras 23 y 24 muestran los resultados de los ensayos realizados en los dos medios. Los apartamientos del valor medio difieren grandemente entre los materiales, son ejemplos extremos los materiales M45 y S92 que han tenido dispersiones del 25% y del 0.2% respectivamente, en el medio de pH=4,5

La dispersión en casi todos los casos es del orden del 10%, mientras que el error derivado de la propagación es menor al 4,5%.

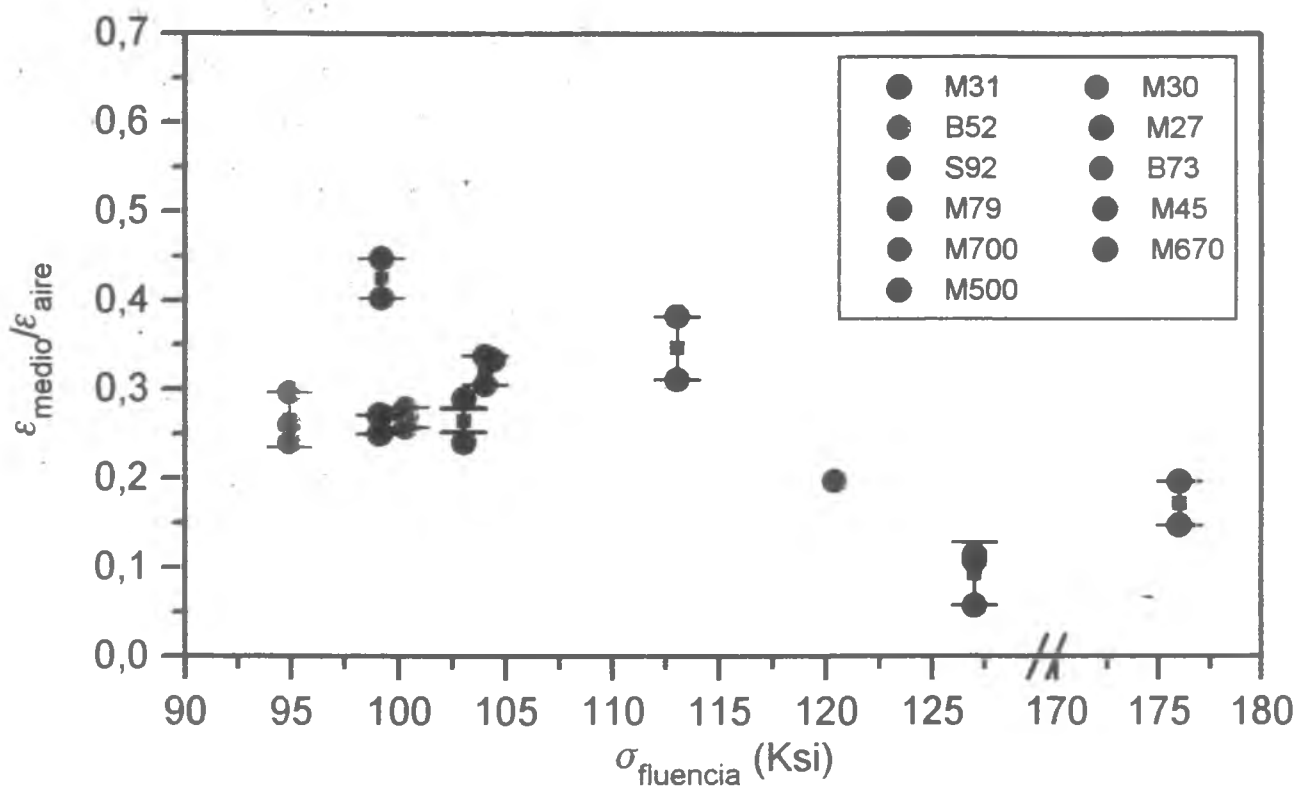


Figura 23. Comparación de materiales, deformación relativa vs σ_{fluencia} . Solución base 5% NaCl 0.4%, Acetato de sodio (pH=3.5), $d\epsilon/dt=6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

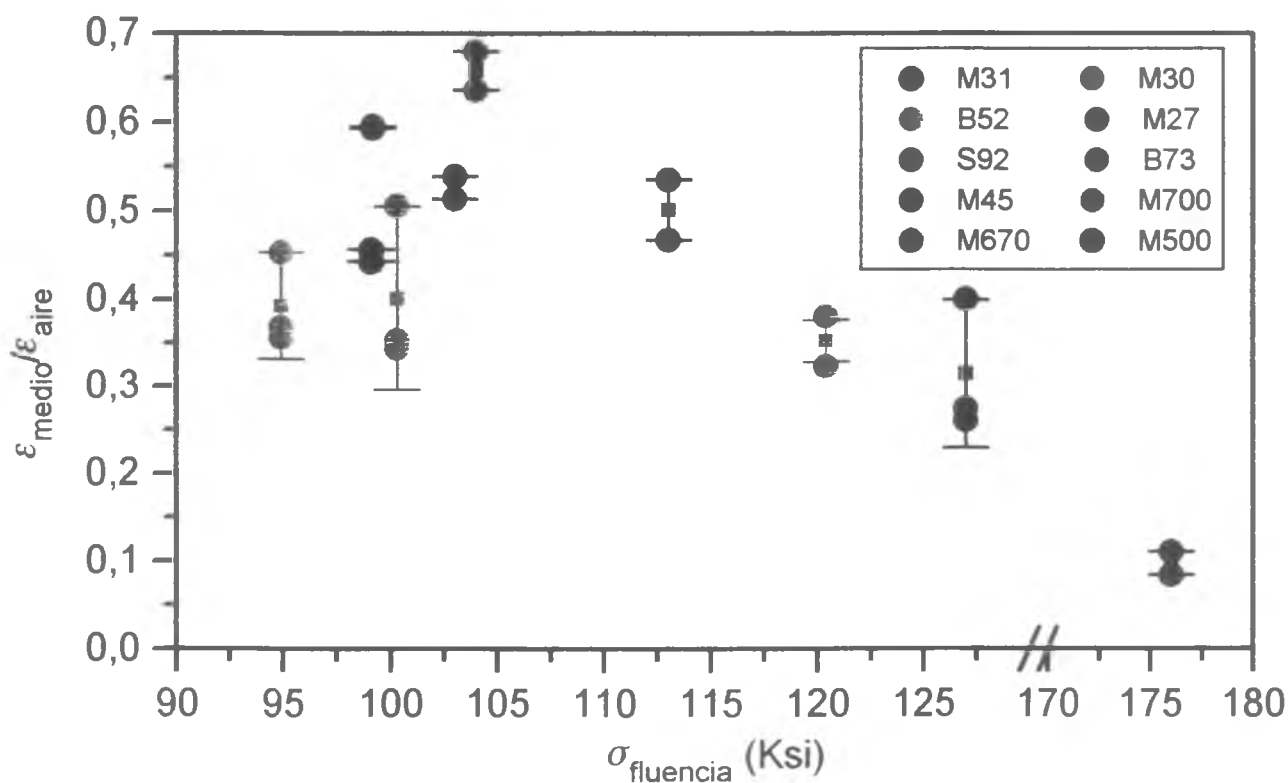


Figura 24. Comparación de materiales, deformación relativa normalizada vs tensión de fluencia. Solución base 5% NaCl, 0.4% Acetato de sodio, (pH=4.5), $d\epsilon/dt=6.4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

En algunos de los casos en los que se produjo una dispersión llamativamente grande, las superficies de fractura se estudiaron por SEM para tratar de encontrar evidencias que expliquen los niveles de fragilización diferentes. Por ejemplo, el material M30 tuvo una gran dispersión en el medio de pH=4,5 (25%). La probeta que aceptó mayor deformación presentó una superficie dúctil en toda su extensión (Figura 25a), en cambio la probeta que aceptó menos deformación (Figura 25b) muestra fractura frágil. No se han encontrado inclusiones u otros defectos que permitan explicar esta diferencia (ver Cap. 6).

En tres ensayos, correspondientes a los materiales M30, B52 y M45 (figura 24, pH=4.5) se observó una apartamiento del valor promedio de un 25 a 30%. De los análisis de las probetas luego del ensayo no se detectó una causa para esta dispersión. Esta podría deberse a la reducida cantidad de material que involucra la región calibrada de las probetas sugeridas por la EFC, lo que hace al ensayo muy localizado y por lo tanto, muy susceptible a las inhomogeneidades del material (diversidad de tamaños de grano, bandas de segregación, porcentajes de martensita).

Del análisis previo queda claro que el parámetro más sensible para evaluar la susceptibilidad de los materiales a la SSC es la deformación relativa. Por otra parte, la dispersión es, en general, mayor o igual que el error de medición, es decir, que el método utilizado para medir deformación tiene la precisión suficiente y que las dispersiones deben ser atribuidas a otras causas.

En resumen, el ensayo se ve muy afectado por factores tales como :

1. El maquinado y terminación de la probeta.
2. Las dimensiones de la probeta, que lo hacen muy localizado.

Por todo esto, para detectar una tendencia clara se considera conveniente aumentar el numero de ensayos por material (≥ 4).

La dispersión de valores es la misma para ambos medios, no podemos decir que la menor severidad del medio disminuya la dispersión. De

hecho, la longitud de los intervalos de deformación es la misma para los dos casos.

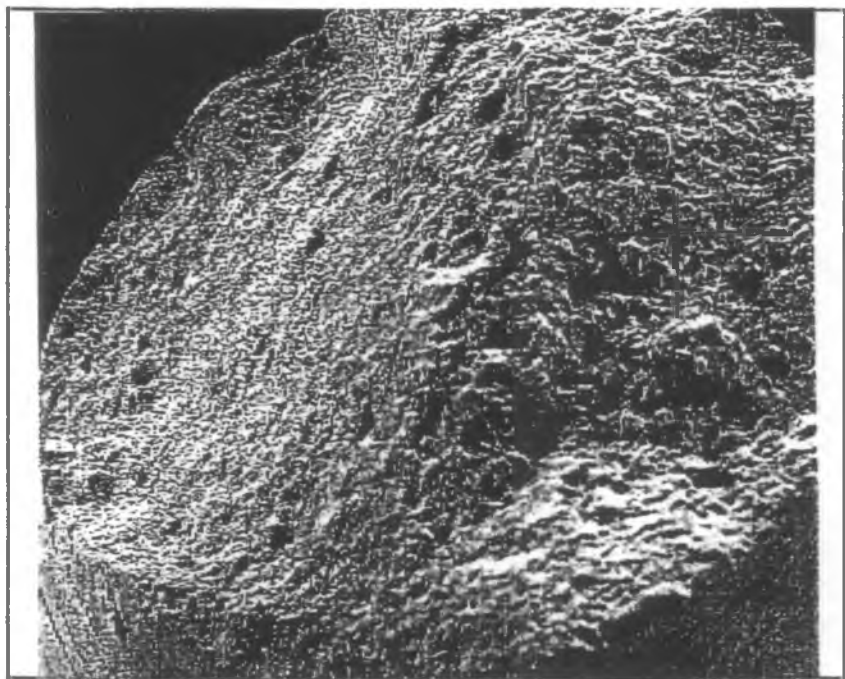


Figura 25a. La superficie presenta gran plasticidad, coherente con un valor elevado en elongación $\epsilon_{rel} = 0.52$. M30. $d\epsilon/dt = 6.4 \times 10^{-6}$, $pH = 4.5$

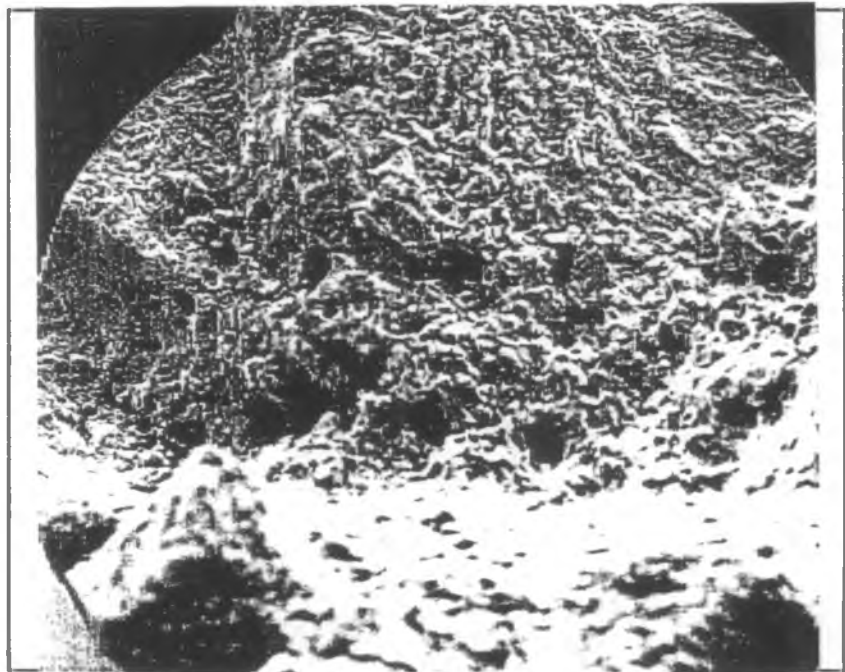


Figura 25b. La superficie presenta varios planos de propagación frágil de fisuras, con clivaje. La elongación fue $\epsilon_{rel} = 0.35$ en este caso, El material, la velocidad y el medio, iguales a los de la probeta de la figura anterior.

8.2 EL EFECTO DEL pH

El pH del medio tiene gran influencia en la deformación que admite un material. Las deformaciones relativas obtenidas para un pH de 3,5 y una velocidad de deformación de $6.4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ se concentran en el intervalo [0.1, 0.45], mientras que para el medio de pH más alto (pH=4.5) el intervalo se corre a valores más grandes, entre 0.3 y 0.7.

Analizando los resultados se observa que cuando existe gran diferencia en las deformaciones relativas entre dos materiales en un medio, este comportamiento se repite en el otro medio. Si en cambio la diferencia es pequeña, esta se puede revertir en el otro medio. Un ejemplo de esto último son los materiales M27 y M31. En el medio de pH 3.5 los dos tuvieron la misma performance en promedio (Figura 23), mientras que en el de pH 4.5 el M27 tuvo una mejor respuesta (Figura 24).

Se ha observado también, que algunos materiales mejoran sensiblemente su performance al ser ensayados en un medio menos agresivo (pH= 4.5). Esto ha ocurrido los materiales M700 y M27 (Figuras 23 y 24). Este hecho enfatiza la conveniencia de ensayar los materiales en condiciones similares a las de servicio, ya que el uso de un único medio puede implicar una sobre-exigencia innecesaria para el mismo. Esta es la tendencia de EFC y de muchos usuarios para todos los materiales propuestos.

8.3 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN

La velocidad es, sin duda, la variable de control que caracteriza y define al ensayo SSRT. Sin embargo, el rango de velocidades en el cual se considera al ensayo de tracción como SSRT (slow strain rate test, por definición), es bastante amplio y cubre varios ordenes de magnitud de velocidades de deformación: desde 10^{-7} seg^{-1} hasta 10^{-3} seg^{-1} . Dentro de este intervalo, la EFC sugiere (draft '94 y '95) utilizar una velocidad de $1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Por lo anterior se consideró de interés el estudio del efecto de la velocidad de deformación sobre la susceptibilidad al H_2S de tres

materiales (M79, M670 y B73) que difieren fundamentalmente en su fluencia y dureza.

Para el material M79 ($YS=104$ ksi) se observó que para velocidades mayores a $5 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ la relación $\epsilon_{\text{medio}}/\epsilon_{\text{aire}}$ tiende a hacerse asintótica para el $pH=4.5$. Si el pH es de 3.5, la velocidad a la cual se observa este efecto es $20 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ (Figura 26).

En el caso del material M670 ($YS=113$ ksi) se observa el mismo tipo de comportamiento, sólo que los valores asintóticos de velocidad se desplazan: $9 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para $pH=3.5$ y $25 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para $pH=4.5$ (Figura 27).

Finalmente para un material como el B73, con 120 ksi de fluencia se observa un comportamiento similar al M670 (Figura 28).

Si observamos fractografías de probetas ensayadas a velocidades muy bajas, nos encontramos con superficies de clivaje o cuasi-clivaje (Figura 29, $d\epsilon/dt=0.86 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$) que representan un 40% del área total. Por otro lado, si las velocidades son altas, obtenemos superficies que indican una fragilización mínima (dimples, Figura 30, $d\epsilon/dt=47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$).

Los resultados indican que existe un intervalo crítico de velocidades en el cual el nivel de fragilización es afectado sensiblemente con la variación de la velocidad. Este se puede ubicar entre $5.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ y $20.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para pH 3.5 y entre $5.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ y $10.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para pH 4.5.

Todo esto nos permite concluir que:

- El valor de EFC implica unas condiciones muy críticas para el material.
- Se podría ensayar a velocidades mayores con menor tiempo de ensayo. El condicionamiento es que dada la sensibilidad en este rango, la velocidad del ensayo debe estar muy bien controlada, lo cual implica la necesidad de un estricto control en la alimentación del motor.

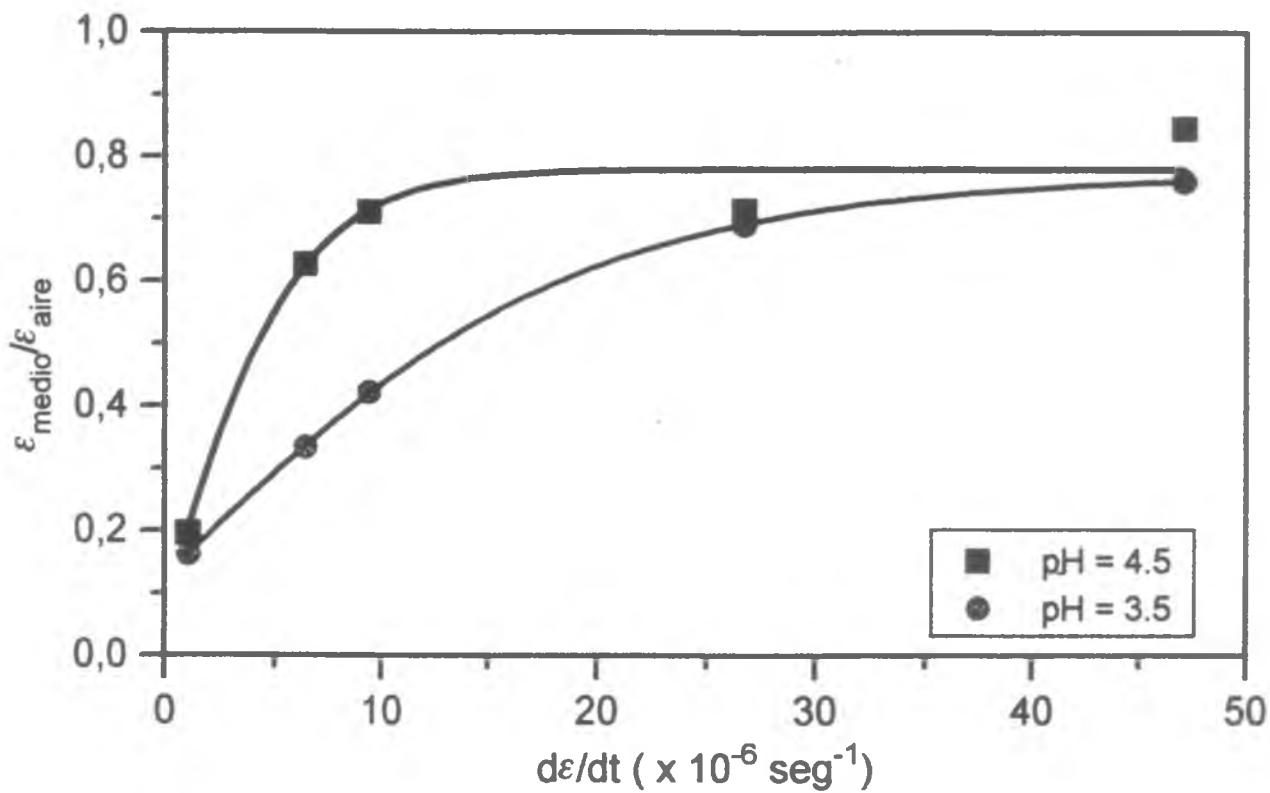


Figura 26. Deformación relativa vs velocidad de deformación. Material M79

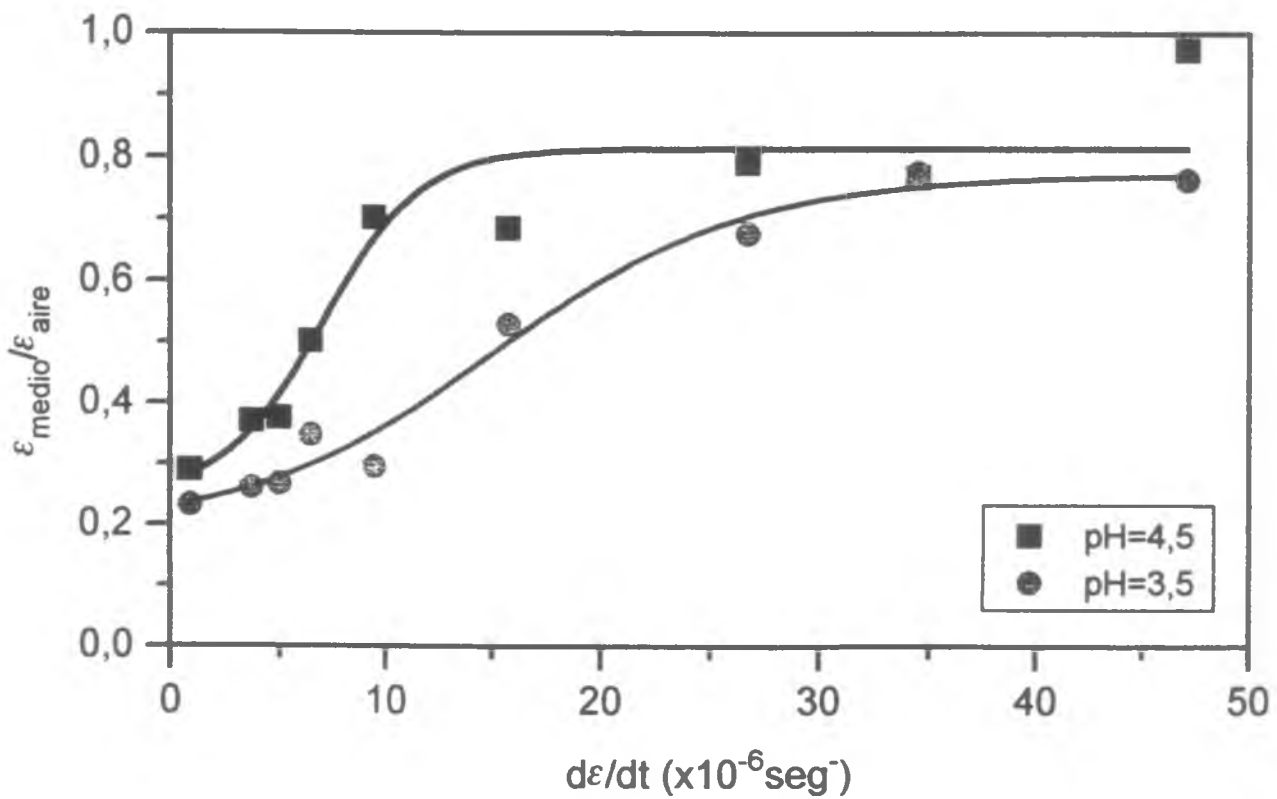


Figura 27. Deformación relativa vs velocidad de deformación. Material M670.

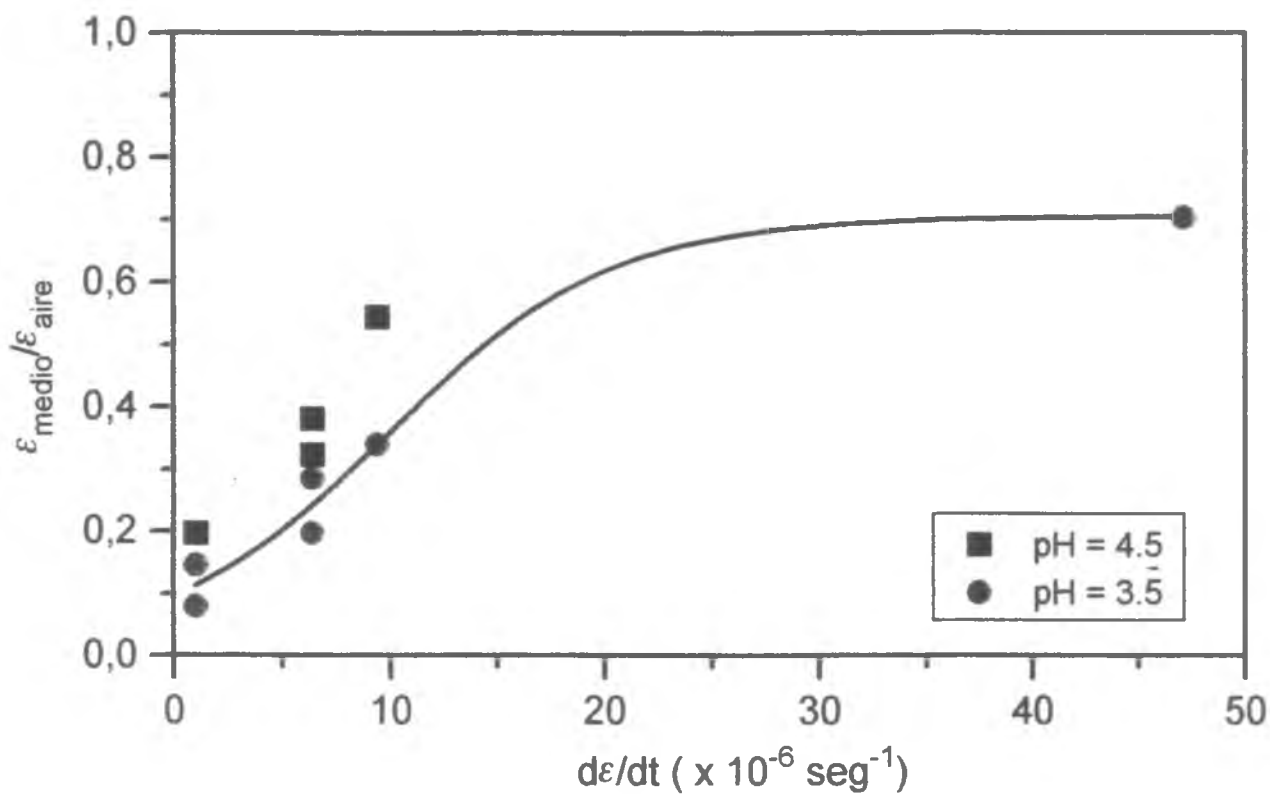


Figura 28. Deformación relativa vs velocidad de deformación. Material B73.

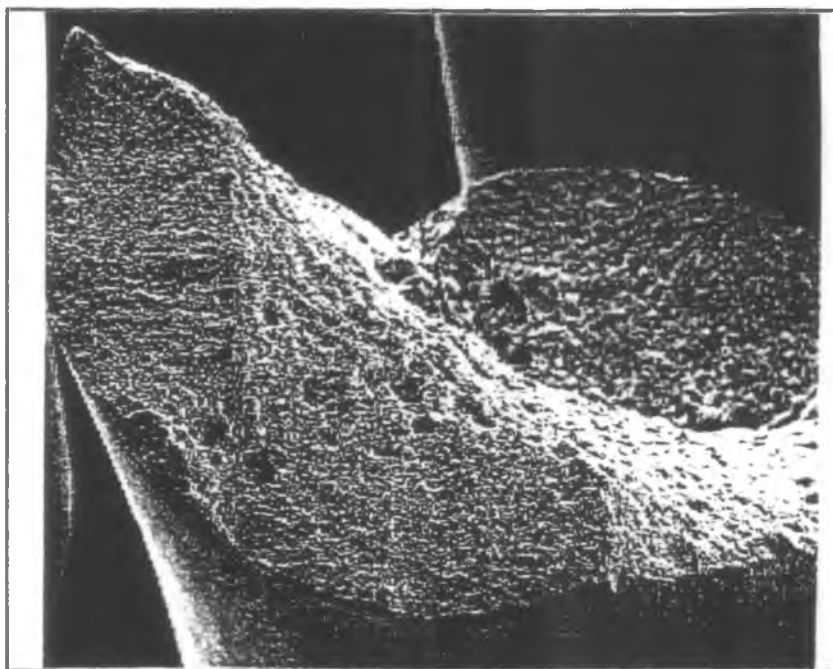


Figura 29. Probeta ensayada a $d\epsilon/dt = 0.86 \times 10^{-6} \text{ 1/seg}$ en medio de pH=4,5. Se observa un plano de propagación de una fisura que ocupa alrededor del 40% de la superficie.

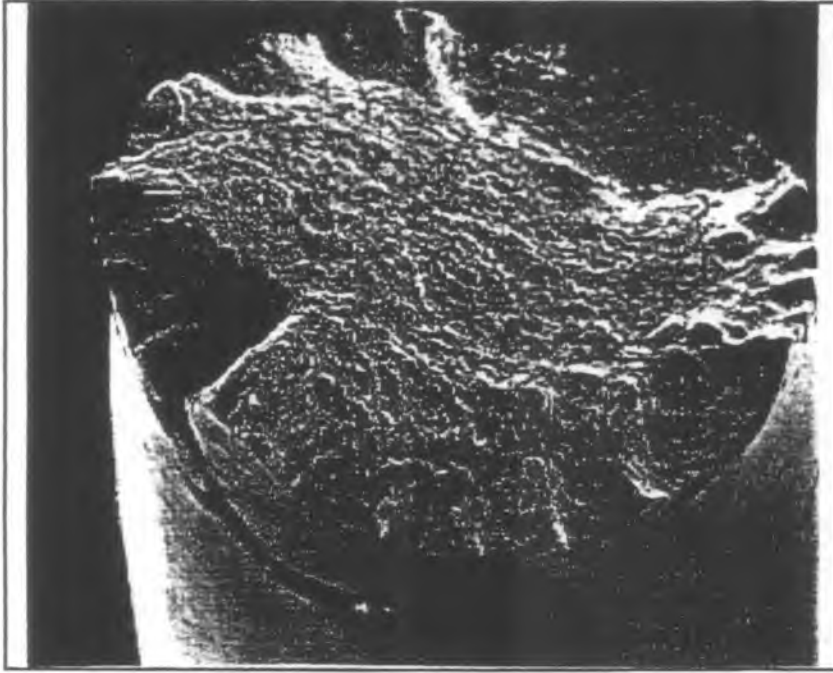


Figura 30. Probeta ensayada a $d\epsilon/dt = 47.1 \times 10^{-6}$ 1/seg en medio de pH=3,5. El centro de la superficie de fractura es dúctil (dimples), la fragilización solo se nota en los bordes.

8.4 EFECTOS DEL HIDRÓGENO EN DISTINTAS ETAPAS DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Para evaluar el efecto del hidrógeno en función del nivel de deformación previo del material se realizaron los siguientes ensayos:

Se ensayaron cuatro probetas del material M670 en las siguientes condiciones:

1. Probeta sin carga aplicada expuesta a una solución saturada con H₂S (pH=3,5) durante 6,5 hs y luego ensayada a $\frac{d\epsilon}{dt} = 47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.
2. Probeta cargada a 112 ksi (valor levemente inferior a la fluencia en aire -113 ksi-) expuesta a una solución saturada con H₂S (pH=3,5) durante 6,5 hs y ensayada a $\frac{d\epsilon}{dt} = 47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.
3. Probeta cargada a 118 ksi, expuesta a solución saturada con H₂S (pH=3,5) durante 6,5 hs y ensayada a $\frac{d\epsilon}{dt} = 47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

4. Probeta cargada a $\sigma_{\max} = 126$ ksi, expuesta a solución saturada con H_2S (pH=3,5) durante 6,5 hs y ensayada a $\frac{d\varepsilon}{dt} = 47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$

La deformación plástica resultante en cada ensayo se presenta en la tabla VIII:

Ensayos	Carga (Ksi)	Tiempo (hs)	$d\varepsilon/dt$ (1/seg)	$\varepsilon_{\text{plástica}}$ (%)
1	sin carga	6,5	$47.1 \times 10\text{E-}6$	6.25
2	112 (fluencia)	6,5	$47.1 \times 10\text{E-}6$	5.60
3	118	6,5	$47.1 \times 10\text{E-}6$	4.64
4	126 (máxima)	6,5	$47.1 \times 10\text{E-}6$	$4.59+0.33^1$
5	aire	-	$47.1 \times 10\text{E-}6$	10.1

Tabla VIII. Efectos del Hidrógeno sobre la ductilidad

¹ $\varepsilon = 4,59+0,33$, donde 4,59 es la deformación plástica de la probeta ensayada en aire hasta $\sigma_{\max}$ y 0,33 es la deformación plástica de la probeta ensayada después de 6,5 hs en el medio (cargada a $\sigma_{\max}=126 \pm 3$ ksi).

La deformación final en los tres primeros casos decreció (Figuras 31, 32 y 33) con el cambio en las condiciones de carga previa. En el cuarto caso (Figura 34), la deformación plástica en medio fue ínfima, si se la compara con la deformación posible para una probeta idéntica, pero ensayada en aire (la deformación desde $\sigma_{\max}$ hasta rotura es del 5%).

Es evidente que a las trampas para el hidrógeno que están presentes en el material sin deformar (ensayo 1), hay que sumar otras que se generan durante la deformación (plástica fundamentalmente) en el ensayo. Estas son: generación de microvoids por la presencia de inclusiones duras (se han encontrado silicatos finos en este material), formación de microfisuras, apilamientos de dislocaciones en bordes de grano, etc.

Todo esto indica que la mayor severidad del ensayo SSRT se manifiesta en la etapa de deformación plástica, y que cuanto más baja es la velocidad de deformación, mayor es la degradación del material.

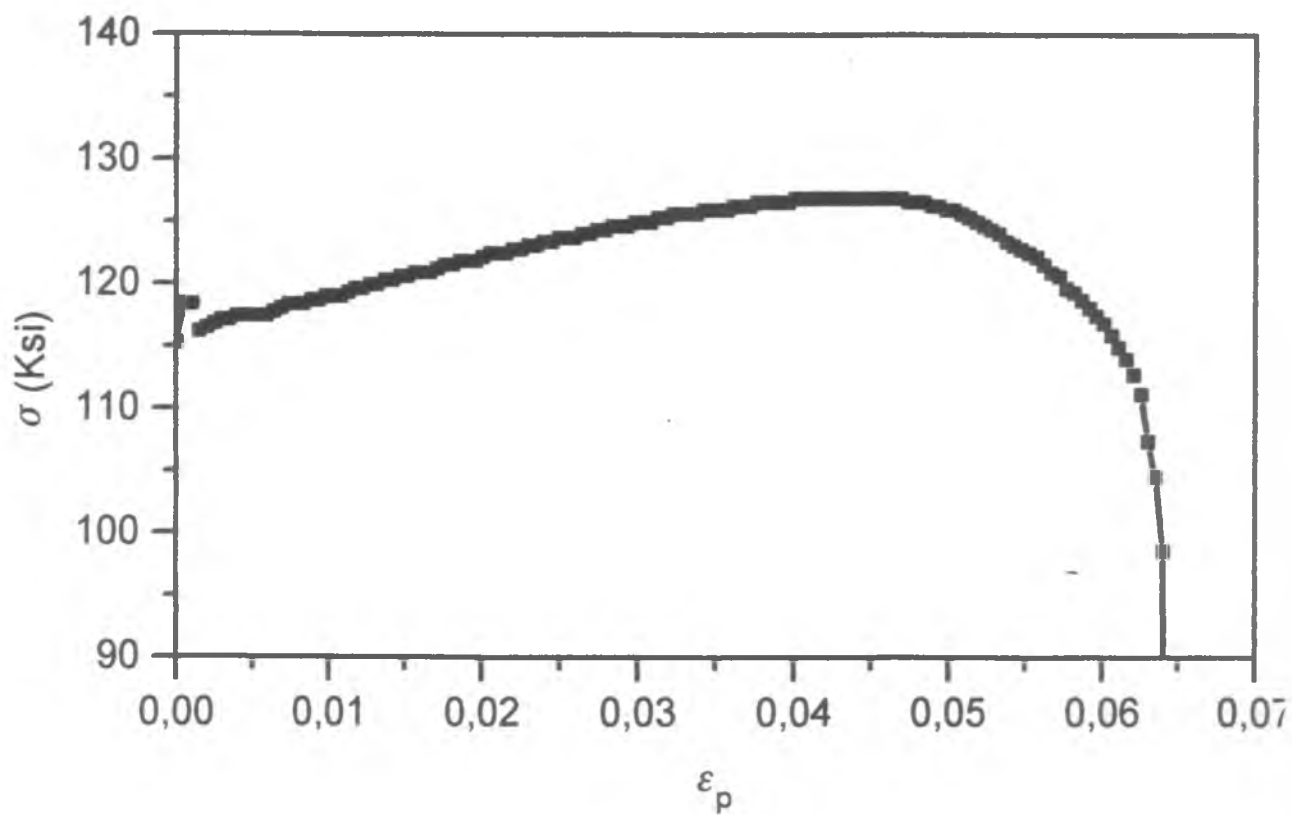


Figura 31. Probeta sumergida en solución saturada con H_2S de pH=3,5 durante 6 hs 30 min y luego ensayada a $d\epsilon/dt=47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$. Material M670.

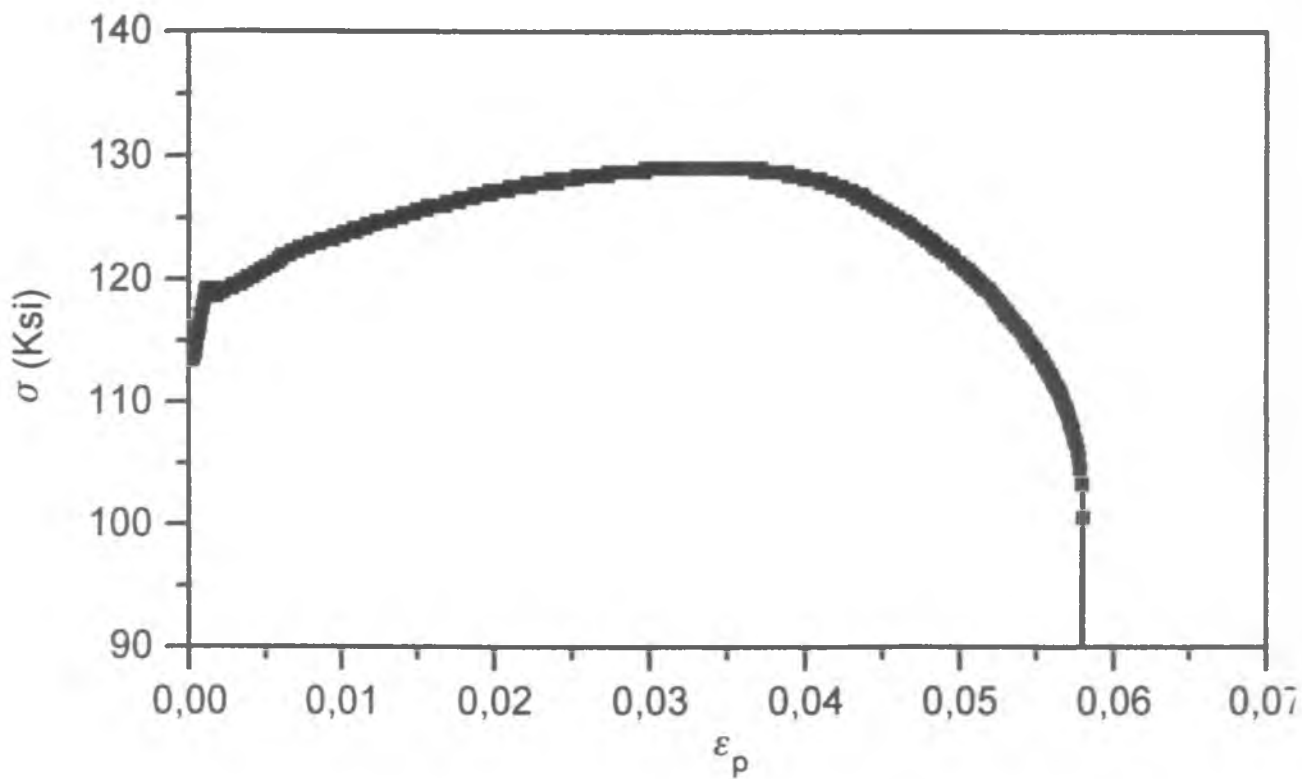


Figura 32. Probeta sumergida en solución saturada con H_2S de pH=3,5 durante 6 hs 30 min cargada a $\sigma=112 \text{ ksi}$ (<fluencia) y luego ensayada a $d\epsilon/dt=47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$. Material M670.

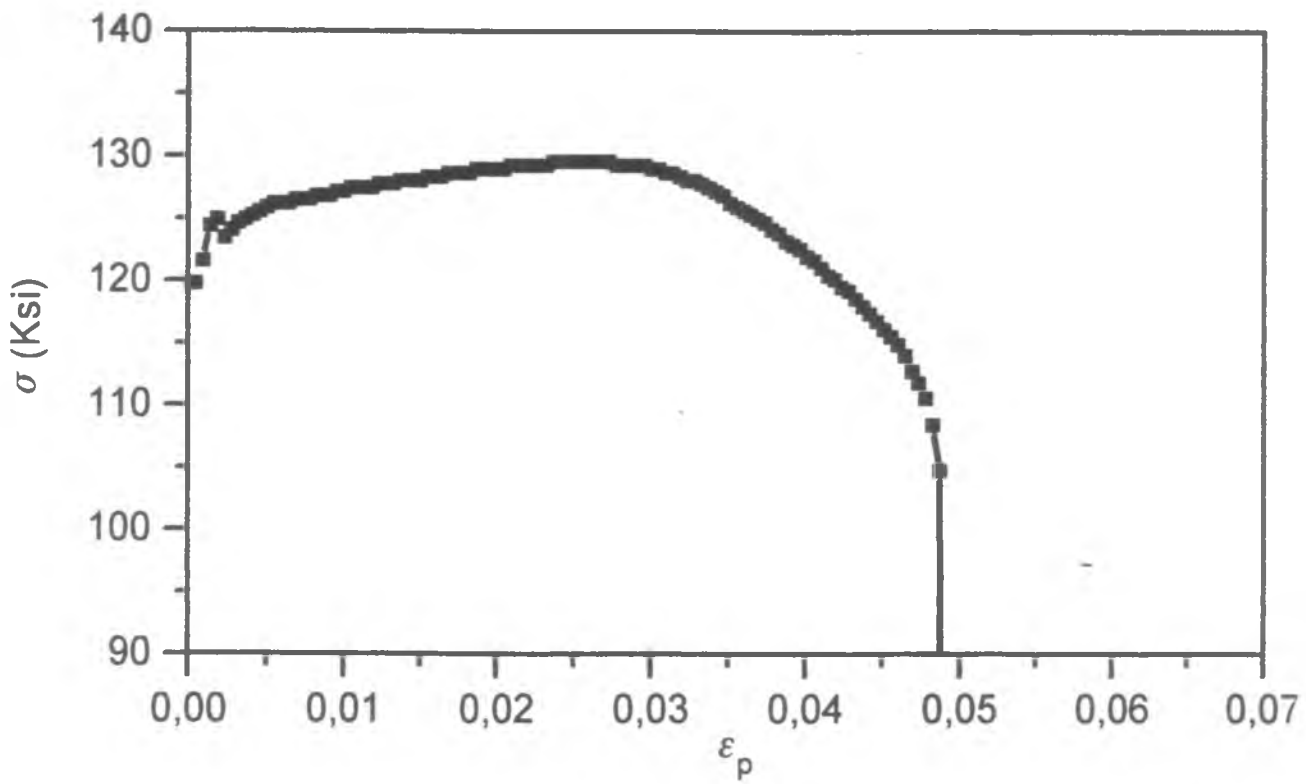


Figura 33. Esta probeta permaneci3 en soluci3n saturada (pH=3,5) durante 6 hs 30 min cargada a 118 ksi (> fluencia), y luego fue ensayada a $d\epsilon/dt=47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$. Material M670.

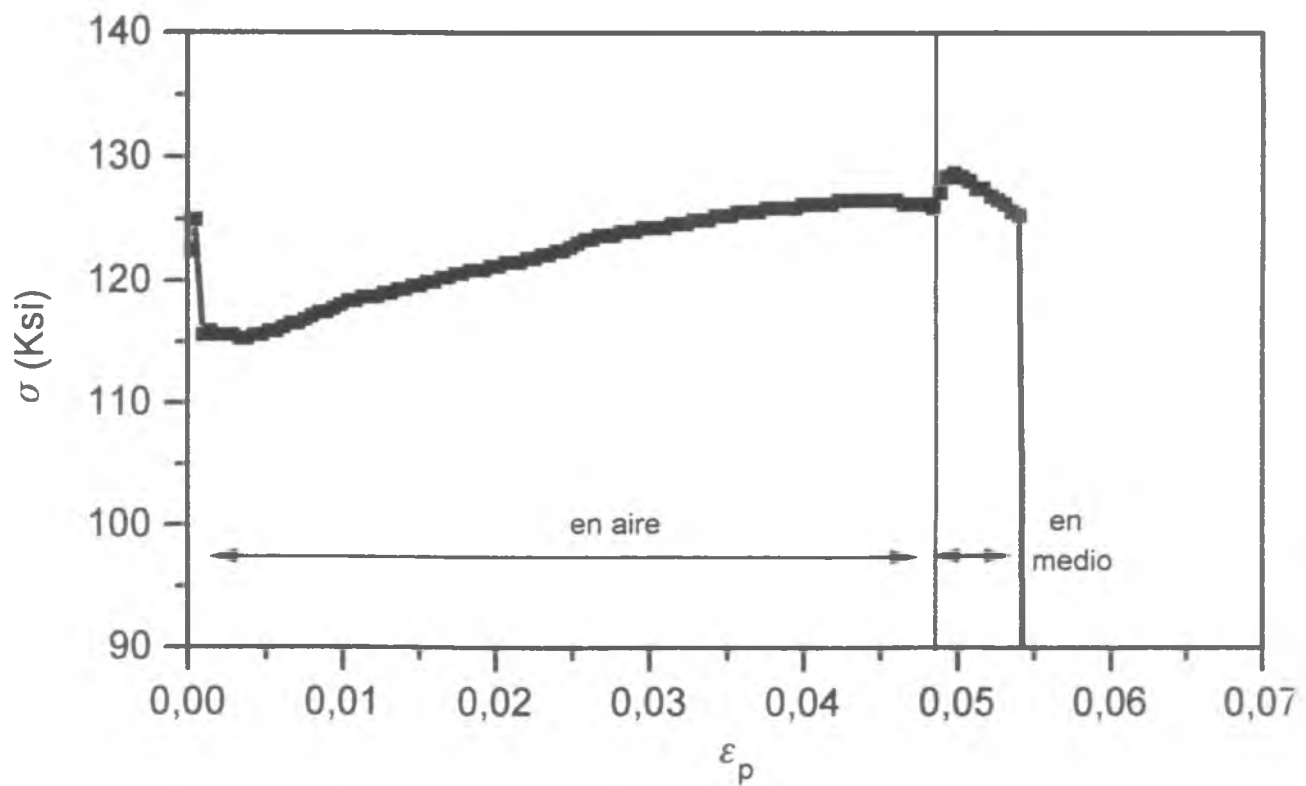


Figura 34. Esta probeta se carg3 a $\sigma_{\max}=126 \text{ ksi}$, se mantuvo a esta carga durante 6 hs 30 min en el medio de pH=3,5 y luego fue ensayada a $d\epsilon/dt=47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$. Material M670.

8.5 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA Y DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA

8.5a ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA

Una primera observación de los resultados revela que, en algunos casos, materiales con una mayor tensión de fluencia (y dureza) tienen mejor respuesta (Figuras 23 y 24).

A partir de la comparación entre las composiciones químicas y las microestructuras han surgido datos significativos.

Las diferencias en composición se encuentran en los contenidos de niobio, boro y titanio.

El niobio retarda el crecimiento de grano en la fase austenítica y es por lo tanto un refinador de la microestructura. Ocho de los materiales ensayados son microaleados al niobio (M79, M700, M670, M500, B73, M27, M45 y S92), contienen entre 0.025 y 0.035%. El resto tiene un orden de magnitud menos.

El titanio es también un refinador de la microestructura. Favorece la precipitación de nitruros en bordes de grano, evitando además la precipitación del boro. El boro, en solución sólida, aumenta fuertemente la templabilidad del acero. El S92 es el único material estudiado con adición de boro.

Los materiales con niobio tienen en general un tamaño de grano austenítico menor que los sin niobio (9 a 11μ contra 21μ).

Como se puede ver en los gráficos de las figuras 23 y 24, la respuesta de los materiales con aleantes refinadores de la microestructura es claramente superior. Los más destacados son el S92, el M700 y el M27, e incluso el material M670, que con 113 ksi de fluencia tiene una mejor performance que los de bajo niobio con menor tensión de fluencia.

Por otra parte un material de alta fluencia como el B73 (120 ksi) tuvo una performance similar a los M30 (con un tamaño de grano de 25μ) y B52 (con un tamaño de grano de 21μ) ambos de fluencia mucho menor.

Los resultados obtenidos indican la importancia de tener un tamaño de grano austenítico pequeño.

Sin embargo, es necesario señalar que existen otros factores microestructurales de peso. Ejemplo de esto es el material S92, cuyo grano austenítico (18μ) se acerca al de los materiales M30, M31 y B52,

tiene una fluencia similar a la de estos y es uno de los materiales que ha presentado mejor comportamiento. Estudios recientes realizados por Guillermo Echaniz y Claudio Morales [2,51] indicarían que microestructuras que contienen una mezcla de bainita inferior y martensita revenida no recristalizada mejoran la performance. En el caso del material S92 sus observaciones con SEM indican un 40% de bainita inferior en la microestructura de este acero.

La presencia de 'paquetes' de martensita con orientaciones distintas dentro del grano austenítico son otro factor microestructural que aumenta la resistencia a la SSC [2]. Las microestructuras de los materiales M670 y M700 presentan paquetes con orientaciones distintas.

Es importante en este punto señalar que la clasificación realizada a través del ensayo SSRT no coincide con la realizada a partir del ensayo DCB [50] en algunos materiales. Como ejemplo citamos a los materiales M30 y M31, de fluencias similares. Según el ensayo SSRT tuvieron una performance parecida a pH 3.5, (no consideramos en este análisis los valores obtenidos a pH 4.5 por ser muy dispersos) y comparativamente inferior a otros de fluencia mayor (M700 y M670), mientras que según el ensayo DCB el M30 presentó una muy buena performance, superior además a la del M31. Lo mismo ocurre con el material B52. En el ensayo SSRT el borde de grano austenítico parece ser más efectivo en el arresto de la fisura y por ende tener más peso en la performance.

8.5b ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA

Se realizaron observaciones con SEM de las superficies de fractura para relacionar la deformación plástica que aceptó el material con el tipo de superficie.

La morfología de las superficies de fractura varía desde superficies totalmente dúctiles para el material de mejor performance (S92) (Figuras 35a y 35b) hasta superficies con clivaje o cuasiclivaje en un elevado porcentaje.

El clivaje se observa en la zona perimetral donde se inicia la fractura para terminar en microvoids en la zona de desgarramiento final.

En la superficie lateral de las probetas se observan fisuras indicando que durante el ensayo se producen fisuras en varios puntos y una es la que propaga produciendo la rotura.

En los casos en los que se llega a producir estricción, la cantidad de fisuras laterales se magnifica por la aparición de tensiones triaxiales.

El material M700 también presenta una superficie mayoritariamente dúctil, aún para la probeta ensayada en el medio más severo (Figuras 36a y 36b). En la probeta ensayada a pH=3.5 se observa una zona frágil en los bordes de la probeta, lugares en los que se inició la falla (Figura 36a).

En la figura 36b, observamos la superficie de fractura de la probeta ensayada en el medio de pH=4,5. En la figura se observa un anillo (exterior) de unas décimas de mm de ancho de fractura frágil, que luego da lugar a una superficie dúctil con dimples. La probeta llegó a la estricción durante el ensayo, este es uno de los pocos casos en los que la reducción de área resultó medible a esta velocidad de deformación ($6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$). Sobre la superficie lateral se observan fisuras abiertas.

Las figuras 37a y 37b, corresponden a probetas del material M670.

La iniciación de la fisuración se produce en general en los bordes, como se observa en la figura 37a (pH=3.5). La figura 37b (pH=4.5) presenta una superficie frágil en toda su extensión. Los planos en 'V' indican que propagaron varias fisuras.

En los materiales, M700 y M670 de microestructura y composición química similares el denominador común es un tamaño de grano pequeño ($\approx 10\mu$) debido a la presencia de niobio como microaleante. Son dos de los materiales que han demostrado ser menos susceptibles a la fragilización en medio sulfhídrico.

El material M31 tuvo una performance inferior a los anteriores, de acuerdo con los resultados presentados en los gráficos de las figuras 23 y 24. En la superficie de fractura de una de las probetas de este material, a pH 3.5, se observan dos planos de propagación frágil, lo que indicaría que la propagación se inició en dos planos simultáneamente (Figura 38a, 25x). Con mayor aumento (Figura 38b, 50x), se comprueba la rotura por clivaje en esta superficie, luego la deformación plástica aumenta (cuasiclivaje) hasta llegar a la rotura por desgarramiento.

La superficie de fractura de la figura 38c corresponde a una probeta del material M31 ensayada en el medio menos severo. Se observa un plano de propagación de superficie tipo clivaje (30% de la sección). El resto presenta plasticidad (dimples de diverso tamaño). El daño es menor que en las probetas ensayadas a pH 3.5 (Figura 38a).

Las superficies de fractura de las probetas del material B52 tienen un aspecto muy similar a las del material M31, como se observa en las figuras 39a (pH=3,5, 25x) y 39b (pH=4,5, 25x). Estos materiales de composiciones y fluencias similares tienen un tamaño de grano de alrededor de 20μ , a lo que podemos atribuir la mayor degradación del material.

El material M500, revenido a una temperatura relativamente baja (500°C) tiene una fluencia que no lo hace apto para el servicio en medio. La figura 40a (50x) muestra la superficie de fractura de una probeta de este material. La superficie es totalmente frágil, presenta clivaje cerca de los bordes de la sección y cuasiclivaje más hacia adentro. Se observa la propagación simultánea de fisuras en varios planos (Figuras 40a y 40b). Se advierte además, la presencia de fisuras secundarias, que, a diferencia de los otros materiales aptos para medio ácido, en este caso se propagan sobre la zona calibrada de la probeta (Figuras 40c y 40d). Estas fisuras, que no se han observado en materiales de fluencia mucho menor, serían causadas por la aparición de tensiones transversales luego del inicio de la fisuración del material (cuando aparecen tensiones triaxiales), favorecidas por una microestructura frágil.

El estudio de las superficies de fractura permitió en algunos casos encontrar claros indicios de fisuras iniciadas en inclusiones.

Como se sabe, la inclusión actúa como un concentrador de tensiones que favorece la acumulación de hidrógeno en torno a ella. De esta forma el contenido crítico de hidrógeno para que se inicie y propague una fisura se alcanza primero allí. En algunas de las fractografías obtenidas el inicio de fisuras en una inclusión es particularmente evidente, como ocurre con la figura 41a, (material M670, 200X), en donde se puede observar el hueco dejado por una presunta inclusión.

En otros casos la distribución radial de los planos de clivaje induce a pensar en la presencia de una inclusión, como ocurre en la figura 41b (material M670, 200X), y en la figura 41c (800X) correspondiente al

material M670 también, en donde la disposición de los planos de propagación parecen comenzar en un punto más oscuro al centro a la derecha de la foto, y no en el borde de la superficie (ángulo superior derecho). No obstante este material presenta una buena performance, lo que está indicando que el nivel de inclusiones no lo afecta.

En otros métodos de ensayo, como el de tracción en anillos (Método A, norma Nace TM-0177) también se detecta el rol de las inclusiones. El efecto es en este caso más crítico ya que por ser un ensayo de larga duración (720 hs), una inclusión en la superficie de la probeta en contacto con el medio puede ser atacada preferencialmente, generando un 'pit' que actuará como concentrador de tensiones.

Por lo anterior los aceros destinados a este tipo de servicio son colados con técnicas especiales que permiten el control de los tenores de O, N, S, etc.

Los defectos del maquinado de las probetas, como por ejemplo, las marcas circunferenciales, que no fueron eliminadas debido a un pulido imperfecto, actúan como entallas alterando las condiciones del ensayo.

En tres probetas se detectaron este tipo de marcas, que luego de ensayadas mostraron fisuras iniciadas en ellas, aunque no todas las fisuras propagaron, como se puede apreciar en la foto de la figura 42 (material B73, 800X). Las marcas se encontraban fuera de la región uniaxial¹. Estos ensayos se descartaron.

Sin duda, tanto las inclusiones como los defectos sobre la superficie de una probeta sin el pulido adecuado son causa de iniciación de fisuras en un material fragilizado. Sin embargo, del análisis fractográfico realizado, que se compone de más de cien fractografías de todos los materiales ensayados, estas causas de iniciación de fisuras fueron comprobadas en una cantidad de casos que no supera el 5% del total. Este reducido número se debe seguramente al bajo contenido de inclusiones por una parte, y al pulido con pasta de diamante realizado a las probetas, por otra la otra (pulido a espejo).

Dado que la iniciación ocurre generalmente sobre la superficie de la probeta, resulta razonable suponer que heterogeneidades del material como inclusiones o defectos del maquinado van a actuar como centros de iniciación de fisuras, de las cuales alguna propagará, causando la rotura final.

¹ Los extremos de la sección calibrada, en la región del radio de curvatura ($R_{\text{curvatura}}=2.5\text{mm}$) son difíciles de maquinar y de pulir, de manera que estas zonas son más propensas a presentar este tipo de marcas.

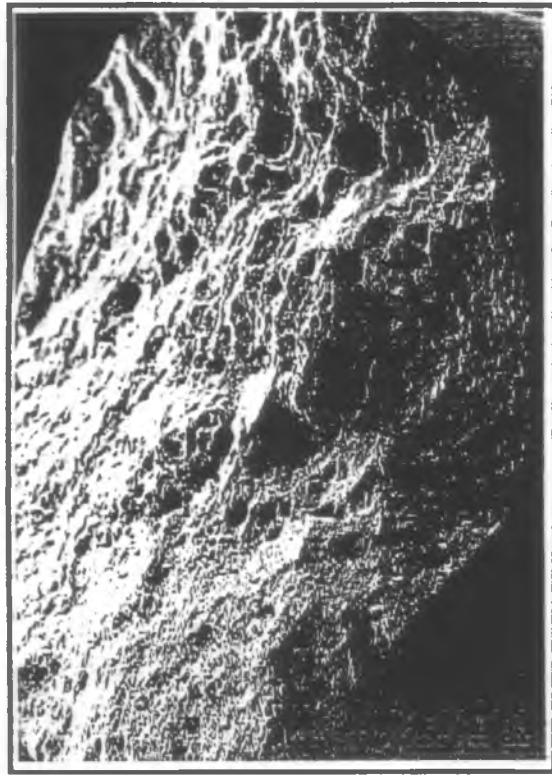


Figura 35a. Superficie de fractura de una probeta del material S92 en el medio de pH=3,5 (50X). Se observa ductilidad en casi toda la sección, salvo en el pequeño plano del borde inferior.

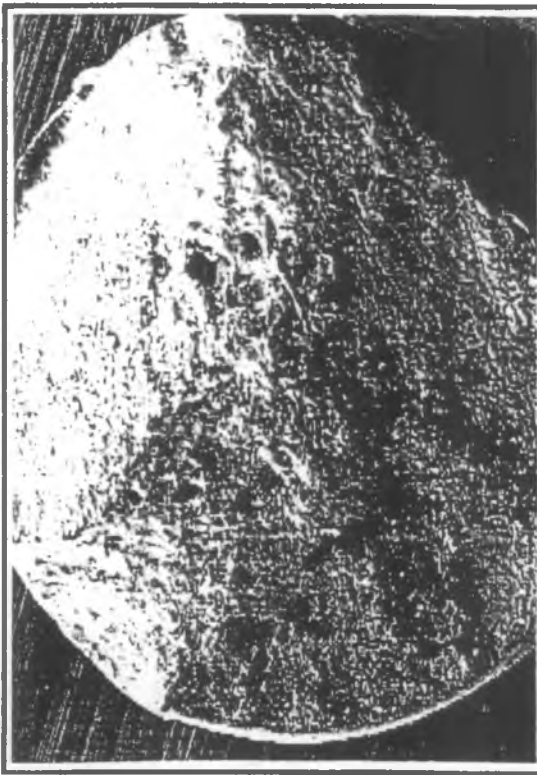


Figura 36a. Superficie de fractura de una probeta del material M700 en el medio de pH=3,5 (50X). La superficie es dúctil en toda la sección.

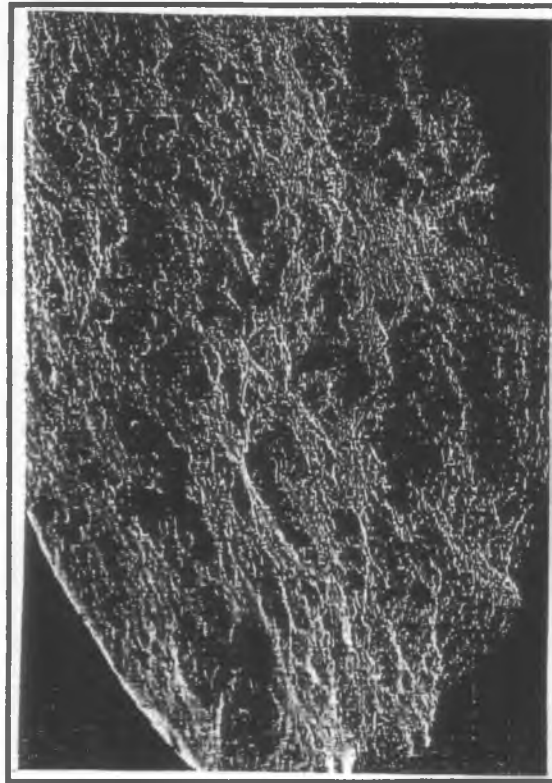


Figura 35b. Superficie de fractura de una probeta del material S92 en el medio de pH=4,5 (50X). Se observa ductilidad en toda la sección.



Figura 36b. Superficie de fractura de una probeta del material M700 en el medio de pH=4,5 (50X). Se observa una apreciable reducción de área, algo infrecuente para velocidades de este orden ($6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$).

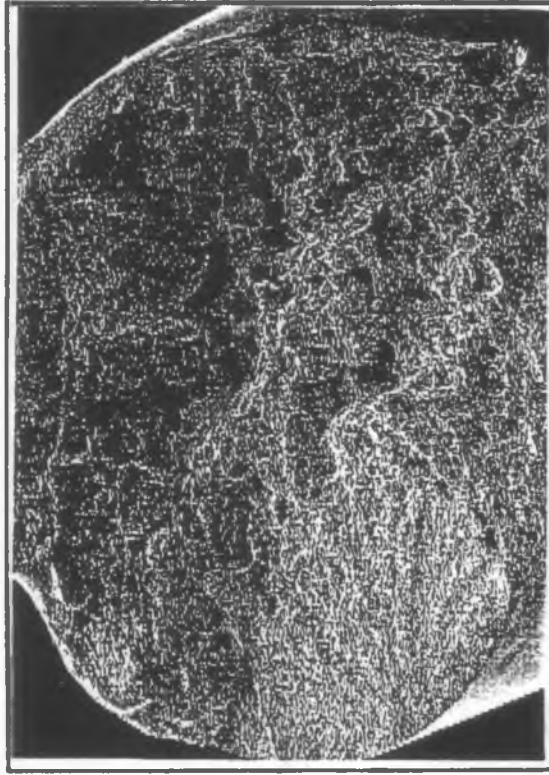


Figura 37a. Superficie de fractura del material M670 (50X). Se observa un plano frágil a la izquierda. El resto presenta cierta ductilidad, pH=3,5.



Figura 38a. Material M31, pH=3,5 (25X). La fractura ha sido totalmente frágil. En el plano inferior no hay plasticidad. Notar que este daño se produce para una velocidad de deformación seis veces mayor que la sugerida por E.F.C. ($6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$).



Figura 37b. Superficie de fractura (50X). Material M670. El tipo de superficie es frágil (dos planos en "v" a la derecha). PH=4,5.

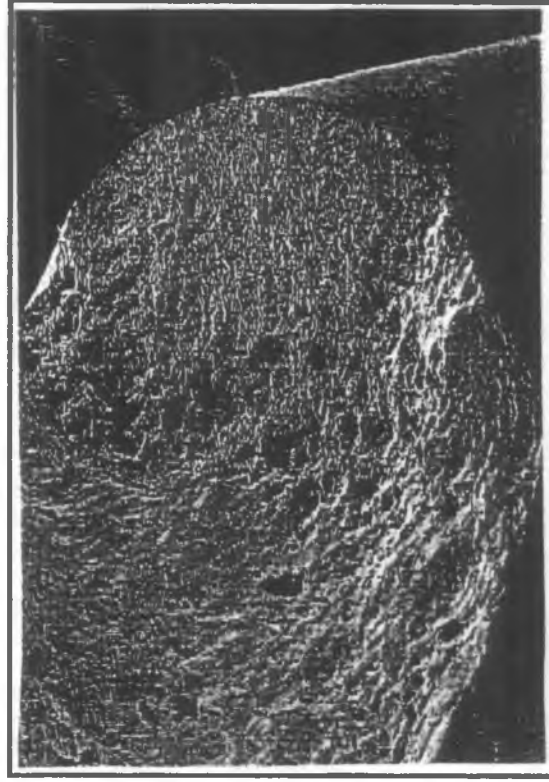


Figura 38b. Plano inferior de la superficie de fractura de la figura 38a (50X). Se ve que hacia el final de la superficie plana algo de plasticidad.

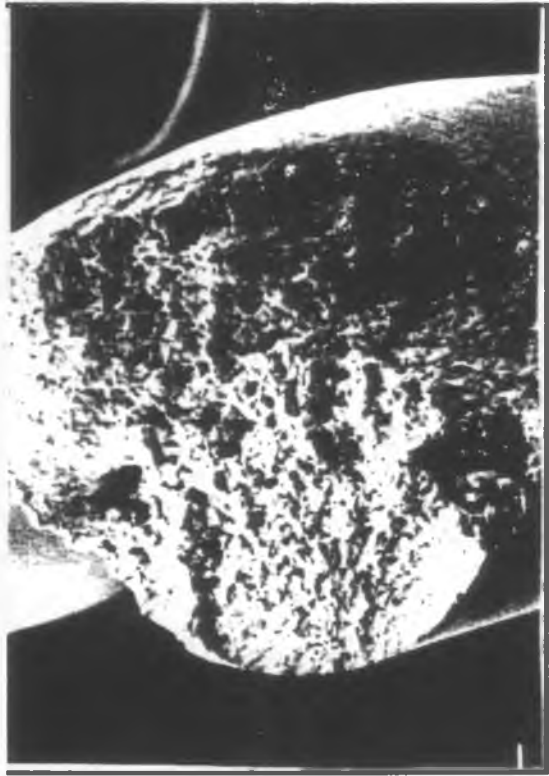


Figura 38c. Material M31, pH=4,5, (25X). Si bien la topografía es muy irregular, la palsticidad es mayor.



Figura 39a. Superficie del material B52, pH=3,5, (25X). El aspecto es bastante similar a la de la figura 38a.

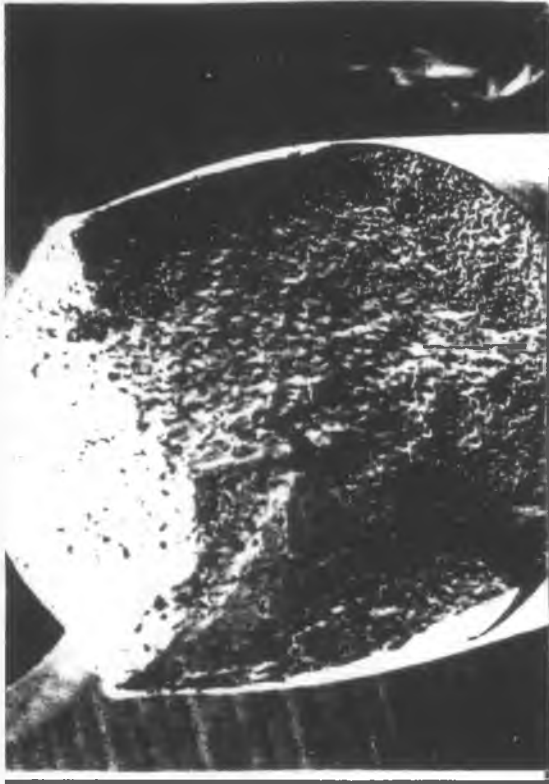


Figura 39b. Material B52, pH=4,5, (25X). El daño en este medio menor. La topografía es más regular que en la superficie de la figura 39a.

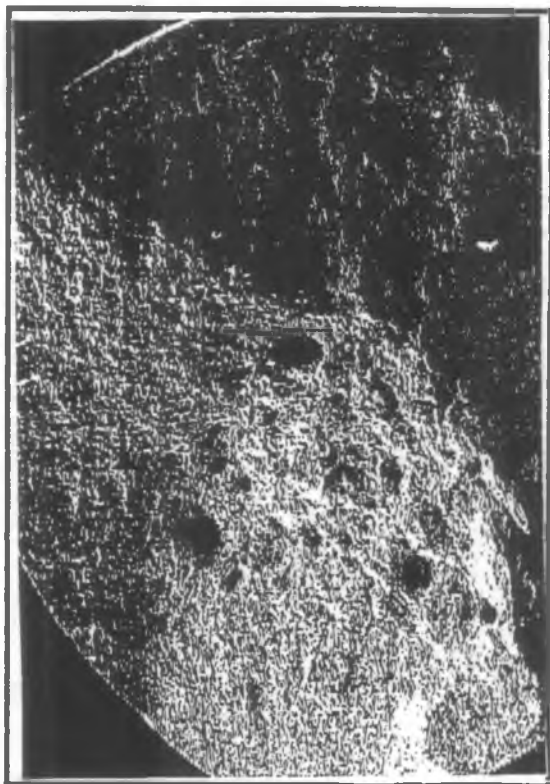


Figura 40a. Superficie de fractura del material M500 (50X), pH=3,5. Se distinguen tres planos de propagación frágil de fisuras. El tipo de fractura es frágil en toda su extensión.



Figura 40b. Material M500 (400X). Se observa la intersección de dos planos de propagación (superficie de la figura 19a, ángulo superior izquierdo). La superficie es olivaje y cuasidivale.

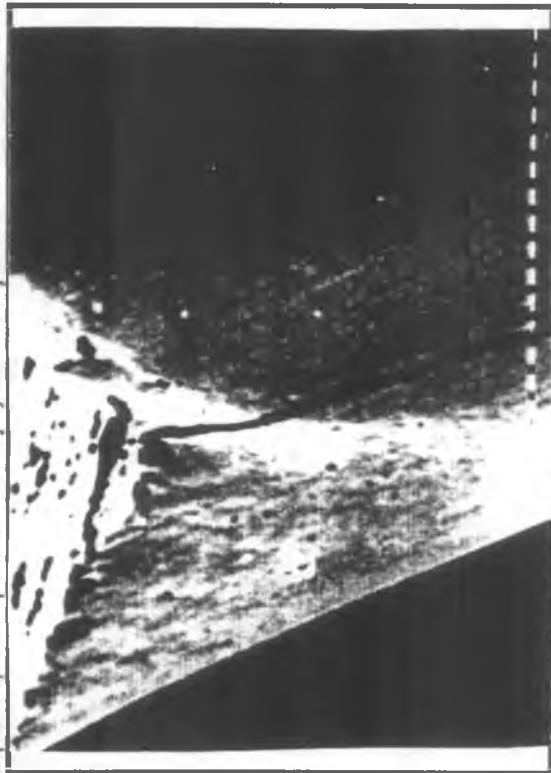


Figura 40d. Iniciación de la fisura secundaria que se vió en la figura 40c. Material M500, (50X).



Figura 40c. Propagación de una fisura secundaria en una probeta del material M500, pH=3,5, (50X). Este fenómeno denota la alta susceptibilidad al medio de este material.

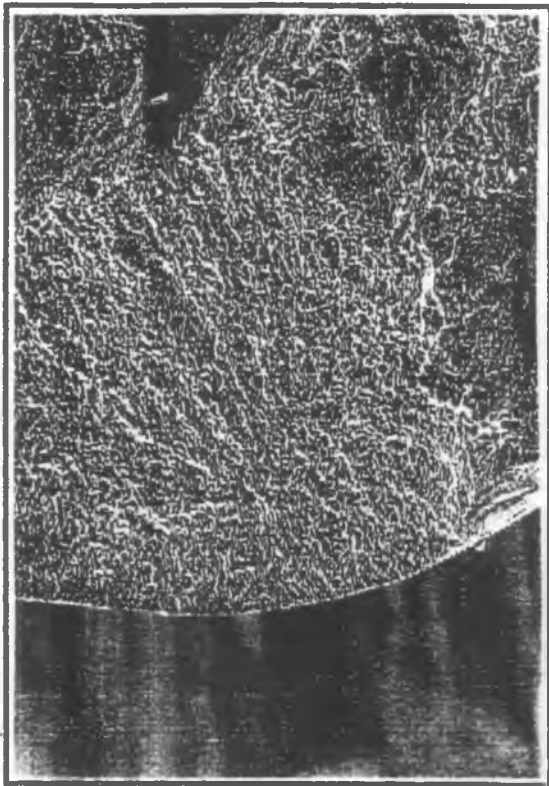


Figura 41a. Se observó un hoyo en el centro de la foto, ocupado por una presunta inclusión. La disposición radial de los planos de clivaje sugieren la iniciación en ese punto. Material M670, pH=3,5, $0,86 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$, (200X.)



Figura 41b. Otra superficie de fractura que puede haberse iniciado en una inclusión (o tal vez microfisura) También se observa la disposición radial señalada en la figura 41a. Material M670, 200X.

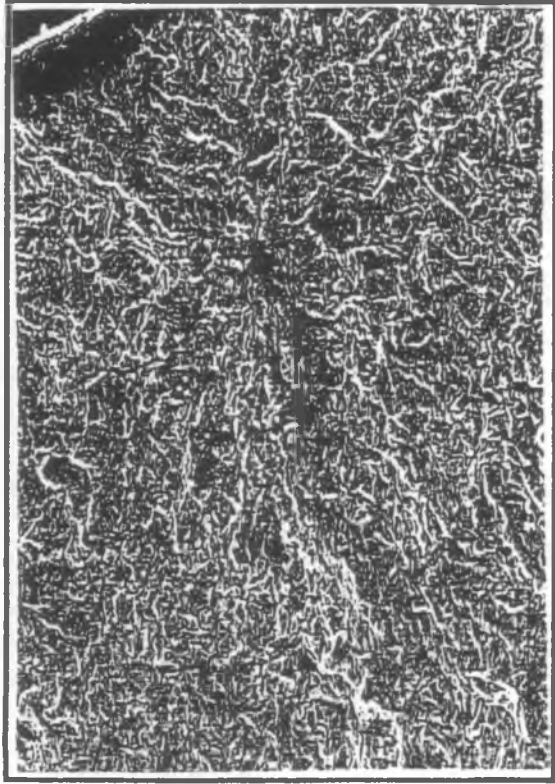


Figura 41c Superficie de fractura de una probeta del material M670. Los planos de clivaje parten de un punto a la derecha del centro de la foto. (800X).



Figura 42. Fisura iniciada en una marca de maquinado.

8.6 EFECTO DEL HIDRÓGENO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN ACEROS AL CARBONO

El efecto del hidrógeno sobre la tensión de fluencia superior (Yield point = YP) en los metales, y en particular en los aceros, es un fenómeno muy discutido aún que viene siendo estudiando desde la década del '50. Sin embargo el tema no está agotado y los resultados obtenidos han sido con frecuencia ambiguos y hasta contradictorios.

Rogers ('56), [52] estudió el fenómeno en un acero SAE 1020 cargado catódicamente. Observó una disminución paulatina del YP con el aumento de la temperatura (de -100°C a 24°C) hasta su completa desaparición a temperatura ambiente. En todos los casos el valor obtenido es menor que en el ensayo en aire.

C.D. Beachem ('72), [53] realizando ensayos de torsión de tubos cargados catódicamente en un acero AISI 1020 obtiene una disminución de la tensión de flujo plástico (FS) del material¹.

Tobe & Tyson ('77), [54] observaron para dos materiales: un acero fundido en vacío (10 ppm C; 80 ppm Si+Mn+P, 650 ppm Ni) y un acero comercial Q & T (0.135 C, 1.39 Mn, 0.385 Si, 0.0012 B), cargados con hidrógeno gaseoso, un aumento del YP por la presencia de hidrógeno. El efecto se magnifica con el descenso de la temperatura. También se observó un aumento de la FS del material.

Oriani y Josephic ('80), [55] estudiaron un acero perlítico esferoidizado (0.48C, 0.76Mn, 0.015P, 0.03S, 0.22Si) en el que introducen hidrógeno por carga catódica.

Obtuvieron incrementos del punto de fluencia superior de 4.6% y 9% respecto del valor del material ensayado en aire, con fugacidades de $500 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$ y $10^7 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$ respectivamente.

Como se puede ver a partir de estas citas, existen una variedad de resultados aparentemente contradictorios. El hecho ya señalado de que no existe aún una teoría que explique completamente el fenómeno es lo que seguramente impide una interpretación más profunda de los mismos.

¹ La tensión de flujo plástico se define como:
$$FS = \frac{1}{\epsilon_F - \epsilon_{YP}} \int_{\epsilon_{YP}}^{\epsilon_F} \sigma(\epsilon) d\epsilon$$

PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos SSRT para los materiales M670 y M31 se analizó el efecto del hidrógeno sobre las siguientes características:

- a. Sobre la tensión de fluencia superior (YP) y la forma de la curva en la zona de inicio de la fluencia.
- b. El coeficiente de endurecimiento.

8.6a EFECTO SOBRE LA FLUENCIA

En todos los ensayos en H_2S el YP es mayor que en aire. Además la curva del material ensayado en H_2S da por encima de la ensayada en aire. Este efecto se ha detectado aún a velocidades de ensayo altas.

A modo de ejemplo presentamos las curvas de tracción en medio y en aire del material M670 (Figura 43), ensayado a $d\varepsilon/dt=47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

No se observa una dependencia significativa de la velocidad de deformación sobre el YP (Figura 44). El aumento del YP es mayor para pH más bajo.

La diferencia entre σ_{sup} y σ_{inf} presenta gran dispersión.

Respecto del comportamiento del material luego del pico de fluencia (YP) aparece un segundo pico de endurecimiento, más ancho, de una altura relativa de 1ksi respecto de σ_{inf} . Como se puede ver en las figuras 45, 46, 47 y 48 este pico no siempre aparece en forma evidente, pero los más altos y definidos se observaron en los ensayos a baja velocidad, es decir, para los materiales muy fragilizados (Figuras 45, 46 y 47). Luego del mismo, en varias oportunidades se observó un ablandamiento del material, antes de comenzar el endurecimiento por trabajado, aunque no fue sistemático. Algunos autores han reportado observaciones similares [55].

En las probetas ensayadas en aire el ablandamiento se ha observado también, pero la caída de la tensión es menor, de modo que la presencia de hidrógeno 'amplificaría' el fenómeno.

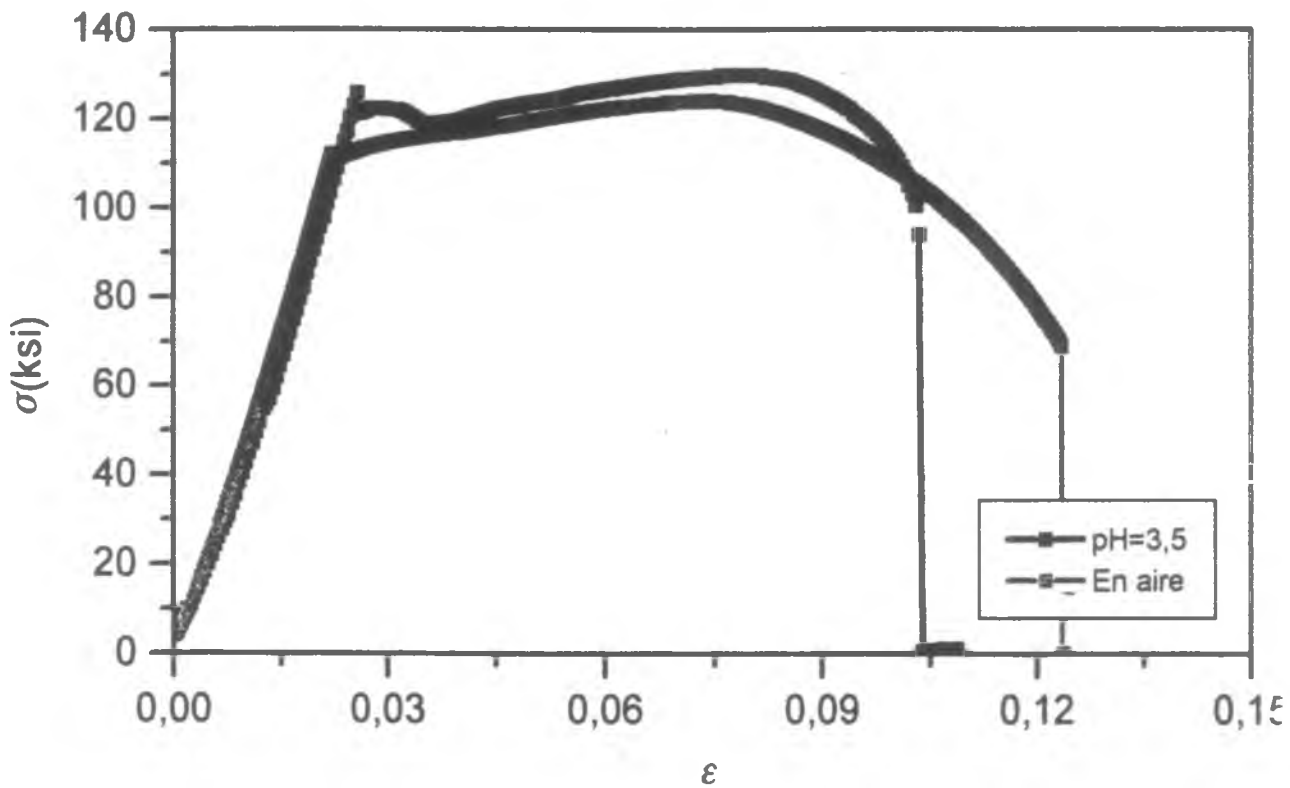


Figura 43. Comparación de un ensayo en medio (pH=3,5) a alta velocidad de deformación con uno en aire. Material M670, $d\epsilon/dt=47.1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

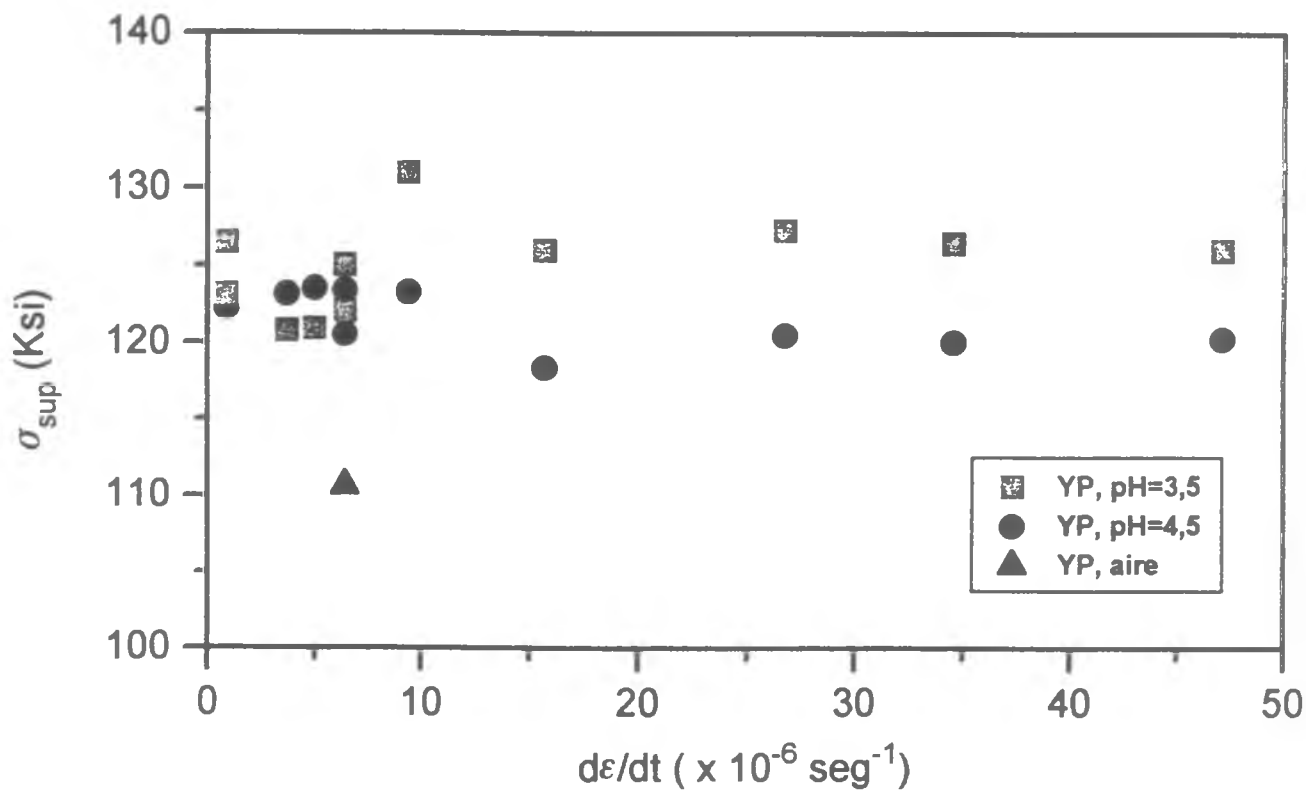


Figura 44. YP vs velocidad de deformación para los dos medios de EFC. Material M670.

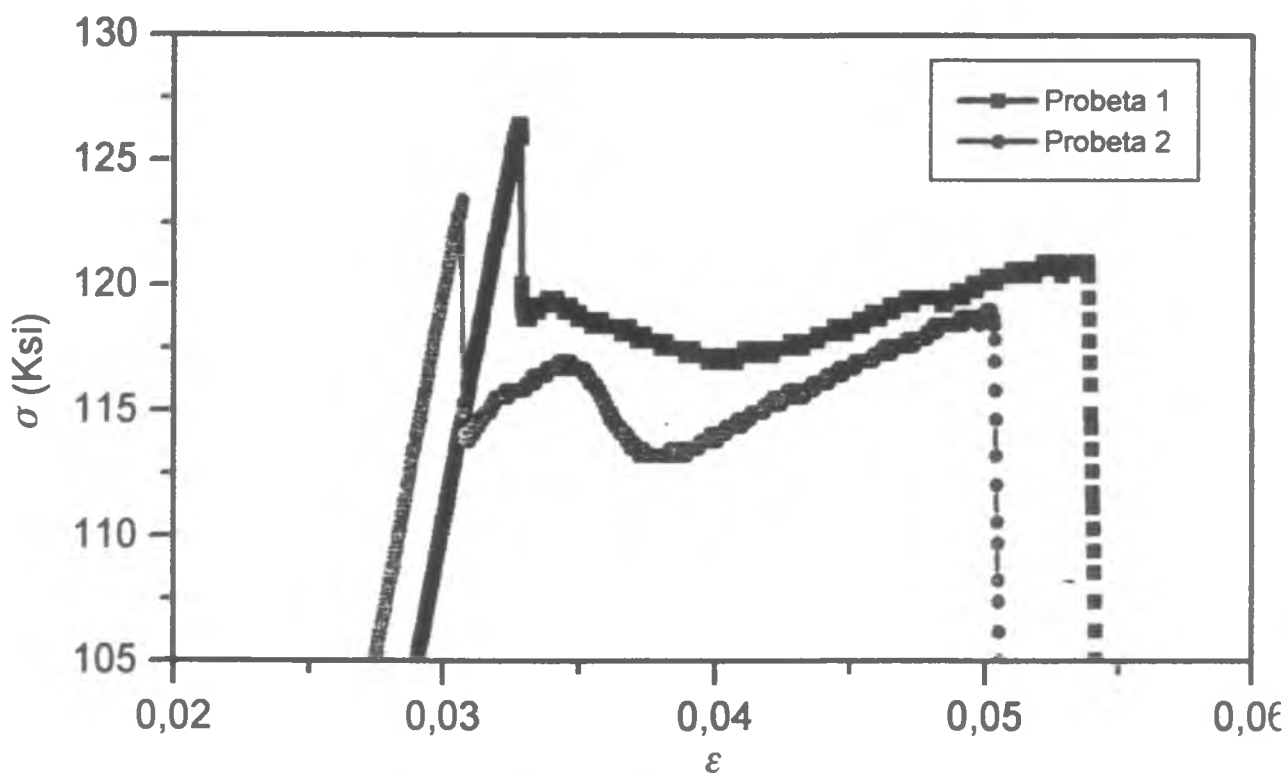


Figura 45. El material presenta un claro Yield Point, luego del cual se observa un endurecimiento seguido de un ablandamiento. M670, pH=3,5, $d\varepsilon/dt=0.86 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

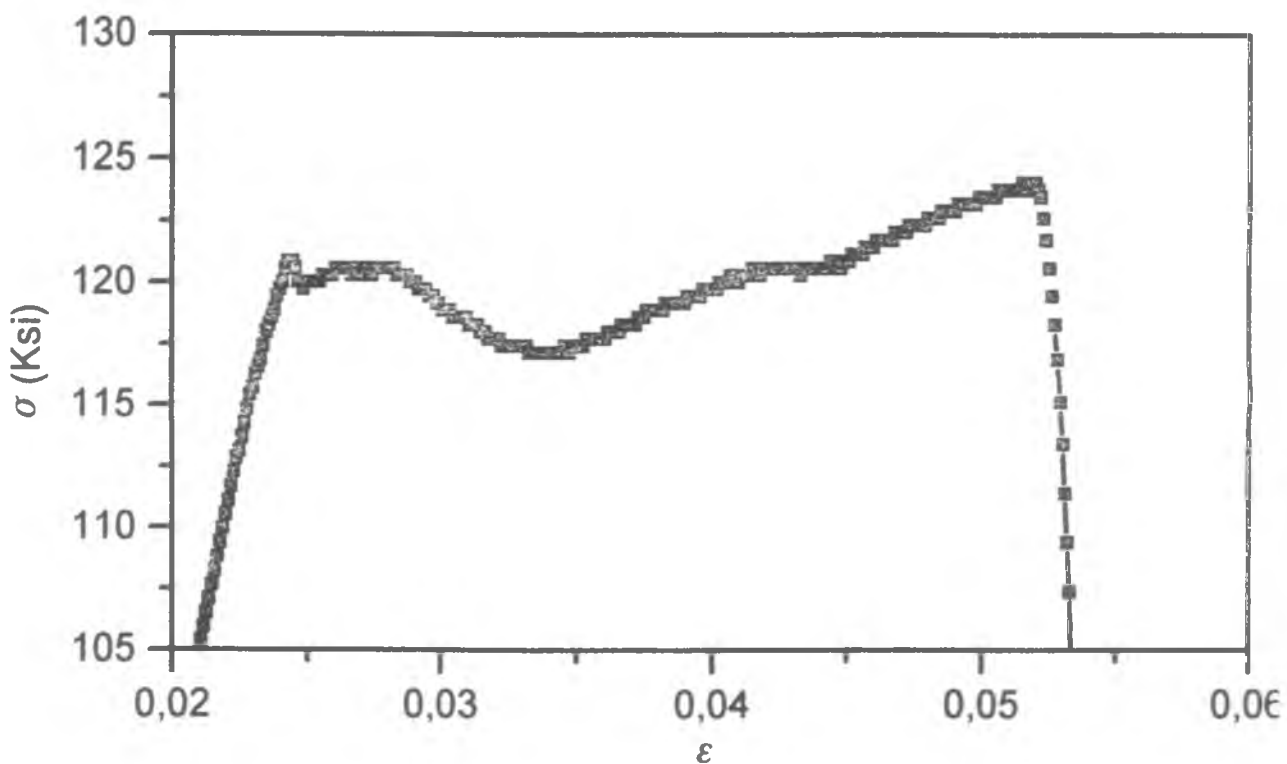


Figura 46. El Yield Point es mucho menos notorio que en la figura anterior (Figura 45). Se observa a continuación un pico de endurecimiento. Luego se produce un ablandamiento. M670, pH=3,5; $d\varepsilon/dt=4.96 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

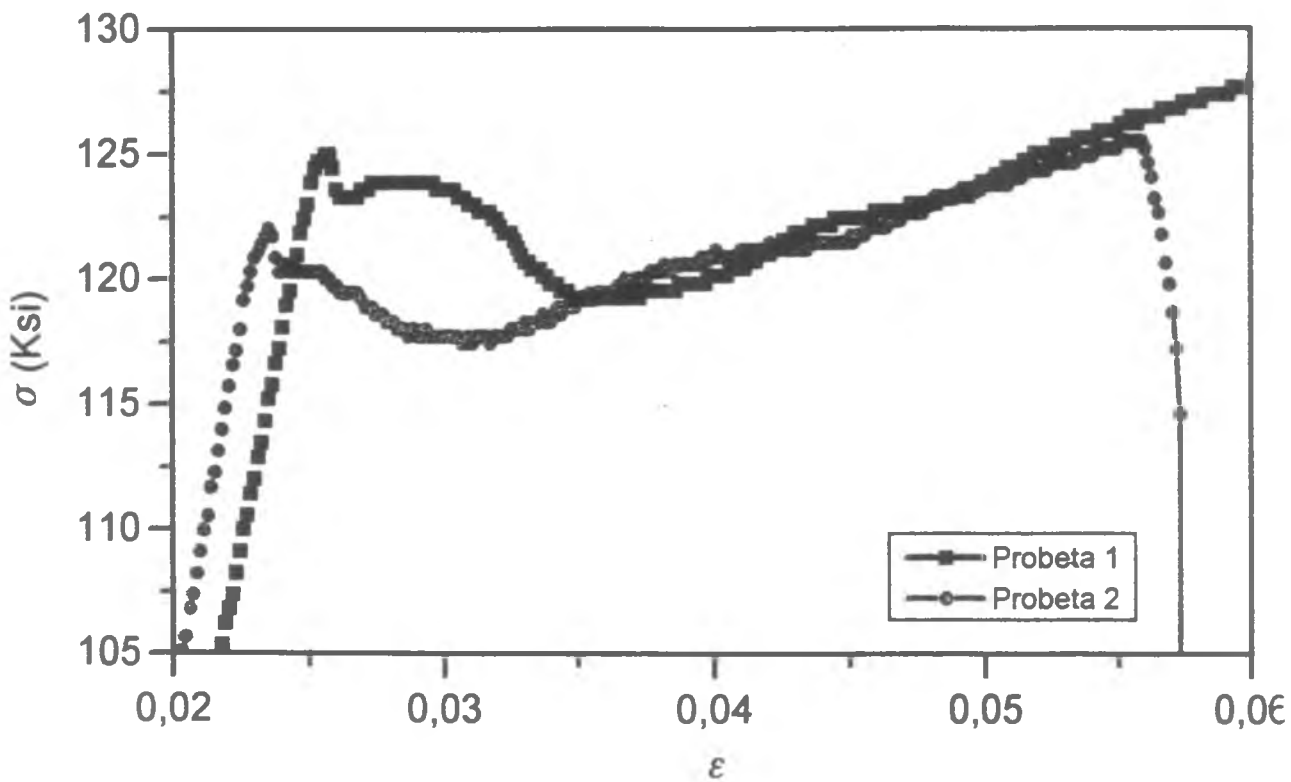


Figura 47. El gráfico muestra las curvas σ vs ϵ de dos probetas del mismo material. La curva de la probeta 1 muestra un pico de endurecimiento mayor que la de la probeta 2. En ambos casos se presenta elablandamiento. Material M670, pH=3,5; $d\epsilon/dt=6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

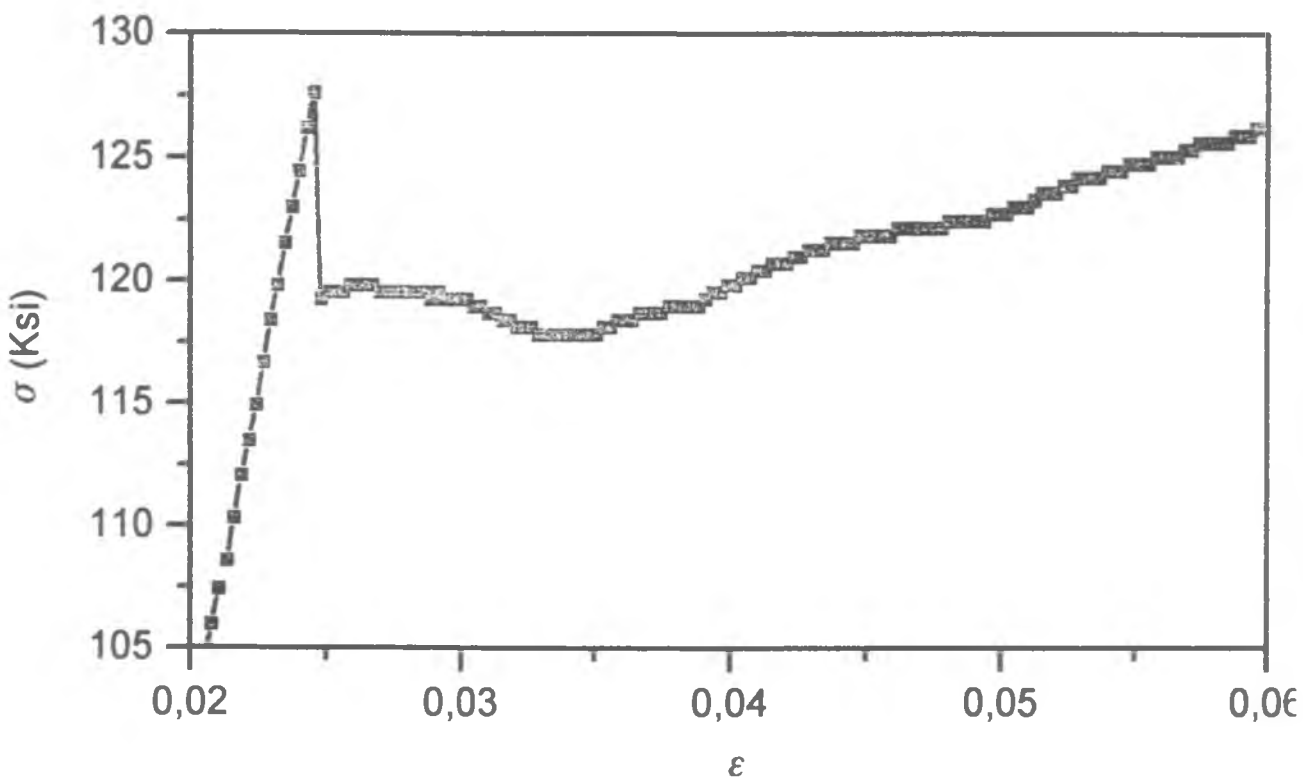


Figura 48. El gráfico corresponde a una probeta escasamente fragilizada. El Yield Point es mayor que en los casos anteriores y casi no aparece el segundo pico de endurecimiento. Material M670, pH=3,5; $d\epsilon/dt=26,7 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

8.6b COEFICIENTE DE ENDURECIMIENTO

Se analizó el efecto del hidrógeno sobre el coeficiente de endurecimiento en los materiales M670 y M31.

Los valores de σ (tensión) y ε (deformación) experimentales fueron ajustados usando la ecuación de Ramberg-Osgood:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \frac{\sigma}{E} + \alpha \left(\frac{\sigma}{\sigma_f} \right)^n$$

Donde:

ε_e : Deformación Elástica.

ε_p : Deformación Plástica.

E : Módulo de Young.

σ_f :Tensión de fluencia.

n: Coeficiente de endurecimiento.

Como resultado de los ajustes (Figuras 49 a 56) se calcularon los coeficientes de endurecimiento que se presentan en las tablas IX y X: En las probetas ensayadas en medio se observa un incremento respecto de las ensayadas en aire o bien valores similares.

M670			
dε/dt (seg ⁻¹)	n _{3,5}	n _{4,5}	n _{Aire}
0,86 x 10 ⁻⁶	0.033	0.00	0.077
6,4 x 10 ⁻⁶	0.070	0.068	-
26,7 x 10 ⁻⁶	0.071	-	-

Tabla IX. Coeficientes de endurecimiento (M670)

M131			
dε/dt (seg ⁻¹)	n _{3,5}	n _{4,5}	n _{Aire}
0,86 x 10 ⁻⁶	0.059	-	-
6,4 x 10 ⁻⁶	-	0.059	0.063

Tabla X. Coeficientes de endurecimiento (M31)

Estos resultados indican que el coeficiente de endurecimiento no es afectado en forma significativa por el hidrógeno.

El aporte del hidrógeno al endurecimiento del material debe verse en el aumento del YP, provocando un efecto similar al carbono y nitrógeno, sólo que por ser más pequeño, dificulta el movimiento de las dislocaciones en menor medida que estos.

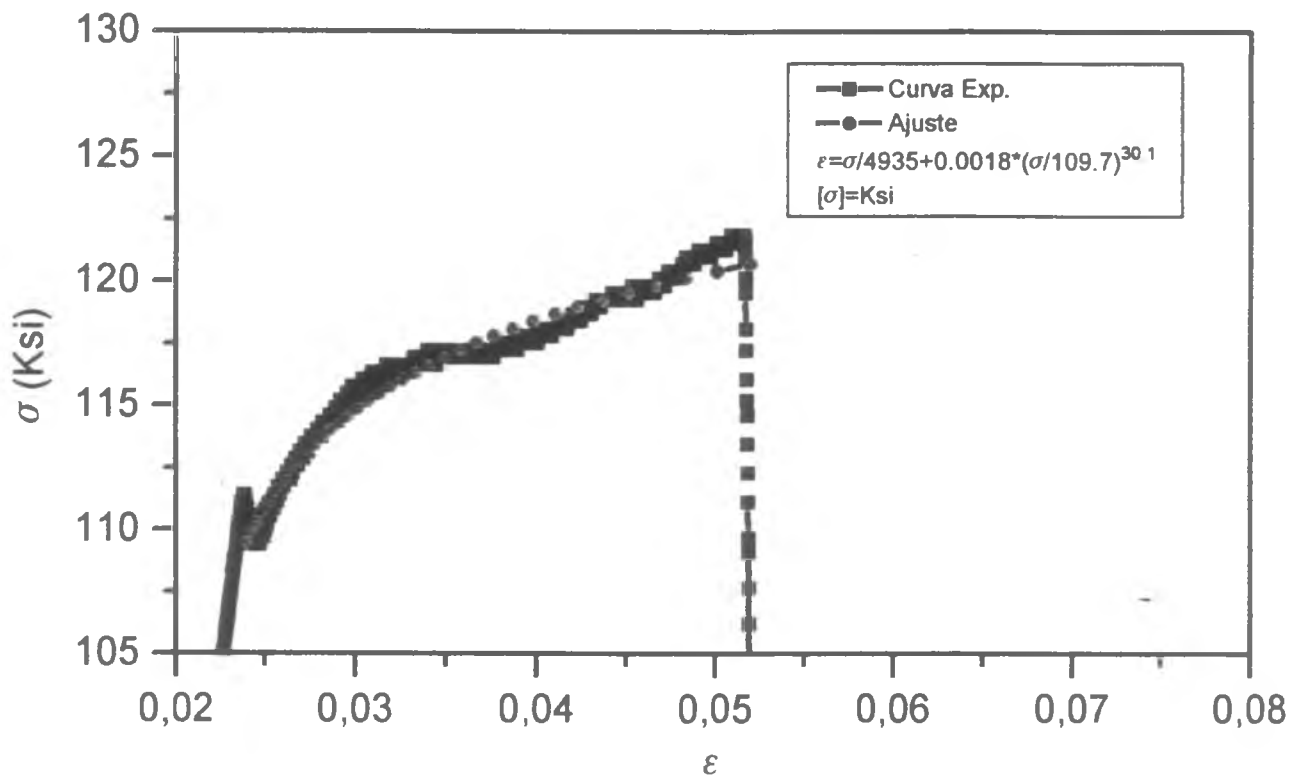


Figura 49. Cálculo del coeficiente de endurecimiento ($1/n=0.033$). Material M670, pH=3,5; $d\epsilon/dt=0.86 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

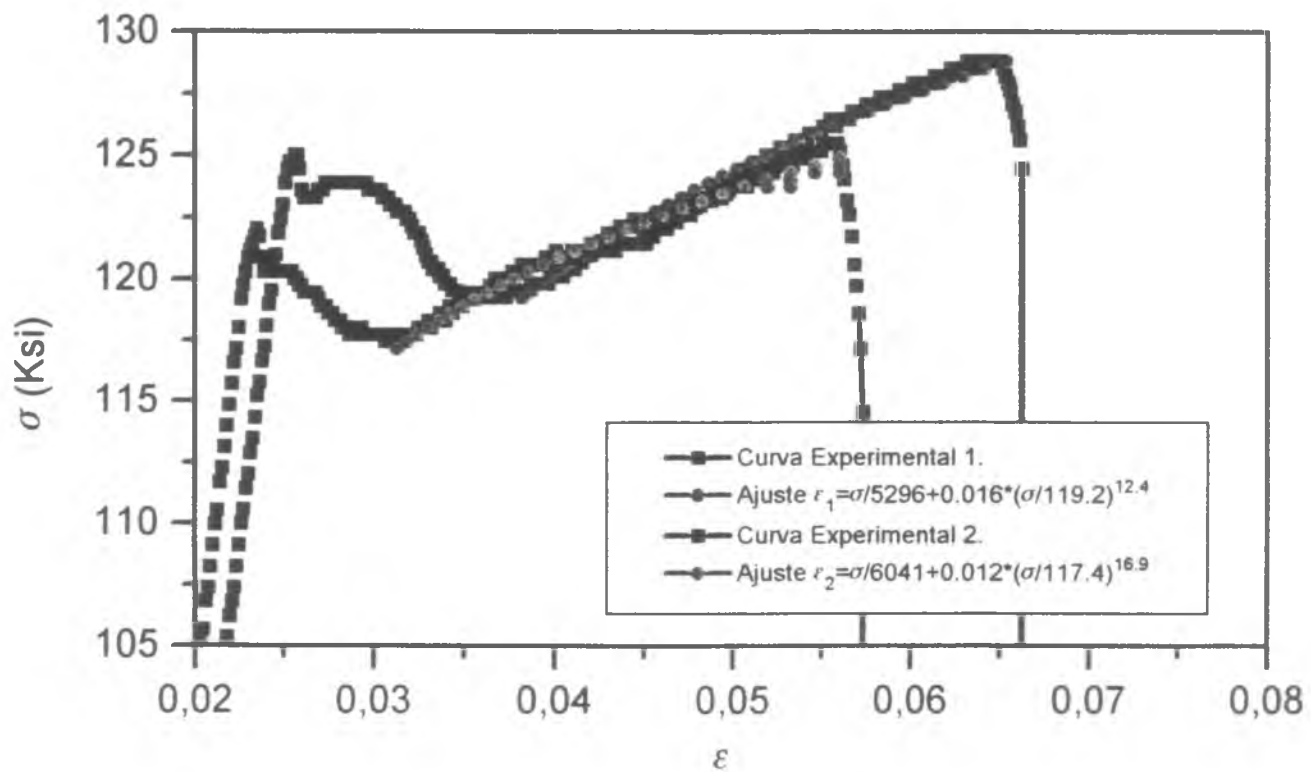


Figura 50. Cálculo del coeficiente de endurecimiento ($1/n_1=0.081$, $1/n_2=0.059$). Los valores son mayores que en el caso correspondiente a la figura 49, con condiciones de ensayo menos severas. Material M670, pH=3,5; $d\epsilon/dt=0.86 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

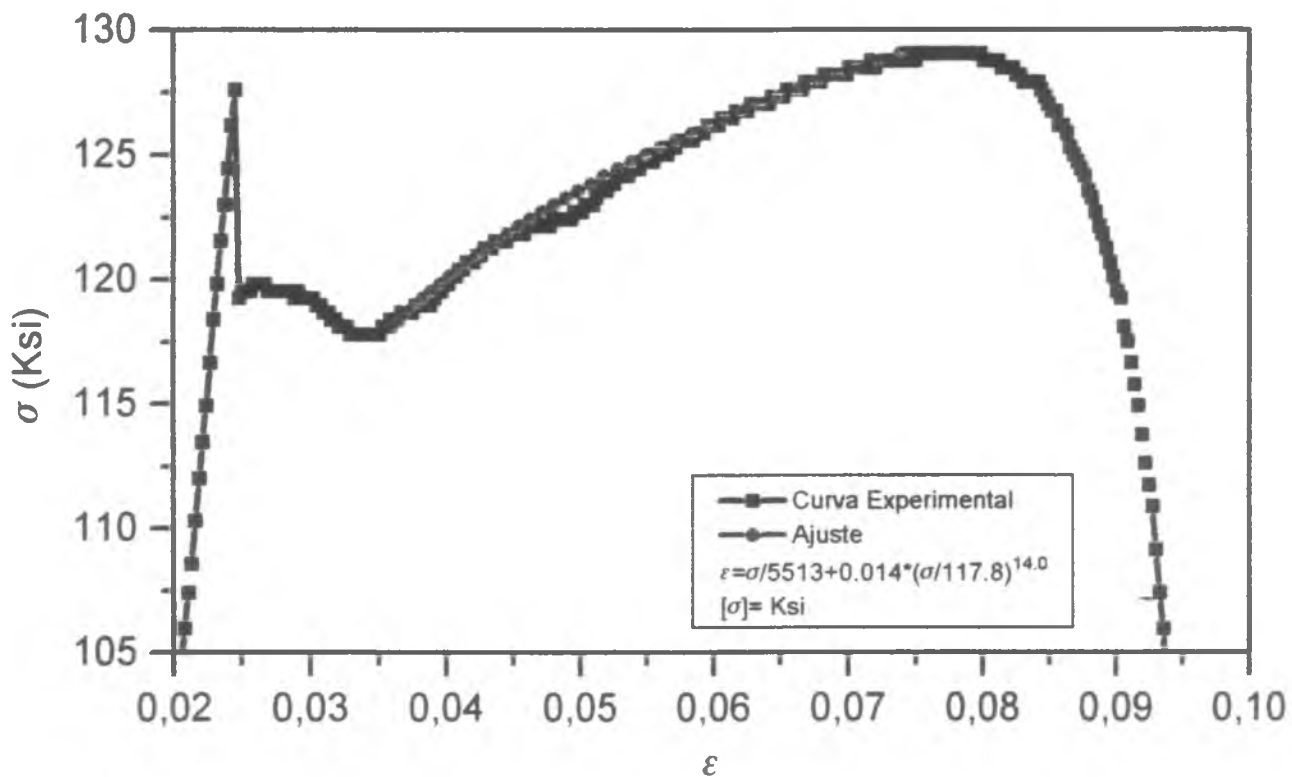


Figura 51. El material M670 ensayado a $d\epsilon/dt=26.7 \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$, con un pH=3,5, llega a una mayor deformación plástica pero su coeficiente de endurecimiento ($1/n=0.71$) es similar al de los ensayos a $d\epsilon/dt=6.4 \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$ a pH 3.5.

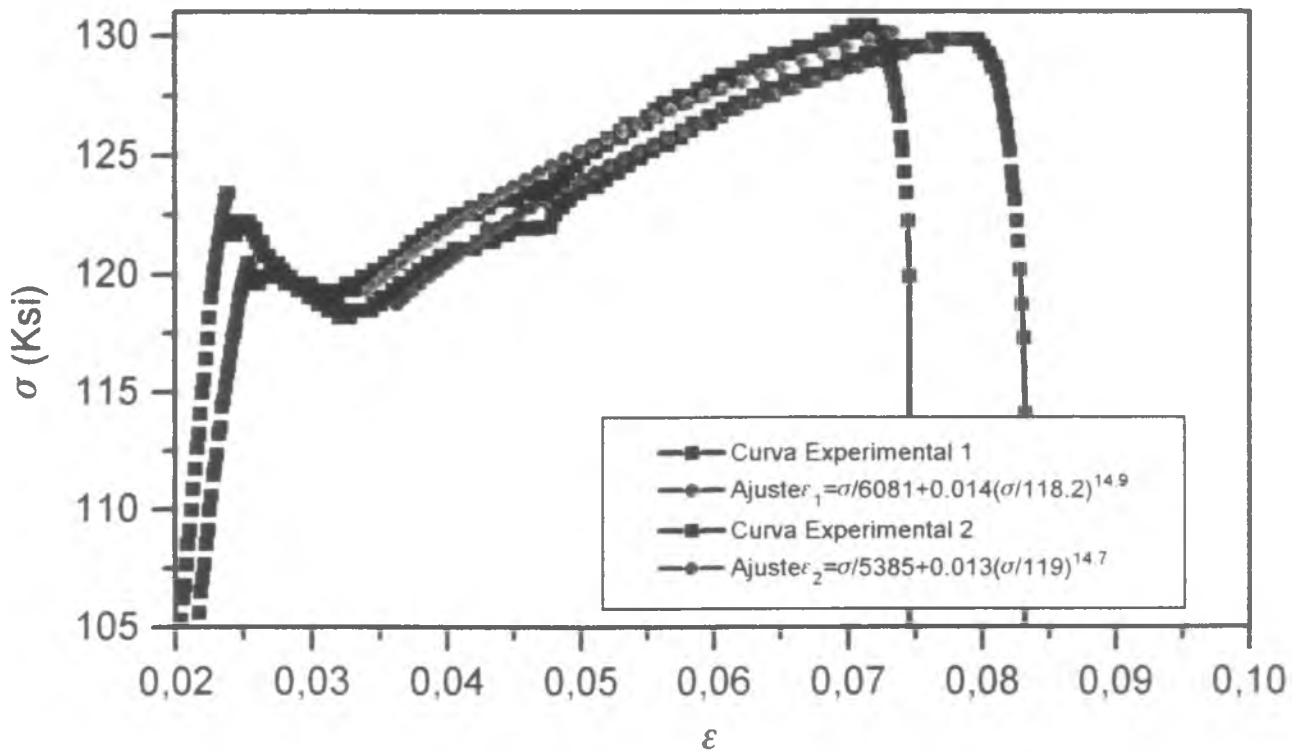


Figura 52 El material M670 ensayado a $d\epsilon/dt=6.4 \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$, en el medio de pH=4,5 ($1/n_1=0.067$, $1/n_2=0.068$).

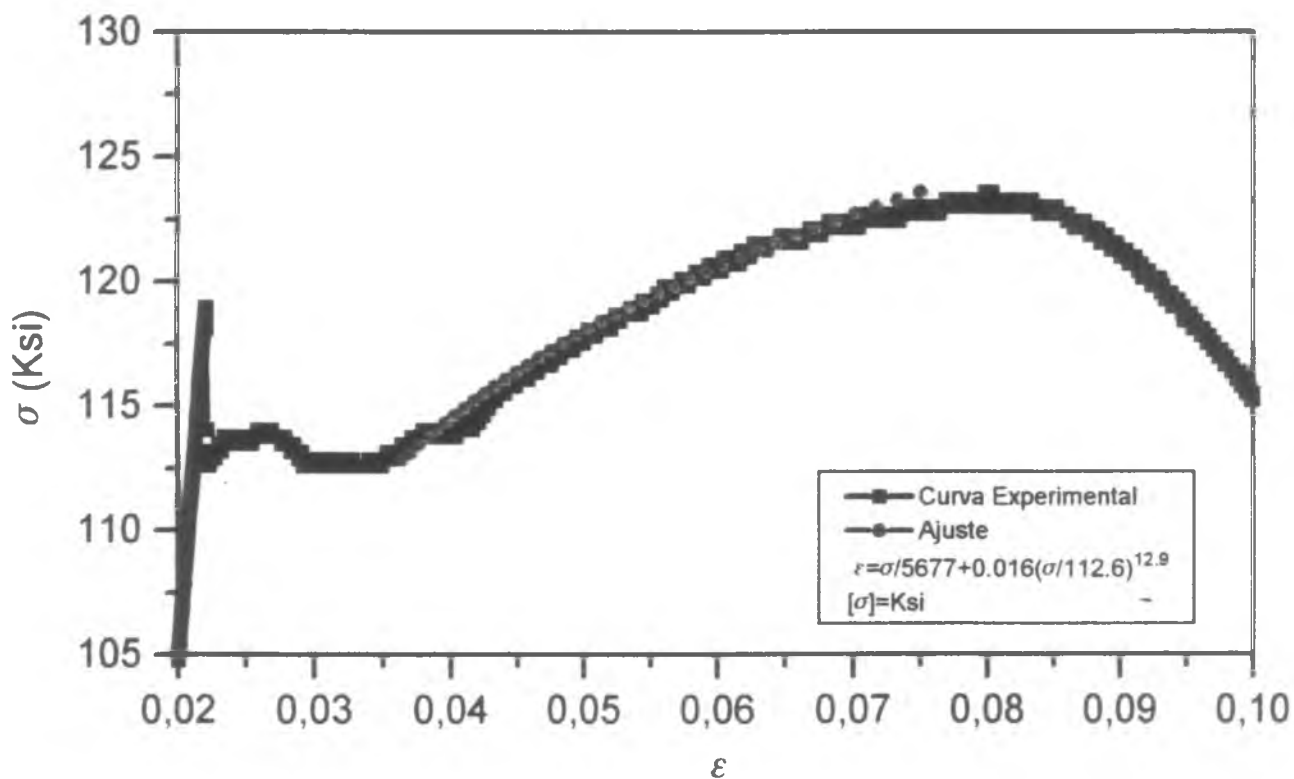


Figura 53. Material M670, ensayado en aire ($d/dt = 0.86 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$). El coeficiente de endurecimiento ($1/n = 0.077$) es similar a los obtenidos en los ensayos en los medios.

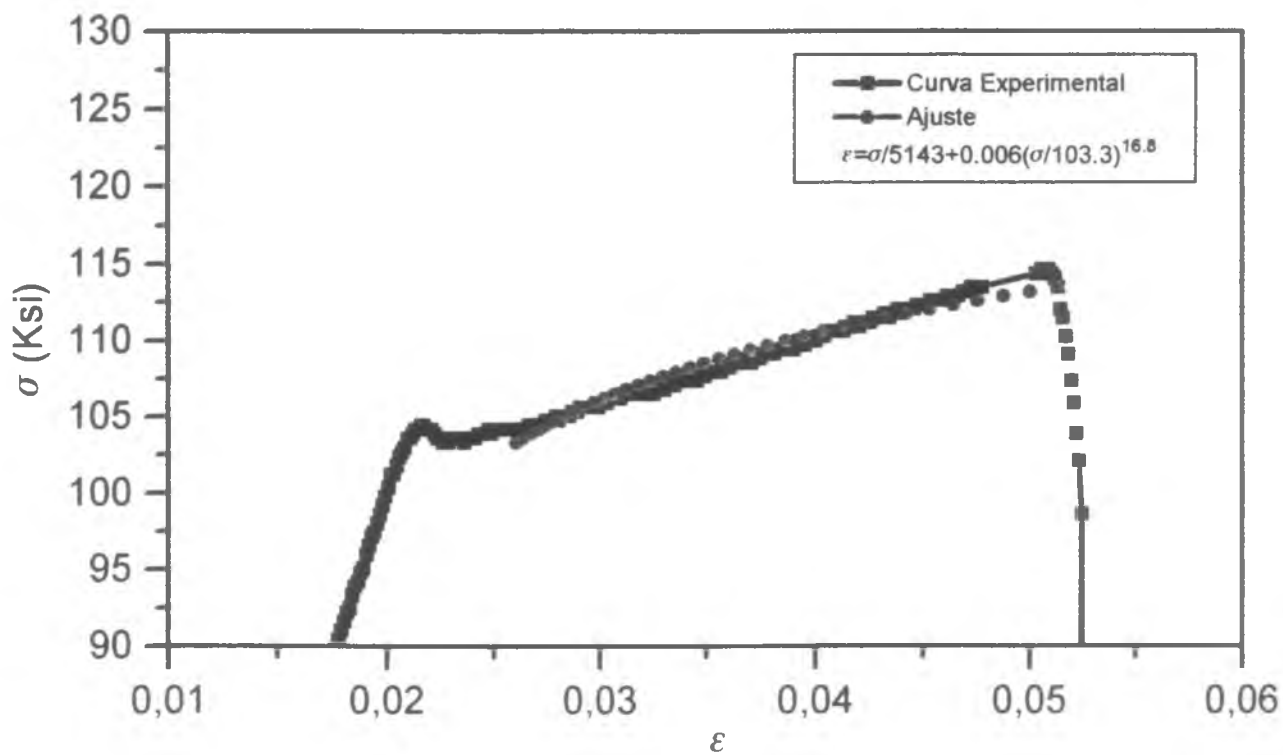


Figura 54. Material M31, ensayado en medio de pH 4.5 a $d/dt = 6.4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ ($1/n = 0.059$).

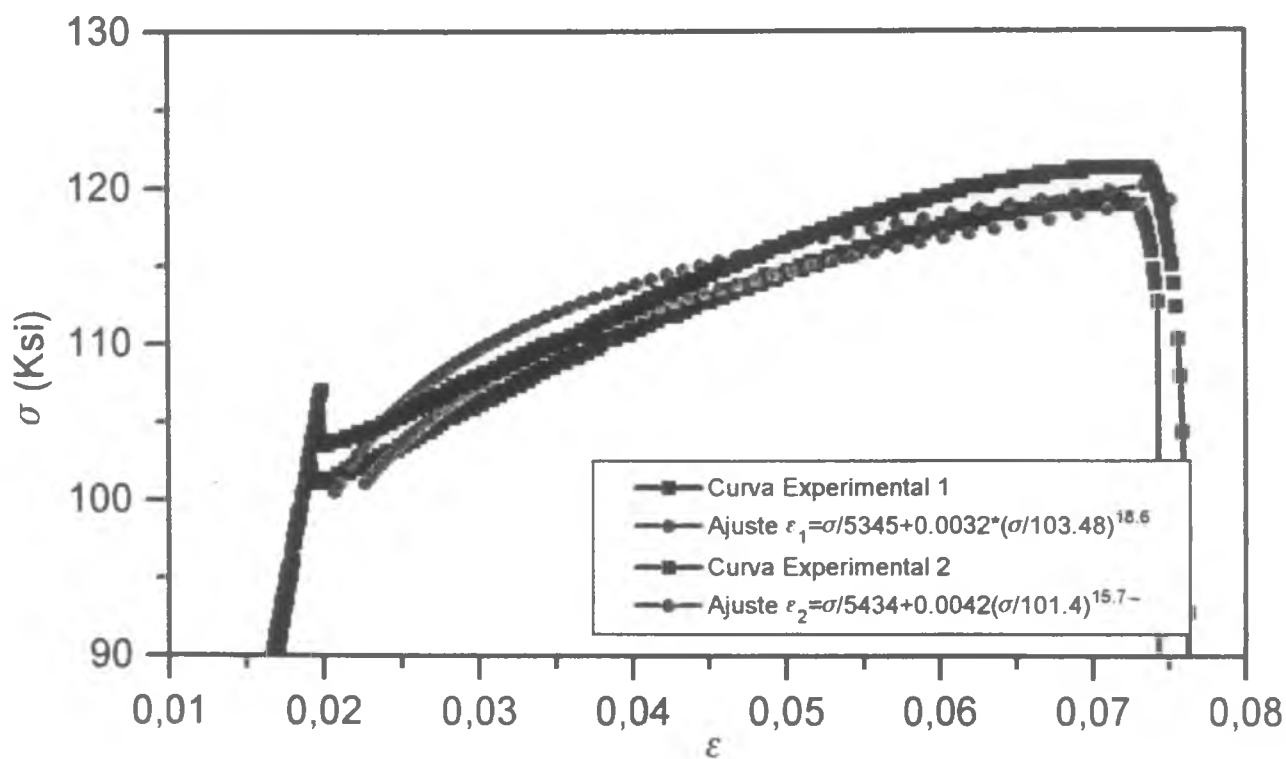


Figura 55 Material M31; probetas ensayadas en el medio de pH=4,5; a $d\epsilon/dt=6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$. Los coeficientes de endurecimiento son $1/n_1=0.054$ y $1/n_2=0.064$.

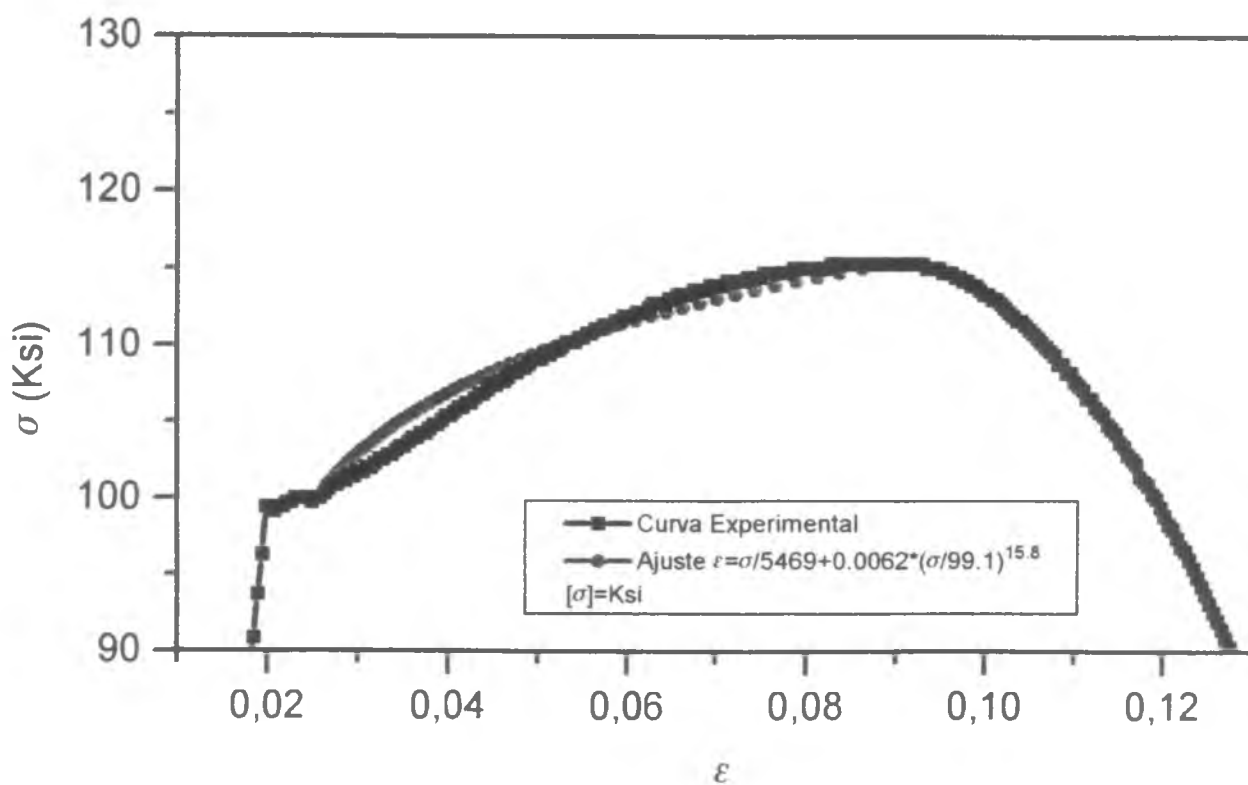


Figura 56. Material M31, probeta ensayada en aire. El endurecimiento ($1/n=0.063$) es similar al del material ensayado en los medios.

Capítulo 9

CONCLUSIONES

9.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DEL ENSAYO

Por aplicar una carga que crece continuamente (tracción a velocidad constante) este ensayo potencia la iniciación de fisuras y por lo tanto delatará la presencia de inclusiones y cualquier otro concentrador que facilite la iniciación de fisuras.

A la velocidad sugerida por EFC (draft '94 y '95) los materiales llegan a una escasa deformación plástica, y los de alta fluencia (M500) fallan en la zona elástica, mucho antes de llegar a la fluencia. A la velocidad a la que se realizó el ranking de materiales ($6.4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$), la falla se produce en la etapa de deformación plástica. El solicitar el material en el rango plástico hace que éste ensayo sea muy severo comparado con otros, por ejemplo, la tracción según el Método A de la norma NACE TM 0177, que solicita al material en el rango elástico.

La evaluación de un mismo material en medios de distinta severidad (pH) ha demostrado que la respuesta no es proporcional al pH del medio. Materiales con respuesta aceptable en medio de pH=3.5 pueden mejorarla sensiblemente en el de 4.5 comparados con los otros. También se ha dado la inversa.

La EFC en su draft '94 sugiere el uso de una probeta sub-size, esta presenta varios inconvenientes:

El diámetro es muy pequeño (2,5 mm), esto dificulta el maquinado y encarece la probeta. En el Draft '95 de EFC (última versión) se acepta la probeta full size.

Las pequeñas dimensiones de la probeta ($L_c=25 \text{ mm}$, $\phi=2.5 \text{ mm}$) hacen al ensayo muy localizado y por ende muy crítico, ya que magnifica el peso de cualquier heterogeneidad del material.

La experiencia ha demostrado que el ensayo no tiene una sensibilidad fina. Si se pretende rankear materiales de fluencia y microestructuras similares, se puede poner en evidencia una tendencia si se realizan un buen numero de ensayos.

Por todo esto se sugiere usar una probeta de mayor diámetro.

9.2 PARÁMETROS DE EVALUACIÓN

De los parámetros propuestos, deformación relativa y reducción de área, el primero presenta una sensibilidad aceptable en todo el rango de velocidades analizado, mejorándola para velocidades superiores a $5.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

La reducción de área tiene baja sensibilidad a las velocidades a las que se deben realizar los ensayos para obtener un nivel de fragilización aceptable (incluida la velocidad sugerida en los draft '94 y '95 de EFC).

El intervalo crítico de velocidades en el cual se logra un nivel de fragilización aceptable se encuentra entre $5.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ y $20.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para pH 3.5 y entre $5.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ y $10.0 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ para pH 4.5. Si se puede lograr un control estricto de la velocidad del cabezal estimamos conveniente elegir las velocidades dentro de estos intervalos.

9.3 EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA Y LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN LA PERFORMANCE DE LOS ACEROS

Es deseable un bajo contenido de inclusiones, para evitar la iniciación de y propagación frágil de fisuras.

Se observa una influencia del tamaño de grano austenítico. A igual tensión de fluencia los materiales con menor tamaño de grano (10μ vs 21μ) presentan, en general, una mejor performance. Esto indica la importancia de usar aleantes refinadores de la microestructura, como el niobio.

Una microestructura consistente en varios paquetes de martensita por grano austenítico con orientaciones distintas mejora la resistencia a la SSC.

REFERENCIAS

- [1] F. David, G. Guntz and M. Galis Metallurgical Parameters Affecting The Sulfide Stress Corrosion Cracking of 90-100 ksi Oil Country Tubular Goods. Corrosion 89. Paper N° 474. (1989).

- [2] G. Echaniz. Efecto de la Microestructura en la Resistencia a la Fisuración Bajo Tensión en Medio Sulfhídrico de Aceros al Carbono de Baja Aleación. Informe Interno CINI (1996).

- [3] E. Anelli, L. Cariboni, F. Leone, A. Mascanzoni. Microstructure Evolution on Tempering and SSC Resistance of Modified 4130 Steels 3rd Int. Conf. on Steel Rolling, Japon, 1985, pp: 637-644.

- [4] G. Echaniz, T. Perez, C. Pampillo-CINI-R. Newman, R. Procter, G. Lorimer-University of Manchester, Corrosion and Protection Center- Presentado en el 5th International Conferencia Hydrogen Effects on Material Behavior, Wyoming, USA. Septiembre 1994. Publicado en los Proceedings del Congreso.

- [5] T. Perez, R. Jais, Fisuración bajo tensión por sulfuros de aceros de baja aleación. Una revisión bibliográfica, 1er Congreso de Corrosion y P.C., Mendoza, Argentina, 1990. Publicado en los Proceedings del Congreso, pp: 735-761.

- [6] G. Pressouyre, R. Blondeau, L. Cadiou, HSLA Steels with improved Hydrogen Sulfide Cracking resistance, HSLA Steels Tech. and Appl. Conference Proceedings, ASM, 1984, pp: 827-834.

[7] M. Watkins, R. Ayer. Microstructure- The critical variable controlling the SSC resistance of Low-Alloy Steels. Corrosion 95, Paper N° 50.

[8] R. N. Parkins, Slow Strain Rate Testing - 25 Years Experience, Slow Strain Rate Testing for the Evaluation of Environmentally Induced Cracking: Research and Engineering Applications, ASTM STP 1210, R. D. Kane, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp: 7-21.

[9] J. R. Galvele. A Stress Corrosion Cracking mechanism Based on Surface Mobility. Corrosion Science, Vol. 27, N°1, 1987, pp:1-33.

[10] European Federation of Corrosion Publications, N°16, a working party report on 'Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S-Containing Environments in Oil and Gas Production'. Institute of Materials, 1995.

[11] European Federation of Corrosion Publications, N°16, a working party report on 'Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S-Containing Environments in Oil and Gas Production'. Institute of Materials, 1994.

[12] H. Ashai, A. k. Yagi and M. Ueno. Some Metallurgical Factors Affecting SSC Resistance of Seamless Linepipe. Corrosion 89. Paper N° 15 (1989).

[13] T. Perez. Degradación de las Propiedades de los Metales por la Presencia de Hidrógeno. Soldadura-IAS 14; pp:1-16. (1988).

- [14] W. Bruckhoff et al.. Rupture of a Sour Gas Line Due to Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking. Corrosion 85, Paper N° 389. NACE, Houston, Tx, USA.M.G. (1985).
- [15] Hay and M.D. Stead. The Hydrogen Induced Cracking Failure of a Seamless Sour Service Gas Pipeline, NACE Canada Region Western Conference. February, 1994, Calgary, Alberta, Canada, pp: 7-10.
- [16] H.Y. Liou, R. I. Shieh, F. I. Wei, and S. C. Wang. Roles of Microalloying Elements in Hydrogen Induced Cracking Resistant Property of HSLA Steels. Corrosion Vol. 49, N°5, May, 1993, pp:389-398.
- [17] B. Gerus. H₂S Corrosion in Oil and Gas Production. Compilation of classics papers. NACE 1981, pp:888.
- [18] NACE Standard MR-01-75 (Revisión 1990). Material Requirements: Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Material for Oil Equipment.
- [19] Ikeda and M. Kowaka. Stress Corrosion Cracking of Low and High-Strength Steels in Wet Hydrogen Sulfide Environment. Chemical Economy & Engineering Review May/Jun 1978: pp: 12-22.
- [20] J. Colwell. Failures in Sour Gas Environments. Metals Handbook: pp: 298-303.
- [21] C. M. Hudgins and R. L. Mc Glasson (1982). The Effect of Temperature on The Aqueous Sulfide Stress Cracking Behavior of an N80 Type Steel in H₂S. Corrosion in Oil and Gas Production, A compilation of classic papers. Ed. NACE.

[22] R. Kane and J. Brison Greer. Sulfide Stress Cracking of High Strength Steels in Laboratory and Oilfield Environments. Journal of Petroleum Technology.(1977).

[23] P. Terreur, G. Montfort and J. Defourny. Effect of Some Metallurgical Factors on The Susceptibility of SSC of X60 TQ X70 Pipeline Steels. Proc. Int. Conf. Interact. Steels & H₂, pp.90-97. (1989).

[24] Yuichi Yoshino. Low Alloy Steels in Hydrogen Sulfide Environment. Corrosion, NACE, Vol.38, N°3. March,1982, pp: 156-167.

[25] E. Snape. Corrosion, Vol. 24, 1968, pp:261.

[26] R. Garber, T. Wada, F. Fletcher and T. Cox. Sulfide Stress Cracking Resistant Steels for Heavy Section Wellhead Components. Journal of Materials For Energy Systems. September 1985: pp: 91-103.

[27] H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno and H. Higashiyama. Metallurgical Factors Controlling SSC Resistance of High Strength Low Alloy Steels. Corrosion 88 Paper N°56. (1988).

[28] T. S. An, W. X. Jia, Z. Z. An, and K. F. Ha. The Influence of Minute Alloy Elements (C, N, S, Mn) on the Hydrogen Embrittlement of α -Fe. Metallurgical Transactions A. Volume 17A. February 1986, pp:331-337.

[29] R.S. Treseder and T.M. Swanson. Corrosion, pp: 31. February, 1968.

[30] G. Waid and R. Ault (1979). The Development of a New High Strength Casing Steel with Improved Hydrogen Sulfide Cracking

Resistance for Sour Oil and Gas Well Applications. Corrosion 79, paper N° 180. (1979).

[31] A.W. Thompson, I.M. Bernstein. Dept. of Met. and Mat. Science. Carnegie-Mellon University, Pittsburgh. Metallurgical Treatises, AIME, pp: 589-601.

[32] C. Pampillo. Informe Interno CINI 748/94. (1994).

[33] P. Groebner, D. Sponseller, and W. Cias (1975). Development of Higher Strength H₂S Resistant Steels for Oil Field Applications. Materials Performance. June 1975, pp: 12-18.

[34] P. Groebner, D. Sponseller and D. Diesburg (1979)., Effect of Mo Content on The Sulfide Stress Cracking Resistance of AISI 4130-Type Steel with 0.035% C. Corrosion. June 1979, pp. 240-249.

[35] C.M. Liao and J.L. Lee. Effect of Molybdenum on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low-Alloy Steels. Corrosion, Vol.50, N°9. September 1994, pp:695-704.

[36] R.I. Garber. Climax Report L-306-28.

[37] K. Narita, A. Tomita, M. Boukuya, Y. Mazhon, J. Hajiki, Tetsu-to Hagane, Vol. 79, A-25, pp: 25. (1979).

[38] A. Sandberg, W. Roberts. Thermomechanical Proceses of Microalloyed Austenite (Pittsburg, PA: Metallurgical Society of AIME, 1982), pp:405.

- [39] R. A. Amine, F. B. Pickering. Thermomechanical Process of Microalloyed Austenite (Pittsburg, PA: Metallurgical Society of AIME, 1982), pp: 377.
- [40] Y. Torii, K. Shimogori, K. Kitahata, T. Hosoda, and T. Yokoi (1985). Effects of Fine Carbo-nitride Precipitates on SSC Resistance of High-Strength Low Alloy Steels. Corrosion 85, paper N°221.
- [41] E. Anelli, L. Cariboni and A. Mascanzoni. Analysis of Metallurgical Factors Controlling The SSC Resistance of Quenched and Tempered Microalloyed Steels'. Proc. Microstructure & Prop. HSLA Steels, 1988 pp:477-495.
- [42] S. Ciaraldi. Microstructural Observations on the Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steel Tubulars. Corrosion 40(2). pp:77-81. (1984).
- [43] Y. Kobayashi and Z. Szlarska-Smialowska. A Study of the Hydrogen-Induced Degradation of Two Steels Differing in Sulfur Content. Metallurgical Transactions A , Volume 17A.. December 1986, p: 2255.
- [44] R. Carig, (1982). The Effect of Phosphorus Content on The Hydrogen Stress Cracking on High Strength 4130 Steel. Metallurgical Transactions A. Volume13A. May, 1982.
- [45] D. Sponseller, R. Garber and J. Straatmann. Effect of Microstructure on Sulfide Stress Cracking Resistance of Hight Strentgh Casing Steels. ASTM STP 792, MICON 82: pp:172-204. (1982).

[46] R. D. Kane. The Acceptance of Slow Strain Rate Testing Techniques for Environmentally Assisted Cracking. ASTM Standardization News. May 1991, pp: 34-40.

[47] D. R. McIntyre, R. D. Kane, and S. M. Wilhelm. Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High-Pressure H₂S Environments. Corrosion. December 1988, pp: 920.

[48] T. Tsukada and K. Shiba. Slow Strain Rate Tensile Test in High Temperature Water of Spectrally Tailored Irradiated Type 316 For Fusion Reactor Applications. Corrosion 92. The NACE Annual Conference and Corrosion Show. Paper N° 104. (1992)

[49] H. Margot-Marette, G. Bardou and J. C. Charbonnier. The Application of The Slow Strain Rate Test Method for the Development of Linepipe Steels Resistant to Sulphide Stress Cracking. Corrosion Science. Vol. 27, N° 10/11, pp: 1009. (1987).

[50] C. Morales. Evaluación de la Susceptibilidad de Materiales Resistentes a la SSC a Través de Ensayo DCB. Tesis para optar al Título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto de Tecnología, Universidad Nacional de San Martín. (1996).

[51] G. Echaniz, C. Morales. Informe Interno CINI 944/96. (1996).

[52] H. C. Rogers. The Influence of Hydrogen on The Yield Point in Iron. Acta Metallurgica, Vol. 4. March 1956, pp:114-117.

[53] C. D. Beachem. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement"). Metallurgical Transactions A, Volume 3. February 1972, pp: 437-451.

[54] Y. Tobe and W. R. Tyson. Effect of Hydrogen on Yield of Iron. Scripta Metallurgica, Vol. 11, 1977, pp: 849-852.

[55] R. A. Oriani and Josephic. Effects of Hydrogen on The Plastic Properties of Medium-Carbon Steels. Metallurgical Transactions A, Volume 11A. November 1980, pp:1809-1820.

Apéndice I

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPAMIENTO UTILIZADO

I.1 PERFILÓMETRO

Para medir el diámetro inicial, final y la longitud calibrada de las probetas, y observar su superficie, se utilizó el proyector de perfiles Nikon Model V-16E de aumentos 10X, 25X y 50X, disponible en la sala de calibres de Siderca.

A través de un procesador digital DP-851, y un display MC-102 (x-y) también Nikon que permite apreciar 1μ , se midieron todas estas magnitudes.

Este instrumento permite detectar fácilmente cualquier defecto de maquinado como marcas circunferenciales, variaciones en el diámetro, sobre todo en los extremos de la sección calibrada. Este tipo de defectos llevaron a descartar varias probetas.

I.2 AMPLIFICADORES E INTERFASES DEL SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

I.2a AMPLIFICADOR

Para amplificar la señal proveniente de la celda de carga se utilizó un amplificador DAYTRONIC, modelo 3170. Este modelo se usa habitualmente para transductores tipo strain gauge. Suministra una señal de continua al puente del transductor (en este caso a la celda de carga). Posee los controles habituales de balance y calibración manual y amplifica la señal resultante a un nivel estandar de 5 volts (salida analógica).

Asimismo consta de un display de cuatro dígitos (Figura 1), en nuestro caso calibrado para realizar una lectura directa en kg.

La calibración se realiza ingresando un número (una carga en kg en este caso) a través de los tornillos de expansión de la escala (span), para la

resistencia de calibración del instrumento instalada por el fabricante. Esta se calcula a partir de la expresión:

$$X = \frac{25000 \cdot R_b}{K \cdot R_c}$$

X = Entrada equivalente, % del fondo de escala.

R_b = Resistencia del puente en Ohms (350 ohms).

R_c = Resistencia de calibración instalada, 59 K.

K = Sensibilidad de la celda de carga $2 \frac{mv}{v}$, para 2500 kg de fondo de escala.

Lo que da un valor de entrada (X) 1850 kg.

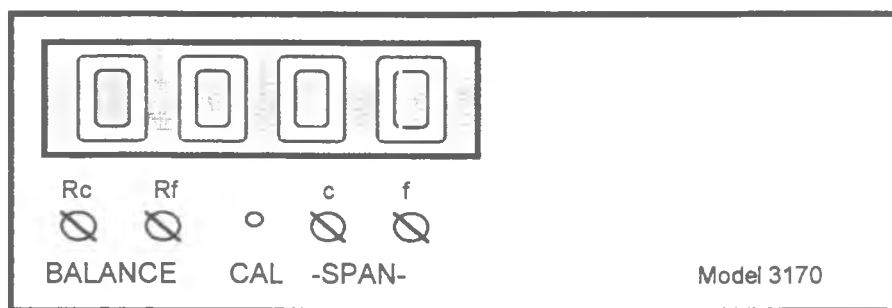


Figura 1. Vista del amplificador utilizado para las señales de las celdas de carga.

1.2b INTERFASE ANALÓGICA DIGITAL

Como interface entre el amplificador y una PC 386 se utilizó un multímetro digital TES 2730. El multímetro envía la señal a través de un cable RS-232 a uno de los Port COM 1 y 2 de la PC.

El display del voltímetro es de 4 dígitos, de las escalas posibles en volts, se utilizó la de 0 a 2 volts, que traducida en kilogramos implica un fondo de escala de 2000 kg. En esta escala la mínima apreciación es de 1kg.

Los datos son recibidos por la PC a través del programa RECMETER (software del instrumento) que corre bajo Windows. Los datos (carga y tiempo correspondiente a esa carga) son registrados en un archivo ASCII. Los tiempos de adquisición pueden variar entre 0.5 segundos y 60 segundos.

¹La expresión (X) es dada por Daytronic y la sensibilidad (K) por el fabricante de la celda de carga.

I.3 HORNOS PARA TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los tratamientos térmicos (templado y revenido) se realizaron en dos hornos Lindberg, de las siguientes características:

1. Calefaccionado con barras de carburo de silicio, con una bóveda de 80 x 40 x 40 cm. Alcanza una temperatura máxima de 1370°C, su potencia es de 30 kw y requiere corriente alterna (50 Hz) trifásica (380volts).
2. Calefaccionado con espirales de Kanthal, con una bóveda de dimensiones similares al anterior. Alcanza una temperatura máxima de 1200°C, su potencia es de 15 kw y requiere tambien trifásica.

En el primero de estos hornos se realizaron los austenizados y en el segundo los revenidos.

Se aseguró un control de temperatura estable dentro de una banda de ± 2 °C.

I.4 EQUIPAMIENTO PARA ANÁLISIS QUÍMICO

Los análisis químicos fueron realizados por personal del Laboratorio Químico de Siderca.

El laboratorio cuenta con dos quantómetros de emisión óptica al vacío (son equipos de chispeo), bajo especificaciones de la norma ASTM E 415, fabricados por ARL (Applied Research Lab.). Estos equipos permiten un análisis simultáneo de 26 canales.

Los modelos con que cuenta son:

1. 34000 (1983)
2. 3460 (1992)

El modelo 3460, más reciente, permite además analizar nitrógeno.

Para analizar la presencia de carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre se utilizan dos equipos marca LECO que funcionan según los siguientes procesos:

1. Fusión de la muestra en atmósfera inerte de Helio (Modelo TC136) para determinar oxígeno y nitrógeno.
2. Combustión de la muestra en atmósfera oxidante (Modelo CS144) para determinar carbono y azufre.

Estos equipos están bajo norma ASTM E1019.

I.5 EQUIPAMIENTO PARA ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL: TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE PROBETAS

En el laboratorio metalográfico de Siderca se realizó el pulido, ataque y medición del tamaño del grano austenítico, así como el análisis de inclusiones.

Para realizar estos estudios se utilizó el microscopio metalográfico del laboratorio. El instrumento es el modelo MM5 px de Leitz. Cuenta con objetivos de hasta 1000X.

Para la preparación de la probeta se siguieron los siguientes pasos:

1. Pulido de las probetas a espejo:
Pulidora mecánica de cinta → papel 320 → 600 y luego en una pulidora de disco con pasta de diamante de 0.2μ.
2. Observación de la superficie con microscopio metalográfico hasta desaparición de marcas de pulido.
3. Ataque químico sumergiendo la probeta en una solución saturada de ácido pícrico + gotas de detergente, a una temperatura entre 80-90°C durante ≈20 segundos.
4. Observación en el microscopio metalográfico.

Para medir el tamaño de grano se utilizó el método consistente en contar el número de granos interceptados por el diámetro de la pantalla proyectora del microscopio (cuya longitud es conocida para el aumento utilizado -100X-). Este número (excluidos los granos que tocan sólo

tangencialmente el diámetro) dividido por el diámetro da el tamaño medio del grano (previsto por la norma ASTM E-112).

La determinación del tamaño y cantidad de inclusiones se ha hecho por comparación con la lámina I prevista por la norma ASTM E-45 (con aumento de 100X), donde se incluyen dimensiones, cantidad y forma de los cuatro tipos de inclusiones típicos en aceros:

1. Sulfuros.
2. Alúmina.
3. Silicatos.
4. Oxidos Globulares.

1.6 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM)

El estudio de las superficies de fractura se realizó en el microscopio electrónico de barrido (SEM) PHILIPS que posee el Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes.

Parte del análisis de la microestructura se realizó también con SEM en CITEFA.

1.7 EQUIPAMIENTO PARA MEDIR TENSIÓN DE FLUENCIA

La determinación del punto de fluencia de los aceros estudiados en este trabajo se realizó con una máquina de tracción INSTRON 1130.

La máquina consta de un cabezal móvil que avanza a través de dos tornillos laterales traccionando la probeta vía las mordazas.

En el cabezal móvil se ubica la celda de carga.

La máquina permite realizar tracciones a 16 velocidades diferentes combinando adecuadamente engranajes y cajas reductoras (10^{-4} a 10^0 cm/min). La velocidad a la que se realizaron los ensayos fue de 4.1×10^{-3} seg⁻¹.

Este modelo tiene incorporado un registrador x-t que permitiría levantar los gráficos carga vs tiempo. Pero no fue utilizado porque se disponía de una PC y el multímetro TES 2730 (Ap.I, apartado 1.2b), que permitió adquirir directamente archivos de carga vs tiempo.

Además, la incorporación de un LVDT permitió medir directamente la deformación de la sección calibrada.

I.8 EQUIPAMIENTO PARA MEDIR DUREZA

La medición de la dureza (Rockwel C) de los aceros estudiados fue realizada en el Laboratorio Físico de Siderca por personal del mismo. Los durómetros utilizados modelos GNEHM OM 250 de la marca Albert GNEHM.

Apéndice II

PROPAGACIÓN DE ERRORES PARA EL INDICE DE FRAGILIZACIÓN, LAS VELOCIDADES Y LA DEFORMACIÓN RELATIVA

II.1 INDICE DE FRAGILIZACIÓN

Según la definición dada en el capítulo introductorio la propagación de errores para el índice es:

$$EI = 1 - RA$$

$$RA = \frac{D^2 - D_{\text{medio}}^2}{D^2 - D_{\text{aire}}^2}$$

$$\Delta EI = \frac{2 \cdot \Delta D}{D^2 - D_{\text{aire}}^2} \cdot \sqrt{D^2 + D_{\text{medio}}^2 + \frac{(D^2 - D_{\text{medio}}^2) \cdot (D^2 + D_{\text{aire}}^2)}{D^2 - D_{\text{aire}}^2}}$$

En los materiales ensayados en medio a velocidades inferiores a $6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$, los diámetros finales típicos fueron de 2,30 a 2,40 mm.

En el caso de ensayos en aire los valores de los diámetros finales para los distintos materiales se ubicaron en el intervalo 1,20 a 1,50 mm.

Considerar el peor de los casos en cuanto al error para EI sería tomar un $D_{\text{aire}} = 1,50 \text{ mm}$ y $D_{\text{medio}} = 2,30 \text{ mm}$ (una combinación del diámetro final en aire para un material frágil y el diámetro final en medio para un material de buena performance en medio).

Considerando que la apreciación mínima del proyector Nikon utilizado (ver apéndice) es de 1μ , tomaremos $\Delta D = 1\mu$.

Estas consideraciones determinan un error de:

$$\Delta EI = 0.002$$

Un error realmente bajo, que obviamente está determinado por la potencia del instrumento utilizado para medir. De todos modos, como se observó en el capítulo dedicado al estudio de la sensibilidad de los

parámetros de evaluación las dificultades de este parámetro están en relación con la forma de la superficie de fractura.

II.2 PROPAGACIÓN DE ERRORES PARA LAS VELOCIDADES Y DEFORMACIONES

Las expresiones utilizadas para calcular las deformaciones relativas han sido las siguientes:

$$\varepsilon_{\text{Pmedio}} = \frac{100 \times V_{\text{cabezal}} \times (T_F - T_{YP})}{L}$$

$$\varepsilon_{\text{rel}} = \frac{\varepsilon_{\text{Pmedio}}}{\varepsilon_{\text{Paire}}}$$

La velocidad del cabezal se determina a partir del número de revoluciones del motor (ω), de la reducción de los motoredutores (R) y del avance del tornillo de tracción por vuelta del eje de salida del sistema reductor (L).

II.2a FRECUENCIA DEL MOTOR

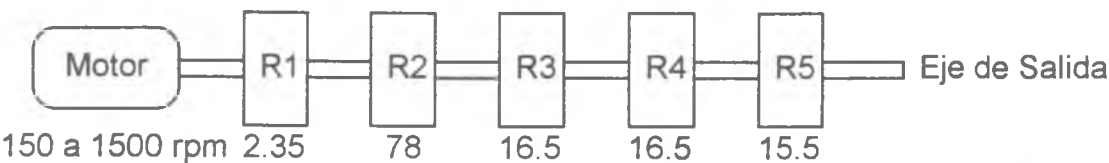
La frecuencia del motor se midió con un tacómetro de tres escalas. La escala menor (24 a 300 rpm), tiene una apreciación de 1 rpm. Con esta se midió la frecuencia del motor para el rango de velocidades del cabezal más bajas. Los motores de las máquinas demostraron tener una inestabilidad máxima en frecuencias de ± 15 rpm, que tomaremos como error en la determinación de las frecuencias.

Para frecuencias mayores a 300 rpm se utilizó la segunda escala (300 a 2400 rpm). La mínima apreciación de la escala en este caso es de 10 rpm, pero la inestabilidad en frecuencias del motor era superior ($\approx \pm 20$ rpm) de manera que se tomó también esta indeterminación como error en frecuencias.

II.2b SISTEMA REDUCTOR

Cada máquina de tracción consta de un sistema de 5 cajas reductoras conectadas en serie, de modo que la reducción total es el producto de la que aporta cada una de las cajas.

El esquema que sigue indica la ubicación y reducción de cada caja:



Como el error de la reducción de cada motoreductor es del orden del último dígito, los errores absolutos y relativos de cada uno son:

Error Absoluto	Error Relativo
$\epsilon_{R1} = \pm 0.01,$	$\epsilon_{rel R1} = \pm 0.0042$
$\epsilon_{R2} = \pm 1, (*)$,	$\epsilon_{rel R2} = \pm 0.012$
$\epsilon_{R3} = \pm 0.1,$	$\epsilon_{rel R3} = \pm 0.0060$
$\epsilon_{R4} = \pm 0.1$	$\epsilon_{rel R4} = \pm 0.0060$
$\epsilon_{R5} = \pm 0.1,$	$\epsilon_{rel R5} = \pm 0.0064$

Lo cual arroja un error total de reducción de:

$$\Delta R_{Total} = 14000$$

de modo que $R_{Total} = 773500 \pm 14000$.

II.2c AVANCE DEL TORNILLO DE TRACCIÓN

Por cada vuelta del eje de salida del sistema reductor, el tornillo avanza 5mm. El error en la determinación del avance es de 0.1mm.

II.2d VELOCIDAD DEL CABEZAL

La velocidad del cabezal es entonces:

$$V_{\text{cabezal}} = \omega \cdot L$$

Donde:

$$\omega = \frac{\varpi}{R_{\text{Total}}}$$

ϖ : frecuencia del motor.

$$[\varpi] = \text{rpm}$$

$$L: \frac{\text{avance del tornillo}}{\text{vuelta}}$$

$$[L] = \frac{\text{mm}}{\text{vuelta}}$$

Los errores de $\Delta\omega$, ΔV y de la velocidad de deformación relativa $\Delta d\varepsilon/dt$ son:

$$\Delta\omega = \sqrt{\left(\frac{\varpi}{R_{\text{Total}}}\right)^2 \cdot \Delta R_{\text{Total}}^2 + \left(\frac{1}{R_{\text{Total}}}\right)^2 \cdot \Delta\varpi^2}$$

$$\Delta V_{\text{cabezal}} = \sqrt{L^2 \cdot \Delta\omega^2 + \omega^2 \cdot \Delta L^2}$$

$$\Delta\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) = \sqrt{\left(\frac{V_{\text{cabezal}}}{L_c}\right)^2 \cdot \Delta L_c^2 + \left(\frac{1}{L_c}\right)^2 \cdot \Delta V_{\text{cabezal}}^2}$$

L_c : Longitud calibrada

Para lograr una velocidad de deformación de 10^{-6} seg^{-1} (sugerida en el draft '95 de EFC) con una probeta de 25 mm de longitud calibrada, la velocidad del cabezal debe ser $V_{\text{cabezal}} = 2,5 \times 10^{-5} \frac{\text{mm}}{\text{seg}}$. Considerando la reducción del sistema de las máquinas de tracción (R_{Total}) y el avance del tornillo (L), la frecuencia del motor debe ser de $\approx 232 \text{ rpm}$. Los errores en la frecuencia del eje de salida, la velocidad del cabezal y la velocidad de deformación son:

$$\Delta\omega \cong 2 \times 10^{-5} \text{ rpm}$$

$$\Delta V_{\text{cabezal}} \cong 1,7 \times 10^{-6} \frac{\text{mm}}{\text{seg}}$$

$$\Delta\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) \cong 6.8 \times 10^{-8} \text{ seg}^{-1}$$

Lo que implica un error en la velocidad de deformación inferior al 7%.

En el caso de los ensayos realizados a $\frac{d\varepsilon}{dt} = 6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$, con una frecuencia del motor de $\omega=1500 \text{ rpm}$ y una apreciación de 10 rpm en la escala del instrumento (tacómetro) la inestabilidad en frecuencias no fue superior a 20-25 rpm. considerando como error de la frecuencia del motor a $\Delta\omega=25 \text{ rpm}$. Esto produce una disminución del error en las velocidades del cabezal y de deformación en términos relativos.

$$\Delta\omega \cong 4,35 \times 10^{-5} \text{ rpm}$$

$$\Delta V_{\text{cabezal}} \cong 4.8 \times 10^{-6} \frac{\text{mm}}{\text{seg}}$$

$$\Delta\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) \cong 4.7 \times 10^{-8} \text{ seg}^{-1}$$

Lo que implica un error inferior al 1% en la velocidad de deformación.

Para realizar ensayos a velocidades más altas fue necesario disminuir la reducción del sistema, lo que se logró reemplazando el reductor R₂ (78) por uno de menor reducción (R'₂=10.5).

Con este cambio la reducción total disminuye a:

$R_{\text{Total}} = 104125$ y considerando un error $\varepsilon_{R_2} = 0.1$, el error en la reducción total será:

$$\Delta R_{\text{Total}} = \pm 1558$$

Para una frecuencia de motor de $\omega=850 \text{ rpm}$, que para la nueva reducción implica una velocidad del cabezal de:

$$V_{\text{cabezal}} = 6.676 \times 10^{-4} \frac{\text{mm}}{\text{seg}} \text{ y una velocidad de deformación de:}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 26.7 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1} \text{ los errores correspondientes son:}$$

$$\Delta\omega \cong 2.3 \times 10^{-4} \text{ rpm}$$

$$\Delta V_{\text{cabezal}} \cong 2.3 \times 10^{-5} \frac{\text{mm}}{\text{seg}}$$

$$\Delta\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) \cong 9 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$$

Lo cual significa un error porcentual del 3% en la velocidad de deformación.

Con estos resultados podemos calcular el error en la determinación de la deformación relativa y la deformación relativa normalizada.

Las expresiones derivadas de la propagación de errores son:

$$\Delta \varepsilon_p = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{T_F - T_{YS}}{L_c}\right)^2 \cdot \Delta V_{\text{cabezal}}^2 + \left(\frac{T_F - T_{YS}}{L_c^2} \cdot V_{\text{cabezal}}\right)^2 \cdot \Delta L_c^2 + 2 \cdot \left(\frac{V_{\text{cabezal}}}{L_c}\right)^2 \cdot \Delta T^2} \quad (1)$$

$$\Delta \varepsilon_{\text{rel}} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\text{medio}}}{\varepsilon_{\text{aire}}}\right)^2 \cdot \Delta \varepsilon_{\text{aire}}^2 + \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{aire}}}\right)^2 \cdot \Delta \varepsilon_{\text{medio}}^2}$$

T_F = Tiempo hasta la rotura (failure)

T_{YS} = Tiempo hasta la fluencia (Yield Point)

L_c = Longitud calibrada

El intervalo de tiempo típico para la adquisición de dos datos consecutivos fue de 20 segundos para las velocidades de deformación bajas (inferiores a $6,4 \times 10^{-6}$ 1/seg). Se eligió este criterio para no tener una cantidad excesiva de datos que dificulten el procesamiento de los mismos (archivos muy grandes). De este modo en general la cantidad de datos por ensayo no superó los 3000.

Consecuentemente tomaremos $\Delta T = 20$ seg.

Analizaremos por separado los tres términos debajo de la raíz en la expresión (1) para conocer el peso relativo de cada uno de ellos.

Consideraremos en principio los ensayos realizados a la velocidad de deformación más baja: $\frac{d\varepsilon}{dt} = 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$, para la cual ya hemos calculado el error de la velocidad del cabezal.

El primer término (sin los cuadrados) es:

$$1. \frac{(T_F - T_{YS})}{L_c} \cdot \Delta V_{\text{cabezal}} = 6,8 \times 10^{-8} \cdot (T_F - T_{YS})$$

Naturalmente que, tanto en este primer término de la expresión (1), como en el segundo la diferencia $(T_F - T_{YS})$ dependerá del material y del medio. Para colocarnos en el peor caso, es decir, en el caso en que este término hace su mayor aporte al error $\Delta \varepsilon_{\text{medio}}$, consideraremos un material como el M700, que tuvo una buena deformación plástica en ambos medios. La

diferencia ($T_F - T_{YS}$) para este material en el medio de pH=4,5, (el menos severo) fue de 36700 segundos lo que da para la expresión 1 el valor:

$$\frac{(T_F - T_{YS})}{L_c} \cdot \Delta V_{\text{cabezal}} = 2.5 \times 10^{-3}$$

Haciendo esta última consideración el segundo término dentro de la expresión (1) es:

$$2. \left(\frac{T_F - T_{YS}}{L_c^2} \cdot V_{\text{cabezal}} \right) \cdot \Delta L_c = 4 \times 10^{-8} \cdot (T_F - T_{YS}) = 1.5 \times 10^{-4}$$

Finalmente nos queda por analizar el tercer término, independiente de la deformación del material,

$$3. 2 \cdot \left(\frac{V_{\text{cabezal}}}{L_c} \right) \cdot \Delta T = 2 \times 10^{-5}$$

Si introducimos estos valores en la expresión (1) obtenemos:

$$\Delta \varepsilon_{\text{medio}} = 0.25 \%$$

Puesto que la deformación en medio para este material fue de $\varepsilon_{\text{medio}} = 3.67\%$, el error es un 6,8% del valor de deformación relativa normalizada.

Haciendo un cálculo similar para una probeta ensayada en aire del mismo material se obtiene:

$$\Delta \varepsilon_{\text{aire}} = 0.81\%$$

y aplicando la expresión (2) para el error de la deformación normalizada tenemos:

$$\Delta \varepsilon_{\text{rel}} = 0.028$$

De modo que la deformación relativa normalizada y su error son:

$$\varepsilon_{\text{rel}} = 0,30 \pm 0.028$$

El error es el 9% de la magnitud medida. Todos estos resultados se calcularon para una velocidad del cabezal de $2,5 \times 10^{-5} \frac{\text{mm}}{\text{seg}}$, es decir, una velocidad de deformación de 10^{-6} seg^{-1}

La otra velocidad a la que se realizó una comparación de materiales fue $6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$, de manera que utilizamos la propagación de errores para este caso.

Para hacer el cálculo tomamos al material M700, el que tuvo la mejor performance en medio (pH=4,5): $\varepsilon_{\text{medio}\%} = 7.71$ (13820 seg) frente a un 12.1% (119100 seg) de la deformación en aire, y por lo tanto la mayor diferencia ($T_F - T_{YS}$). El error de la deformación relativa normalizada es:

$$\Delta\varepsilon_{\text{rel}} = 0.029$$

de manera que la magnitud y su error son:

$$\varepsilon_{\text{rel}} = 0.64 \pm 0.029$$

Este será el mayor error en términos absolutos que puede surgir en los materiales ensayados a esta velocidad.

Este error es del 4,5% de la magnitud medida, la mitad del que se tiene para la velocidad menor (10^{-6} seg^{-1}).

Para velocidades mayores a $6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ las máquinas de tracción estaban acondicionadas con el sistema de menor reducción. Si consideramos una de las velocidades de deformación más altas, como lo es $\frac{d\varepsilon}{dt} = 26.7 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$, para esta velocidad (y en general para velocidades mayores a $6,4 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$) el intervalo en la adquisición de datos consecutivos se redujo a 10 seg, de manera que para seguir con nuestro criterio tomamos $\Delta T = 10 \text{ seg}$.

El material con el que se realizaron mayor cantidad de ensayos a alta velocidad es el M670. Aplicando la ecuación (1) los errores porcentuales en la deformación son:

$$\Delta\varepsilon_{\text{medio}} = 0.29\%$$

$$\Delta\varepsilon_{\text{aire}} = 0.30\%$$

y en la deformación relativa normalizada:

$$\Delta \varepsilon_{\text{rel}} = 0.037$$

De modo que la deformación y su error son:

$$\varepsilon_{\text{rel}} = 0.79 \pm 0.037$$

El error es el 4,6% de magnitud en cuestión.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Centro de Investigaciones Industriales (CINI) por haberme dado los medios para realizar la Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales.

Agradezco al Instituto de Tecnología y al Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes por haberme permitido trabajar en sus instalaciones así como utilizar sus equipos.

En lo personal agradezco profundamente a Teresa por los conocimientos, el apoyo y la amistad que me brindó.

CINI

Centro de Investigación Industrial

Av. Córdoba 320
(1054) Buenos Aires
Rep. Argentina

Fax: 54 – 1 – 310 – 1000
Tel.: 54 – 1 – 318 – 5523
e – mail : cini @ fudfem. org. ar