



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C.

CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTA AL DAÑO POR HIDRÓGENO DE UN ACERO PARA GASODUCTOS

Robin J. Córdoba Tuta

AGRADECIMIENTOS

Esta nota es de agradecimiento para todas las personas que de una u otra forma colaboraron para que esta tesis se pudiera realizar.

Nota de los directores: Esta tesis fue financiada parcialmente por el subsidio PICT 97 : 12 – 0006 – 0143, de la ANPCyT.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCION	1
1. DAÑO POR HIDRÓGENO	2
1.1. FUNDAMENTOS DEL DAÑO POR HIDRÓGENO	2
1.1.1. SOLUBILIDAD DEL HIDRÓGENO	2
1.1.2. DIFUSIVIDAD DEL HIDRÓGENO	5
1.1.3. TRAMPAS DE HIDRÓGENO	8
1.1.4. FUENTES DE HIDRÓGENO EN LOS ACEROS	10
1.2. TIPOS DE DAÑO POR HIDRÓGENO	11
1.2.1. HIDRÓGENO COMBINADO	11
1.2.1.1. ATAQUE POR HIDRÓGENO	11
1.2.1.1.1. MECANISMO	12
1.2.1.2. FISURACION INDUCIDA POR HIDRÓGENO	12
1.2.1.2.1. MECANISMO	13
1.2.2. HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN	13
1.2.2.1. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	14
1.2.2.2. MECANISMO	14
1.3. INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS DE LOS ACEROS EN EL DAÑO POR HIDRÓGENO	15
1.3.1. INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA	15
1.3.2. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES	16

1.3.2.1.	CARBONO	16
1.3.2.2.	MANGANESO	16
1.3.2.3.	AZUFRE	16
1.3.2.4.	FOSFORO	17
1.3.2.5.	SILICIO.....	17
1.3.2.6.	COBRE.....	17
1.3.2.7.	NIQUEL	18
1.3.2.8.	CROMO.....	18
1.3.2.9.	NIOBIO	18
1.3.2.10.	TITANIO	19
1.3.3.	INFLUENCIA DE LAS INCLUSIONES.....	19
1.3.3.1.	TAMAÑO	20
1.3.3.2.	FORMA.....	20
1.3.3.3.	COHERENCIA.....	20
1.3.3.4.	DISTRIBUCIÓN.....	21
1.3.3.5.	DENSIDAD	21
1.3.4.	INFLUENCIA DE LA SEGREGACIÓN	22
1.3.5.	INFLUENCIA DE LA TEXTURA.....	22
1.4.	DAÑO POR HIDRÓGENO EN ACEROS USADOS EN LINEAS DE CONDUCCION DE GAS Y PETROLEO.....	23
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
2.1.	SELECCIÓN DEL MATERIAL.....	24
2.2.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL.....	25
2.2.1.	ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	25
2.2.2.	ANÁLISIS DE INCLUSIONES	26

2.3. ENSAYO DE FISURACION INDUCIDA POR HIDRÓGENO (HIC) .	26
2.3.1. EVALUACION DEL ENSAYO DE HIC.....	30
2.3.1.1. MÉTODO METALOGRÁFICO.....	30
2.3.1.2. MÉTODO ULTRASONICO.....	32
2.4. ENSAYOS DE HIC NO CONVENCIONALES	34
2.4.1. HIC CON CARGA CATÓDICA DE HIDRÓGENO	34
2.4.2. HIC CON PROBETAS DE SECCION LATERAL RECUBIERTA...	35
2.5. ENSAYO DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	35
2.5.1. TRACCIÓN CONVENCIONAL	36
2.5.2. TRACCIÓN LENTA	38
3. RESULTADOS	40
3.1. ANÁLISIS METALOGRÁFICO DEL METAL BASE	40
3.2. ANÁLISIS DE INCLUSIONES.....	49
3.2.1. CLASIFICACIÓN.....	49
3.2.2. CUANTIFICACIÓN	50
3.3. ANÁLISIS QUIMICO	58
3.4. ENSAYO DE HIC.....	58
3.5. ENSAYOS DE HIC NO CONVENCIONALES	68
3.5.1. ENSAYO DE HIC CON CARGA CATÓDICA DE HIDRÓGENO....	68
3.5.2. ENSAYO DE HIC CON LAS PROBETAS DE CARAS LATERALES RECUBIERTAS.....	68
3.6. ENSAYO DE FRAGILIZACIÓN.....	68
3.6.1. TRACCIÓN CONVENCIONAL	68
3.6.2. TRACCIÓN LENTA.....	84
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	89

4.1.	ANÁLISIS METALOGRÁFICO DEL METAL BASE	89
4.2.	ENSAYO DE HIC.....	91
4.3.	ENSAYO DE FRAGILIZACIÓN	92
4.3.1.	TRACCIÓN CONVENCIONAL	93
4.3.2.	TRACCIÓN LENTA.....	96
5.	LINEAS DE TRABAJO FUTURAS	97
6.	CONCLUSIONES	98
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	100

ABSTRACT

Hydrogen damage resistance of a pipeline (API 5L X70) has been evaluated.

Microstructural characterization showed a very fine mixed acicular-equiaxed ferrite structure, with spherical carbides.

Hydrogen induced cracking (HIC) and Hydrogen embrittlement (HE) tests were performed in this steel. HIC test showed severe cracking up to 71% for the Ultrasonic Attenuation Rate parameter. This is attributed to a strong H absorption as a consequence of localized corrosion at the middle-thickness region and the presence of Ti-Nb (C-N) in this zone.

HE levels were low, 18% for the conventional F% test and 21% for the Slow Stress Rate (SSR) test. HE fractures were mainly ductile, in both tests, although some fragile features were present. In the F test these appeared uniformly distributed. For the SSR test fragile zone were exclusively localised at specimen surface.

RESUMEN

Se evaluó la susceptibilidad al daño por hidrógeno de un acero para gasoductos, que cumple con la especificación API 5L X70. La caracterización microestructural realizada en el acero, reveló una estructura muy fina de ferrita acicular y ferrita equiaxial, con carburos redondeados. Se realizaron ensayos de fisuración inducida por hidrógeno y de fragilización por hidrógeno. Los resultados obtenidos en el ensayo de fisuración inducida por hidrógeno, mostraron que el acero sufrió una fuerte fisuración, de hasta 71 % en la tasa de atenuación ultrasónica. Este alto grado de fisuración se atribuye principalmente a la fuerte entrada de hidrógeno que se produjo por el efecto de la corrosión preferencial en la parte media del espesor (zona de segregación), y a la presencia de partículas de Ti-Nb (C,N) localizadas en esta zona segregada. El grado de fragilización encontrado en los ensayos de fragilización por hidrógeno, fue relativamente bajo, con un 18 % para el ensayo de tracción convencional, y un 21% para el ensayo de tracción lenta. Las zonas frágiles encontradas en el ensayo de tracción convencional estuvieron asociadas a inclusiones de sulfuros redondeados. En el ensayo de tracción lenta se encontró una superficie de fractura de matriz principalmente dúctil, con pequeñas regiones frágiles ubicadas cerca de los bordes de las probetas.

INTRODUCCION

El objetivo de esta tesis es caracterizar el comportamiento frente al daño por hidrógeno de un caño con costura, construido a partir de una chapa de acero de especificación API 5L X70 y correlacionar este comportamiento con las características microestructurales y metalúrgicas del material.

Los aceros empleados en la construcción de oleoductos y gasoductos, son usados en ambientes cada vez más agresivos, que promueven el daño por hidrógeno. Los tipos de daño por hidrógeno que comúnmente se encuentran en los aceros de líneas de conducción de gas y petróleo son: la fisuración inducida por hidrógeno (Hydrogen induced cracking H.I.C., Blistering, Ampollado) y la fisuración bajo tensión en medio H_2S (Sulfide stress cracking S.S.C.), la cual es un caso particular de la fragilización por hidrógeno (H.E.), donde el hidrógeno que entra al material proviene de una reacción de corrosión, en presencia de H_2S , sobre la superficie del material.

La fisuración inducida por hidrógeno es un tipo de daño irreversible, que en muchos casos puede ser detectado por ensayos no destructivos antes que se produzca la rotura catastrófica. La fragilización por hidrógeno, produce un daño que puede ser reversible, si es eliminado el hidrógeno en el acero (por tratamiento térmico) antes que aparezcan fisuras. Este tipo de daño es muy peligroso ya que tiende a producir rotura catastrófica sin dar tiempo a ser detectada por ensayos no destructivos.

1. DAÑO POR HIDRÓGENO

1.1. FUNDAMENTOS DEL DAÑO POR HIDRÓGENO

1.1.1. SOLUBILIDAD DEL HIDRÓGENO

La concentración en equilibrio del hidrógeno en los metales (C_H), es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de gas con el que esta en contacto (P_{H_2}). Esta relación es expresada por la ley de Sievert, $C_H = K(P_{H_2})^{1/2}$, Donde K es una constante.

Además de este efecto de presión, la solubilidad del hidrógeno en el hierro es afectada por la temperatura y la estructura del cristal, como se ilustra en la figura 1. La cual es un diagrama de equilibrio del sistema hierro – hidrógeno, basado en medidas de solubilidad a una presión de 1 atm de hidrógeno gaseoso, a temperaturas arriba de 400 °C. Las isobaras que se muestran para las otras tres presiones son calculadas a partir de la ley de Sievert. El comportamiento a bajas temperaturas es una extrapolación de valores medidos [1, 2].

La figura 1 indica que la solubilidad del hidrógeno en hierro líquido es mucho mayor que en las fases sólidas; la solubilidad sólida en el hierro gamma (fcc) es mucho mayor que en el hierro alfa (bcc).

En ambos casos, hierro gamma e hierro alfa, la solubilidad decrece con el descenso de la temperatura, pero la diferencia en concentración se hace más grande a medida que la temperatura decrece.

A temperaturas por encima de 400 °C (figura 1), el hidrógeno disuelto se encuentra como hidrógeno atómico en los intersticios de la red del metal,

y los valores extrapolados a bajas temperaturas son representativos de la solubilidad de la red y no de la concentración en defectos del material.

Cuando se mide la solubilidad del hidrógeno en hierro a temperaturas inferiores a 400 °C, los valores observados son generalmente mucho mayores que los predichos de una extrapolación de valores medidos a mayores temperaturas (figura 2).

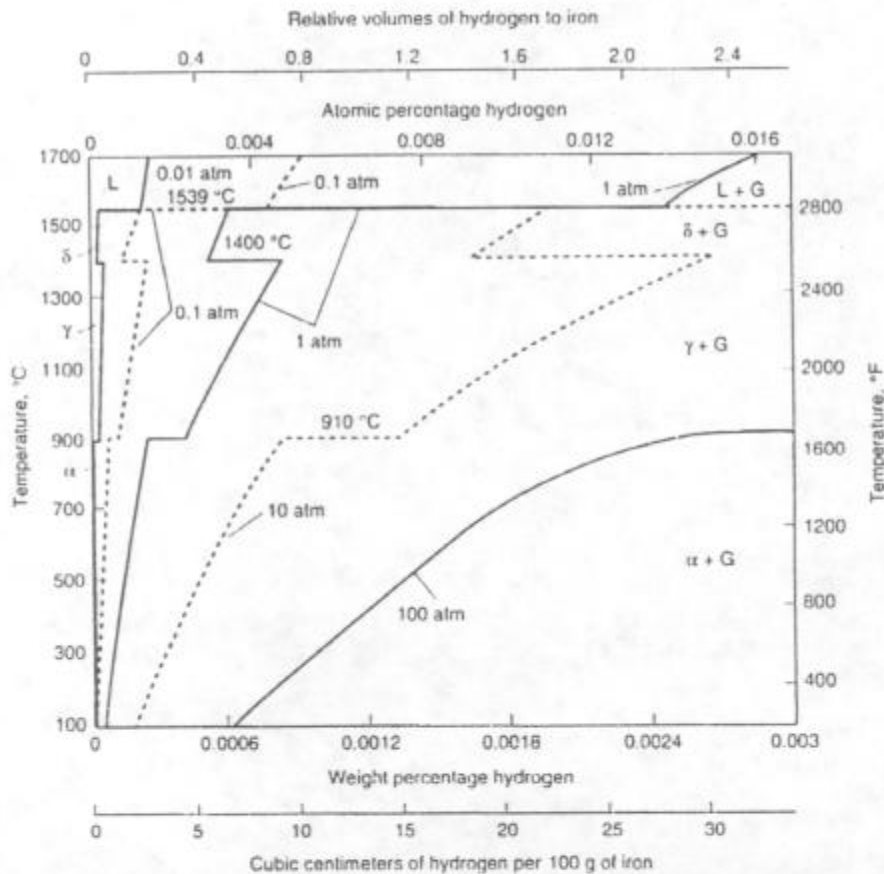


Figura 1. Diagrama de equilibrio para sistema Hierro - Hidrógeno

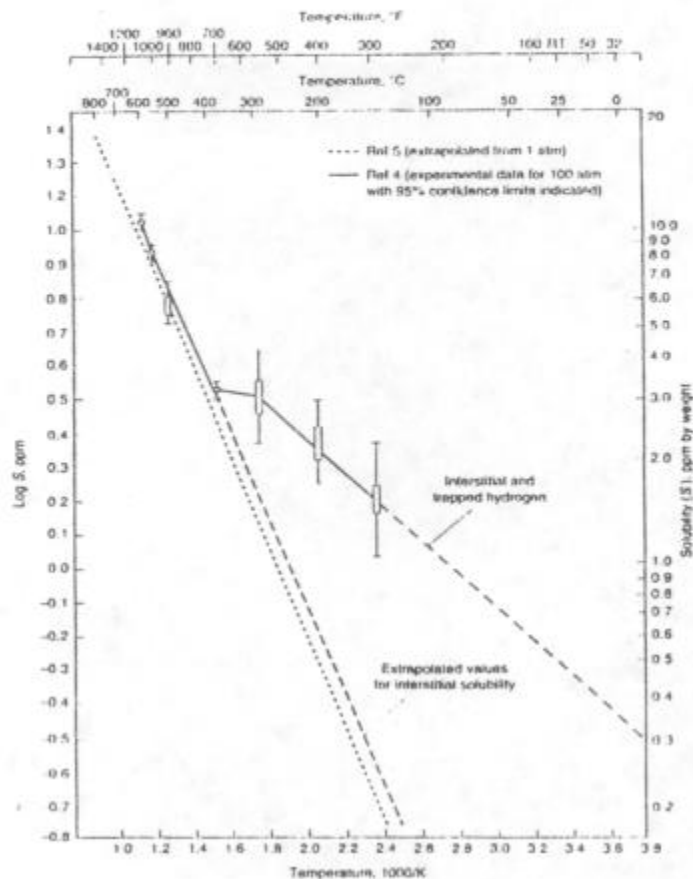


Figura 2. Solubilidad del hidrógeno en hierro α a 100 atm de hidrógeno

Este comportamiento se debe a que a temperaturas bajas, el exceso de hidrógeno que no es soluble intersticialmente, es retenido en el acero en otros sitios comúnmente conocidos como trampas. Así, el contenido de hidrógeno, solubilidad aparente o medida, puede ser mayor que el límite de solubilidad de la red, y la cantidad en exceso de hidrógeno es atrapada en varios sitios que aparentemente no afectan la solubilidad a altas temperaturas. Mas aún, a temperatura ambiente, el hidrógeno disuelto en los

intersticios puede ser sólo una pequeña fracción del contenido total de hidrógeno.

Defectos en el material como dislocaciones, precipitados, bordes de grano y la presencia de inclusiones no metálicas, actúan como trampas e incrementan marcadamente la solubilidad aparente.

La concentración de saturación y el porcentaje de adsorción de hidrógeno pueden ser fuertemente afectados por el PH del medio acuoso de carga.

1.1.2. DIFUSIVIDAD DEL HIDRÓGENO

El movimiento del hidrógeno en aceros se produce por la migración de átomos a través de la red. Las moléculas de hidrógeno son relativamente grandes y sólo la forma atómica, más pequeña, puede difundir efectivamente a través de la red.

La fuerza impulsora para la difusión del hidrógeno es un gradiente de potencial químico que resulta de un gradiente en la concentración de hidrógeno en la red o de un gradiente en la componente hidrostática de un campo de tensión elástico. La difusión de hidrógeno puede también ser motivada por un gradiente en un campo eléctrico o por un gradiente en temperatura. El hidrógeno difunde desde una región de alto potencial químico, hacia una región de bajo potencial químico, hasta que el potencial químico del hidrógeno se uniformiza.

La fuerza impulsora provista por gradientes de concentración o tensión, actúa independientemente. La localización del hidrógeno en regiones traccionadas triaxialmente se conoce como un factor importante en las

características del comportamiento a la rotura de aceros que contienen hidrógeno. El hidrógeno difunde hacia un campo de esfuerzos elásticos de tensión. Así, los gradientes de esfuerzo como los que producen las entallas, los defectos agudos (inclusiones o grietas), los momentos flectores, o el campo de esfuerzos elásticos de una dislocación, pueden ser una fuerza de empuje para la difusión.

En una región de triaxialidad, cuando se aplica un esfuerzo, el potencial químico del hidrógeno puede ser temporariamente más bajo que el valor de equilibrio. Porque, como un resultado del esfuerzo de tensión, la solubilidad es incrementada localmente en dicho sitio, por lo tanto los átomos de hidrógeno difunden dentro de estas regiones.

La difusividad de la red, D , y la solubilidad, S , varían con la temperatura de forma similar y pueden ser expresadas por la usual expresión de Arrhenius. La ecuación para la difusividad es $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, donde D_0 es el término preexponencial, Q es la energía de activación, R la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

La difusividad efectiva D^* puede ser diferente de la difusividad verdadera, D . La gráfica 3 de $\log(D)$ vs $1/T$ para el hierro puro, ilustra unas medidas hechas por Johnson y Hill, en la cual los valores de D^* están de acuerdo con la ecuación $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, sin embargo la energía de activación para la difusión representada por la pendiente de los 2 segmentos de línea recta, a temperaturas arriba y debajo de 200°C , son significativamente diferentes.

Los valores bajos de difusividad efectiva, medidos a bajas temperaturas y la mucha mayor energía de activación para la difusión a temperaturas de-bajo de 200°C, son explicable sobre la base que la difusión intersticial es obstaculizada a estas bajas temperaturas por la presencia de trampas que capturan y posponen la migración de átomos de hidrógeno.

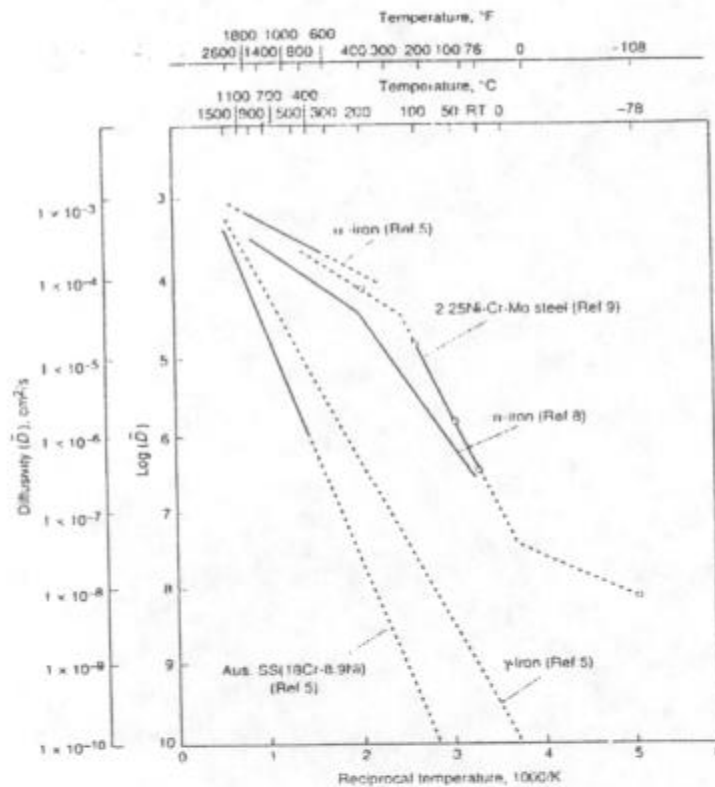


Figura 3. Difusividad para el hierro

1.1.3. TRAMPAS DE HIDRÓGENO

La tendencia del hidrógeno a ser atrapado es gobernada por la energía de movimiento del átomo de hidrógeno y la naturaleza de las trampas, las cuales dan las posibilidades de salto para abandonar la trampa.

En la figura 4 la línea en forma de onda representa la energía como una función de la posición del átomo de hidrógeno, en el entorno de diferentes tipos de trampas. La amplitud (E_d) de cada cresta es proporcional a la energía de activación de la difusión, (Q).

En la figura 4-a, la fuerza de empuje, impulsa al átomo de hidrógeno en una dirección preferencial. Esta fuerza hace que le sea fácil al átomo pasar del sitio B al sitio A y no al sitio C. Entonces se puede decir que el átomo fue atrapado por el sitio A. Las fuerzas de este tipo son las fuerzas para la difusión.

En la figura 4-b, existe un gradiente de coeficiente de difusión, como puede ocurrir cuando la red esta distorsionada. El promedio de altura de salto cambia de un sitio a otro y la frecuencia de salto es afectada de acuerdo a esto. En este caso el salto a A, se hace fácil por la red que esta siendo tensionada.

La tendencia de una trampa a sostener hidrógeno esta relacionada a la energía de la trampa (E_T) y la naturaleza de la trampa, donde toma una de las siguientes 2 formas.

- a) **Trampa atractiva:** Una región de red del cristal donde los átomos de hidrógeno están sujetos a una fuerza de empuje, la cual impulsa los átomos hacia el centro de la región, figura 4-c.
- b) **Trampa física:** Una modificación de la red del cristal ideal, resultando en un sitio energéticamente más favorable para que el hidrógeno permanezca allí. Algunos ejemplos pueden ser bordes de grano de alto ángulo, interfaces matriz-partículas incoherentes, cavidades.

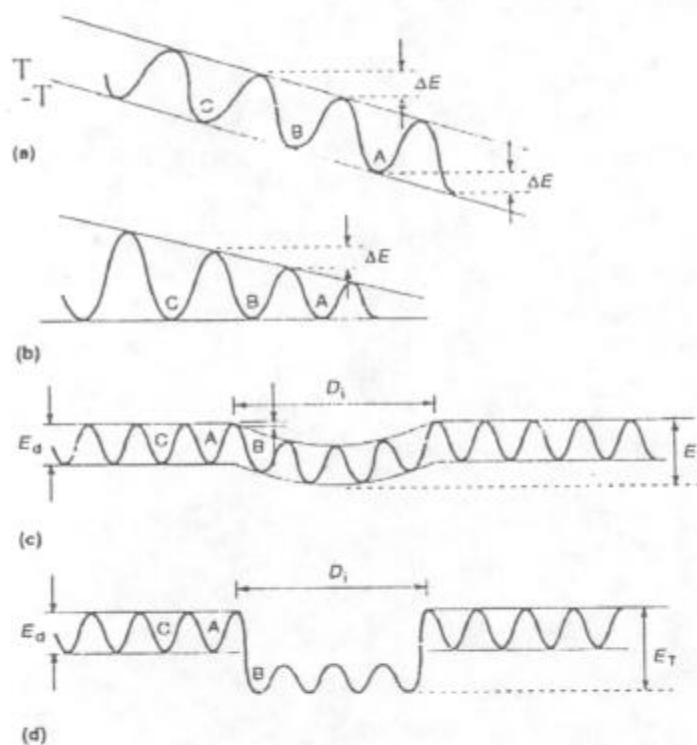


Figura 4. Esquema de los pasos sucesivos para la difusión de los átomos de hidrógeno a través de la red del metal. **a)** La fuerza de empuje actúa sobre el átomo. **b)** Gradiente del coeficiente de difusión causa la diferencia en la altura efectiva de la barrera. **c)** Trampa atractiva. **d)** Trampa física. (D_i) es la dimensión de la red donde los átomos de hidrógeno están sujetos a las fuerzas atractivas.

Es más fácil para un átomo de hidrógeno, dejar la trampa atractiva que la trampa física, para la misma profundidad (ET). Porque sólo son necesarios pequeños saltos para escapar de una trampa atractiva, mientras se necesita un gran salto para dejar una trampa física. Por lo tanto las trampas atractivas son más reversibles que las trampas físicas, siendo una trampa reversible aquella donde el hidrógeno puede fácilmente entrar y posteriormente salir.

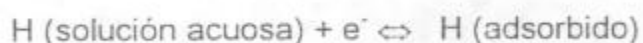
1.1.4. FUENTES DE HIDRÓGENO EN LOS ACEROS

Las fuentes de hidrógeno en los aceros son muchas, la más común es el hidrógeno atómico liberado por la reacción agua –hierro.



Esta reacción puede ocurrir cuándo la superficie del acero este en contacto con un ambiente acuoso.

La carga de hidrógeno que acompaña los procesos electrolíticos y de corrosión es de mayor significancia en los ambientes que trabajan comúnmente los aceros, donde los átomos de hidrógeno son liberados sobre la superficie catódica del acero.



El hidrógeno adsorbido, puede ser adsorbido por el acero o recombinarse para formar hidrógeno molecular.



La concentración de saturación en aceros puede incrementarse desde 1 ppm a un PH de 8 a cerca de 30 ppm a un PH de 1,4. Esto tipifica el comportamiento de aceros cuando son expuestos a ambientes ácidos acuosos efectivos en promover la adsorción de hidrógeno.

1.2. TIPOS DE DAÑO POR HIDRÓGENO

El daño por hidrógeno en los aceros, se puede dividir en dos grupos de acuerdo a la forma como se presenta el hidrógeno en el material para deteriorarlo: hidrógeno combinado, e hidrógeno en solución.

1.2.1. HIDRÓGENO COMBINADO

Dentro de este grupo podemos citar el ataque por hidrógeno y a la fisuración inducida por hidrógeno (HIC). Las características fundamentales que encontramos en este grupo son que el daño es irreversible y que no necesita la presencia de tensiones para producirse. Sin embargo, si hay tensiones se acentúa el daño.

1.2.1.1. ATAQUE POR HIDRÓGENO

Se denomina habitualmente ataque por hidrógeno (o ataque por hidrógeno de alta temperatura), al tipo de daño que se presenta a temperaturas

superiores a 200°C, bajo presión y con la presencia de hidrógeno gaseoso. Los aceros que presentan este daño, sufren una fuerte descarburización con reducción de su ductilidad y de su resistencia mecánica.

1.2.1.1.1. MECANISMO

El hidrógeno presente en el acero, a temperaturas y presiones elevadas, puede reaccionar con el carbono, descarburizando el material y formando metano [3 , 4]. Estas burbujas de metano se alojan preferencialmente en los límites de grano, ocasionando fisuración intergranular.

1.2.1.2. FISURACION INDUCIDA POR HIDRÓGENO

Este fenómeno también se conoce como HIC, blistering o ampollado. Esta forma de daño se encuentra muy frecuentemente en aceros de baja resistencia que trabajan en medios que promueven una fuerte entrada de hidrógeno al material. Las fases o constituyentes más duros son los más susceptibles a este fenómeno [3,5,6], las inclusiones alargadas juegan un papel importante en el HIC, en especial los sulfuros de manganeso, cadenas de alúmina y cadenas de óxidos, ya que generan microcavidades en las interfaces inclusión-matriz, facilitando la recombinación del hidrógeno en estos sitios.

Las fisuras que se producen encuentran un camino de propagación más fácil en bandas duras, cerca de 300 Hv, asociadas a la segregación de elementos como P, Mn, Si (en aceros con porcentajes de carbono entre 0.05 y 0.15 %).

La segregación de estos elementos provoca la formación de estructuras aciculares (bainita–martensita), con lo cual se reduce la capacidad del acero de resistir al HIC.

1.2.1.2.1. MECANISMO

El hidrógeno que se produce en la superficie del acero, producto de una reacción de corrosión, penetra en el material en forma de hidrógeno atómico [1,5,6]. Este hidrógeno atómico se recombina, en los lugares más susceptibles para ello, interfaces matriz-inclusión, matriz-carburos, cavidades, bordes de grano. Ocasionando en ese sitio un aumento de presión interna, descohesión de los granos y finalmente la aparición y crecimiento de fisuras, que se propagan en un plano paralelo a la dirección de laminación de la chapa.

1.2.2. HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN

El hidrógeno en solución produce un tipo de daño que puede ser reversible, si es removido del material antes que aparezcan fisuras. Se presenta en diversos aceros, tanto de baja como de alta resistencia. La fragilización por hidrógeno es el principal problema que ocasiona el hidrógeno en solución y como caso particular de esta fragilización por hidrógeno se encuentra la fisuración bajo tensión en medio H_2S (SSC), en la cual el hidrógeno que entra al material es producto de una corrosión sobre la superficie del material.

1.2.2.1. FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La fragilización por hidrógeno en los aceros, produce una alteración de las principales propiedades mecánicas del material. La ductilidad sufre una notable reducción, al igual que se empobrece la fractoténacidad [7, 8, 9]. Para que se de la fragilización por hidrógeno es necesario la presencia de tres elementos simultáneamente : estructura susceptible, hidrógeno en solución y tensiones.

1.2.2.2. MECANISMO.

Desde que se evidenció este problema se han propuesto diversos mecanismos para tratar de darle una explicación. Los principales mecanismos que se han propuesto son los siguientes:

- Precipitación del hidrógeno en forma de gas, en los defectos internos. La presión desarrollada por esta precipitación, se suma a la tensión y de esta manera disminuye el esfuerzo a fractura aparente. Este mecanismo fue inicialmente propuesto por Zappfe y Sims [10].
- Interacción del hidrógeno disuelto para reducir la resistencia cohesiva de la red. Este modelo fue propuesto por Troiano [11] y modificado por Oriani [12].
- Adsorción de hidrógeno para reducir la energía superficial requerida para formar una fisura y así bajar la tensión de fractura. Esta teoría fue propuesta por Petch [13, 14].

- Absorción de hidrógeno para incrementar el fácil movimiento o generación de dislocaciones, o ambas. Este mecanismo fue propuesto por Beachem [15], y difiere en general del modelo previo en que se supone que el hidrógeno aumenta localmente la plasticidad en vez de fragilizar el metal.
- Formación de una fase frágil, rica en hidrógeno, en la cual difieren las propiedades mecánicas de esta fase a la matriz. Este modelo fue generalizado por Westlake [16] y es asociado a hidruros, metano o fragilización por vapor.
- Asociación de hidrógeno con dislocaciones para reducir el movimiento de las dislocaciones o para proveer la acumulación localizada de hidrógeno y por lo tanto fragilización de la red. La asociación de dislocaciones e hidrógeno fue propuesta por Bastien [17] y Azou, y refinada por Tien [18].

1.3. INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS DE LOS ACEROS EN EL DAÑO POR HIDRÓGENO

1.3.1. INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA

La microestructura tiene una gran influencia sobre la susceptibilidad del acero al daño por hidrógeno. Siendo las estructuras más duras y de forma acicular, las más perjudiciales. En forma general esta aceptada la siguiente relación de las estructuras en referencia a su susceptibilidad al daño por hidrógeno. De mayor a menor grado de susceptibilidad se tiene:

Martensita no revenida > Bainita no revenida > Perlita > Martensita
 revenida
 a alta T

Hay que tener en cuenta que para estructuras similares, las más aciculares tendrán mayor susceptibilidad que las más globulares.

1.3.2. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES

1.3.2.1. CARBONO

En general un carbono bajo otorga más resistencia al HIC y SSC [19], ya que evita la formación de estructuras duras como la perlita, que pueden actuar como iniciadores de fisuras. Un contenido bajo de carbono se traduce en una menor dureza, mayor tenacidad y menor susceptibilidad al SSC.

1.3.2.2. MANGANESO

El manganeso es un elemento ampliamente conocido como promotor para la aparición de estructuras duras, además de refinador del tamaño de grano. La utilización de aceros de extrabajo carbono, permite trabajar con menores contenidos de manganeso (evitando los problemas de segregación y endurecimiento que ocasiona un alto contenido de manganeso), manteniendo una alta relación manganeso-carbono [19].

1.3.2.3. AZUFRE

El azufre puede facilitar la descohesión en los bordes de grano [20], si es que se encuentra segregado en ese punto, con lo cual facilita la propaga-

ción de fisuras producidas por el hidrógeno. Por otro lado, combinado con el manganeso, forman el sulfuro de manganeso, la cual es la inclusión más estudiada en referente a ser promotora de fisuras por HIC. Se debe reducir el contenido de azufre tanto como sea posible.

1.3.2.4. FOSFORO

El fósforo es un elemento fuertemente endurecedor, tiene el efecto de promover segregación severa [21] y la formación de bandas duras de bainita y martensita. La homogeneización del fósforo en el acero es muy difícil y con frecuencia se encuentra en una línea de segregación central con coeficientes de segregación que pueden llegar hasta 8 veces.

1.3.2.5. SILICIO

El silicio tiene la capacidad de promover la segregación del fósforo, con lo cual se produciría un aumento en la dureza y habría mayor susceptibilidad al daño por hidrógeno [22].

1.3.2.6. COBRE

El cobre es un elemento que comúnmente es adicionado a los aceros para mejorar su resistencia al HIC [19,21]. Este beneficio del cobre es atribuido a que reduce la cantidad de hidrógeno difusible cuando el acero esta expuesto a ambientes ácidos. En aceros microaleados comúnmente se tienen de 0,2 a 0,3 % de cobre, el cual ofrece buenos resultados trabajan-

do en PH entre 4 y 6. En SSC es extremadamente favorable la presencia de Cu, cuando el acero trabaja a PH mayores de 4,5.

1.3.2.7. NIQUEL

Niveles altos de níquel (1 ó 2%) pueden afectar la resistencia al SSC del acero. Por el contrario, niveles bajos de níquel inferiores a 0.5% (como los usuales en los aceros microaleados), no son perjudiciales y ofrecen un pequeño mejoramiento en la resistencia al daño por hidrógeno [19, 20].

1.3.2.8. CROMO

El cromo se agrega a los aceros HSLA para proveer resistencia a la corrosión [19]. Como el cromo produce endurecimiento por solución sólida [20] y aumenta la templabilidad, se recomienda tenerlo bajo para evitarla formación de estructuras duras.

1.3.2.9. NIOBIO

El niobio es un elemento agregado a los aceros microaleados para producir un fino tamaño de grano con algún endurecimiento por precipitación [23,24,25].

Los microprecipitados de niobio que se obtienen normalmente en esos aceros, se conocen como benéficos para el HIC y el SSC, ya que actúan como trampas irreversibles [20, 26], disminuyendo el hidrógeno difusible en el acero. Sin embargo, cuando se encuentran precipitados masivos de niobio, pueden actuar en forma dañina sobre el acero, provocando inicio

de fisuras bajo la influencia del hidrógeno [27,28,29,30]. Algunos autores han relacionado la presencia de precipitados masivos de niobio (alrededor de 8 micrones de espesor), como catalizadores de la recombinación del hidrógeno, ocasionando un fuerte daño al acero [27].

1.3.2.10. TITANIO

El titanio posee características muy similares al niobio en cuanto a su influencia en el daño por hidrógeno. El titanio también se usa como un fuerte refinador de grano. Microprecipitados de Ti mejoran la resistencia al daño por hidrógeno [26]. Partículas de nitruros de titanio de mayor tamaño, alrededor de 5 micrones, son encontradas como iniciadores de fisuras en presencia de hidrógeno, sobre todo en ausencia de sulfuros de manganeso alargados [3]. Es común encontrar ligados el Ti y el Nb en forma de $TiNb(C,N)$, siendo su efecto cooperativo [25].

1.3.3. INFLUENCIA DE LAS INCLUSIONES

Las inclusiones no metálicas juegan un papel fundamental en la susceptibilidad de los aceros frente al daño por hidrógeno. Las inclusiones más peligrosas son sin lugar a dudas los sulfuros de manganeso alargados, los cuales han sido estudiados ampliamente [31]. Las cadenas de alúmina también están relacionadas como iniciadoras de fisuras al igual que las cadenas de óxidos.

En aceros que poseen control de tamaño y forma de inclusiones y contenidos muy bajos de azufre, las inclusiones anteriores toman un rol secun-

dario y entran a jugar un papel importante, como en el caso de los aceros microaleados al Nb-Ti, otras inclusiones como TiN y Ti-Nb (C,N) [32,33]. La forma en que las inclusiones afectan el daño por hidrógeno en los aceros dependen de sus características: tamaño, forma, coherencia, distribución, densidad.

1.3.3.1. TAMAÑO

Las inclusiones de menor tamaño se prefieren a las grandes ya que ofrecen menor interferencia con la matriz, menor límite de grano atravesado por ellas y menor interacción con el hidrógeno [26,34].

1.3.3.2. FORMA

Las formas alargadas son muy perjudiciales, los extremos de estas inclusiones actúan como concentradores de tensión. Por esto se prefieren las formas redondeadas [26,34].

1.3.3.3. COHERENCIA

Las partículas incoherentes tienden a atrapar el hidrógeno de forma apreciable y lo dejan escapar posteriormente, con lo cual en ese instante se tendrá mayor hidrógeno difusible. Al contrario, las partículas coherentes retienen menos hidrógeno y no lo dejan escapar [26].

1.3.3.4. DISTRIBUCIÓN

Una distribución homogénea de inclusiones sobre toda la matriz es más conveniente, ya que de esta manera se obtiene una distribución uniforme de hidrógeno y no una distribución inhomogénea con picos altos en la concentración de hidrógeno.

1.3.3.5. DENSIDAD

La influencia de la densidad está muy relacionada con las características de la inclusión [26,34]. Si es una inclusión que tiende a ser iniciadora de fisuras (ejemplo: sulfuros de manganeso alargados), se debe disminuir al mínimo su densidad. Si por el contrario se tienen óxidos muy finos coherentes, se puede desear una alta densidad, para que esa alta densidad sea capaz de retener bastante hidrógeno y evitar que haya gran cantidad de hidrógeno difusible en la matriz, que pueda ir a lugares peligrosos que tiendan a iniciar fisuras.

En los aceros microaleados es muy común que se realice un tratamiento de control de tamaño y forma de inclusiones [6], con la adición de Ca-Si o tierras raras, con lo cual se obtiene inclusiones finas y redondeadas. La utilización de aceros de extrabajo azufre, también es una práctica recomendable para evitar presencia de sulfuros de gran tamaño.

1.3.4. INFLUENCIA DE LA SEGREGACIÓN

El problema de la segregación es muy común en los aceros fabricados por colada continua y laminación controlada [35]. Este es uno de los inconvenientes que aún no han sido resueltos totalmente. Esta segregación juega un papel importante en el comportamiento del acero frente al daño por hidrógeno.

Los elementos más comúnmente encontrados segregados en bandas, son el manganeso, el fósforo y el carbono [36,37]. Estos elementos producen un aumento de la dureza sobre la zona segregada y favorecen la posibilidad de encontrar estructuras más susceptibles al daño por hidrógeno (bainita, martensita).

1.3.5. INFLUENCIA DE LA TEXTURA

El proceso de laminado en los aceros conduce también a crear una textura cristalografica [2]. La textura puede jugar un rol importante en la susceptibilidad del acero al daño por hidrógeno, dependiendo de la severidad del proceso mecánico empleado en el trabajado del acero. Sin embargo, aún no ha sido lo suficientemente estudiado y se espera conocer mucho más en el futuro.

1.4. DAÑO POR HIDRÓGENO EN ACEROS USADOS EN LINEAS DE CONDUCCION DE GAS Y PETROLEO

El desarrollo en los aceros para tuberías, en la búsqueda de materiales de alta resistencia con buena tenacidad y soldabilidad, condujo a la aparición de aceros de muy bajo carbono, con pequeñas cantidades de elementos microaleantes y muy bajo nivel de impurezas, P y S. El bajo contenido de carbono produce una mejora en la ductilidad, tenacidad y soldabilidad, mientras que las pequeñas cantidades de elementos aleantes comúnmente adicionados (Nb, Al, Ti y V), le otorgan al acero su alta resistencia, por medio del refinamiento de grano y el endurecimiento por precipitación. Además, el Ni y el Mn son particularmente efectivos en reducir la temperatura de transformación de austenita a ferrita [23, 28], contribuyendo así a una reducción adicional del tamaño de grano ferrítico y al mejoramiento de la tenacidad.

El refinamiento de los procesos en las acerías, particularmente en las áreas de desoxidación, desulfuración y desfosforación, fueron esenciales en el procesamiento de estos aceros microaleados, para obtener aceros de un nivel muy bajo de impurezas, con un aumento de tenacidad.

Los aceros usados en las líneas de conducción de gas y petróleo presentan su principal problema frente al daño por hidrógeno, cuando trabajan en un ambiente ácido con la presencia de H_2S [21, 22]. El HIC y el SSC son los dos mecanismos de daño más comunes en estos aceros.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. SELECCIÓN DEL MATERIAL

El material de estudio en el presente trabajo fue un acero microaleado al Ti-Nb, dentro de la especificación y grado API 5L X70. Se eligió este material, para seguir la continuidad en el estudio frente al daño por hidrógeno de aceros para cañerías de conducción. Los aceros que se habían estudiado previamente eran un API 5L X52 y API 5L X60.

La composición química del acero suministrada por el fabricante del caño, se presenta en la tabla 2.

Composición Química (% en peso)												
C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Ti	Nb
0,06	1,44	0,013	0,001	0,27	0,033	0,03	0,01	0,005	0,03	0,02	0,025	0,04

Tabla 2. Composición química promedio del metal base.

Las propiedades mecánicas del acero son las siguientes:

$R_{p0,2} = 600 \text{ MPa}$

$R_m = 703 \text{ MPa}$

Alargamiento = 27 %

Dureza = 229 Hv

Tenacidad (Charpy) = 45 Joules

2.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL

2.2.1. ANÁLISIS METALOGRÁFICO

El análisis metalográfico que se realizó, tuvo como propósito determinar las características microestructurales del metal base, conocer su estructura, identificar las zonas bandeadas (segregación), nivel de inclusiones y medir el tamaño de grano del material. Para realizar este análisis metalográfico se prepararon probetas de 20X10x7 mm, de las diferentes zonas en que se dividió el caño (ver figura 10). El pulido realizado fue hasta 1 μm con pasta de diamante, y se atacaron con nital, picral y nital-picral, observándose la sección longitudinal y transversal de las muestras, en un microscopio óptico. El tamaño de grano promedio se determinó utilizando el método de intercepción circular de la norma ASTM E112-87.

Se prepararon réplicas metalograficas, directas e indirectas de 2 etapas, de la zona G y zona A del caño, sobre el acero atacado con nital, picral y nital + picral, observándolas en un microscopio electrónico de transmisión, a 80KV.

Se obtuvieron láminas delgadas de la zona G y A del caño, preparadas por el grupo de microscopia electrónica del Departamento de Materiales del C.A.C. Estas se observaron en un microscopio electrónico de transmisión a 100 KV.

2.2.2. ANÁLISIS DE INCLUSIONES

La clasificación y cuantificación de las inclusiones se realizó sobre 3 probetas tomadas de la zona G y 3 probetas de la zona A del caño, (Centro y borde respectivamente, de la chapa con la que se fabricó el caño), sobre la sección longitudinal. Además se identificaron por espectroscopia de rayos X, las inclusiones encontradas tanto en las probetas fisuradas por HIC, como en las superficies de fractura obtenidas del ensayo de fragilización por hidrógeno. La cuantificación de las inclusiones se llevo a cabo según la norma ASTM E 45. Se utilizo el método D, para bajo nivel de inclusiones y se clasificaron inclusiones tipo A (sulfuros), tipo D (óxidos) y Ti-Nb (C,N). La cuantificación de las inclusiones de Ti-Nb (C,N) no esta especificada en la norma ASTM E 45, y se las cuantifico de la misma forma que a los óxidos. El conteo de las inclusiones se realizó en las zonas A y G del caño, diferenciando la región del medio del espesor y el resto del material, debido a la gran variación encontrada en la distribución de inclusiones en dichas regiones. La cuantificación de inclusiones se realizó sobre áreas de 0.5 mm^2 en un aumento de 500X. Para ello se trabajó con un microscopio óptico.

2.3. ENSAYO DE FISURACION INDUCIDA POR HIDRÓGENO (HIC)

El ensayo de HIC se realizó siguiendo los lineamientos de la norma ANSI/NACE Standard TM -0284 -96. *"Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced craking"*.

Este ensayo consiste en exponer probetas no traccionadas, del material a ensayar, a la acción directa de una solución, ver figura 5. Esta solución puede ser una solución de cloruro de sodio y ácido acético, saturada con H_2S o una solución sintética de agua de mar saturada con H_2S . El ensayo se realiza a temperatura y presión ambiente, durante 96 horas. Luego se sacan las probetas para ser evaluadas por el método ultrasónico o el método metalográfico.

Se ensayaron 8 probetas (2 por cada zona) del tipo mostrado en la figura 6, ubicadas en las zonas A, D, J y G del caño (figura 7). Estas probetas se extrajeron del caño según lo indica la norma ANSI/NACE TM 0284-96, para aceros de cañerías, ver figuras 8 y 9. Las probetas estaban terminadas con un pulido de papel abrasivo # 320.

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- Solución NACE TM 01-77, saturada con H_2S
- PH inicial de la solución = 3.15
- PH final de la solución = 3.20
- Temperatura de ensayo = 15 – 20°C
- Tiempo de ensayo = 96 horas

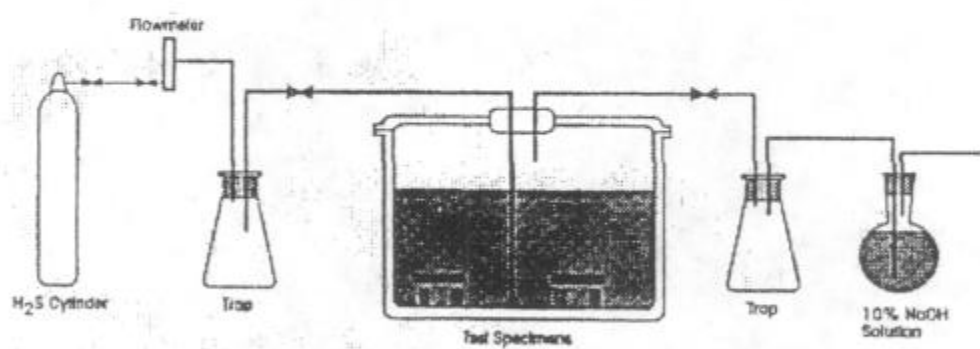


FIGURE 1
Schematic diagram of typical test assembly

Figura 5. Esquema del ensayo de HIC

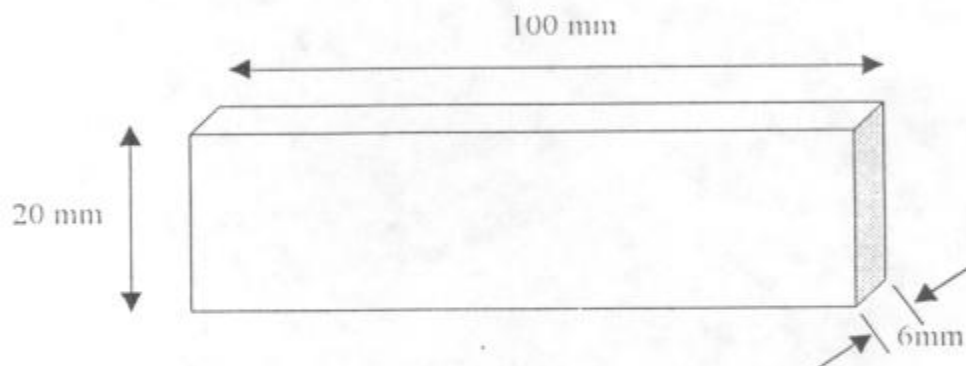


Figura 6. Probetas de HIC.

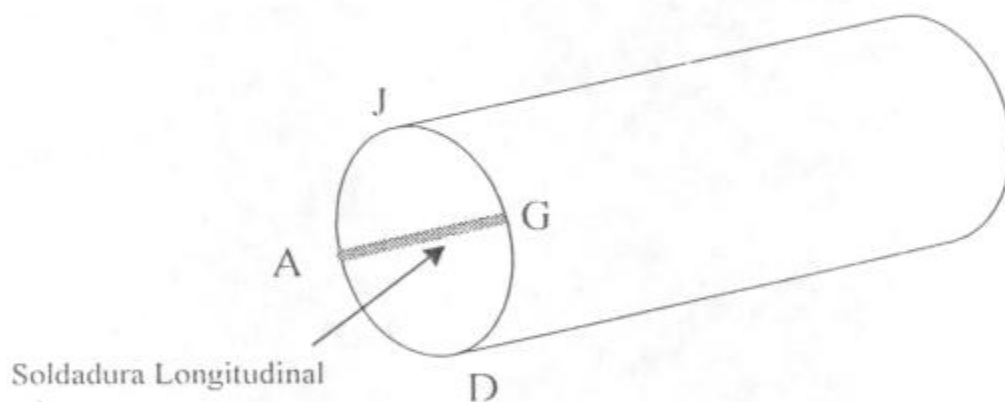


Figura 7. Zonas en que se dividió el caño para el estudio.

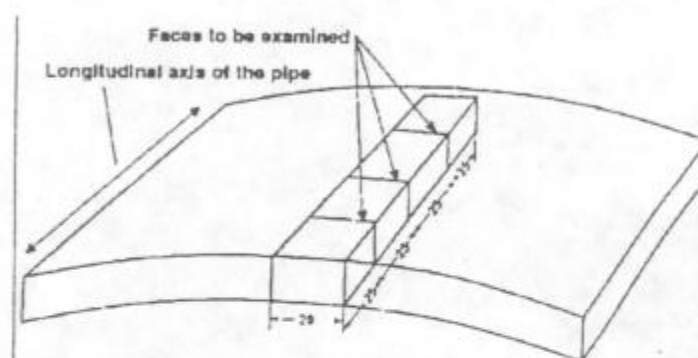


FIGURE 2
Seamless pipe and parent metal of longitudinally welded pipe
(all dimensions in mm)

Figura 8. Probetas ubicadas en el material base

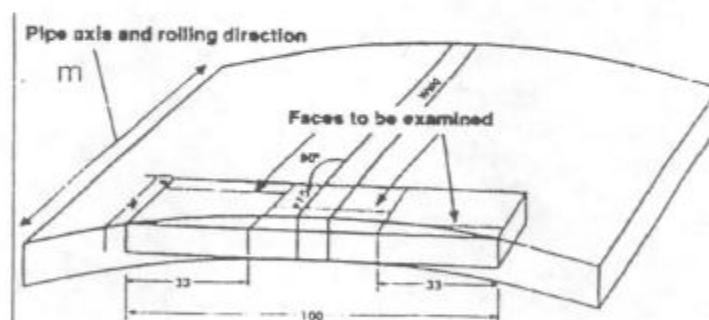


FIGURE 3
Weld area of longitudinally welded pipe
(all dimensions in mm)

Figura 9. Probeta ubicada en la zona de la soldadura longitudinal del caño.

2.3.1. EVALUACION DEL ENSAYO DE HIC

Después de someter las probetas a la acción de la solución, estas fueron evaluadas por 2 métodos: metalográfico (a 100X) y ultrasónico (con palpador de 10 MHz). Los cuales se explican a continuación.

2.3.1.1. MÉTODO METALGRÁFICO

El método metalográfico consiste en medir, con la ayuda de un microscopio óptico a 100X, el largo (a) y ancho (b) de las fisuras que se generaron en el ensayo de HIC, sobre tres secciones de cada probeta ensayada (ver figura 10). Se considera como una única fisura, aquellas fisuras separadas menos de 0,5 mm. Con estos valores se calculan los índices CLR

(porcentaje del largo de fisuras), CTR (porcentaje de espesor de fisuras),
CSR (porcentaje de sensibilidad a fisurar)

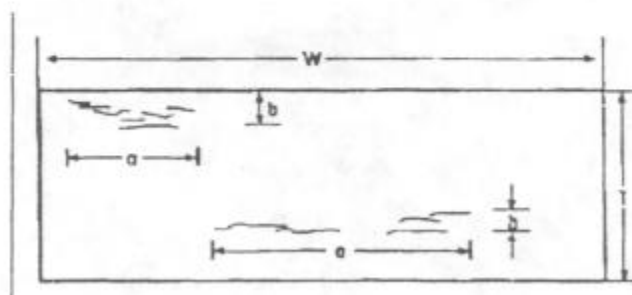


Figura 10. Medición del largo (a) y ancho (b) de fisuras formulas para el calculo de los índices de atenuación.

a = Longitud de fisura

$$CLR = \frac{a}{W} \times 100$$

b = Ancho de fisura

$$CTR = \frac{b}{T} \times 100$$

W = Ancho de la probeta

$$CSR = \frac{(a \times b)}{W \times T} \times 100$$

T = Espesor de la probeta

2.3.1.2. MÉTODO ULTRASONICO

El método ultrasónico consiste en hacer pasar a través de la probeta a evaluar un haz ultrasónico, el cual a medida que encuentra en su camino fisuras, se va atenuando [39,40,41]. De esta manera se obtiene un indicio del agrietamiento de la muestra a través del nivel de atenuación sufrida por el haz ultrasónico (figura 11). Dependiendo del nivel de atenuación, se puede clasificar los resultados en 3 niveles de TAU (Tasa de Atenuación Ultrasónica) Tabla 1. Para esto, se marca sobre una de las caras de la probeta una grilla de 5X5 mm, y en cada punto de intersección de la grilla marcada, se realiza una medida. Cada medida realizada se clasifica según su nivel de atenuación y se determina el porcentaje total para cada nivel de atenuación con relación al número de puntos medidos.

TAU	ATENUACIÓN	GRADO DE FISURACION
0	6 db	No hay fisuras visibles a 100X
1	6 a 12 db	Fisuras finas visibles a 600X
2	12 db	Fisuras gruesas visibles a 100X

Tabla 1. Nivel de atenuación ultrasónica

El método ultrasónico ofrece algunas ventajas frente al método metalográfico, ya que la evaluación que se realiza es volumétrica y en toda la

probeta, a diferencia del metalográfico que se evalúan sólo 3 secciones de la probeta.

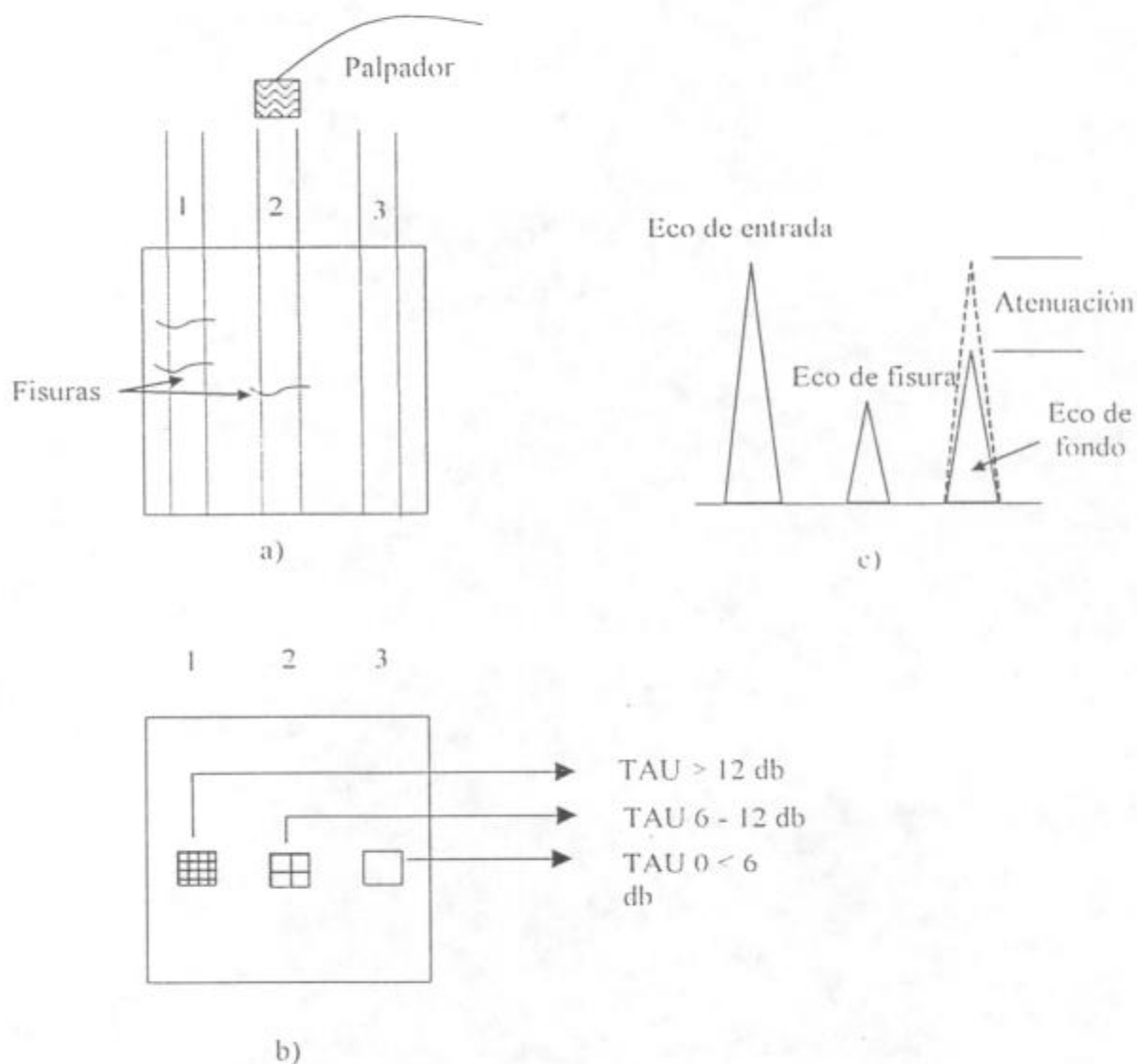


Figura 11. Medida de la atenuación ultrasónica. **a)** Haz ultrasónico atravesando zonas con fisuras y zonas sin fisuras **b)** Nivel de atenuación. **c)** Esquema del eco inicial atenuado

2.4. ENSAYOS DE HIC NO CONVENCIONALES

Algunas evidencias obtenidas en los ensayos de HIC indicaban la posibilidad de una entrada preferencial e intensa del hidrógeno en el medio del espesor de las probetas. Esto podría deberse a una corrosión localizada en esa zona. Para descartar este efecto, se realizaron dos ensayos de HIC no convencionales. El primero, introduciendo el hidrógeno al material por medio de carga catódica y el segundo igual al convencional pero recubriendo las superficies laterales de la probeta con un polímero (Araldit).

2.4.1. HIC CON CARGA CATÓDICA DE HIDRÓGENO

El ensayo de HIC introduciendo el hidrógeno a las probetas por carga catódica, se realizó sobre 4 probetas del sector G del caño. Se cargaron con hidrógeno estas cuatro probetas, a intervalos de 1, 2, 3 y 4 días, con el objeto de determinar el inicio de la fisuración.

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- 4 Probetas prismáticas de 20X10X7 mm, terminadas con pulido de papel abrasivo # 320
- Solución 1N de H_2SO_4
- Tiempo de carga de hidrógeno : 1, 2, 3 y 4 días respectivamente para cada probeta.
- Densidad de carga: 20 Ma/cm²

Las probetas luego de ensayadas fueron evaluadas en un microscopio óptico a 100X y por ultrasonido, utilizando un palpador de 10 MHz.

2.4.2. HIC CON PROBETAS DE SECCION LATERAL RECUBIERTA

Para este ensayo de HIC, se utilizaron probetas de 100X20X7 mm, del sector G del caño, con las 4 caras laterales recubiertas con un polímero (Araldit), como se ilustra en la Figura 12. Las otras condiciones del ensayo, así como los métodos de evaluación, fueron iguales al ensayo de HIC convencional.

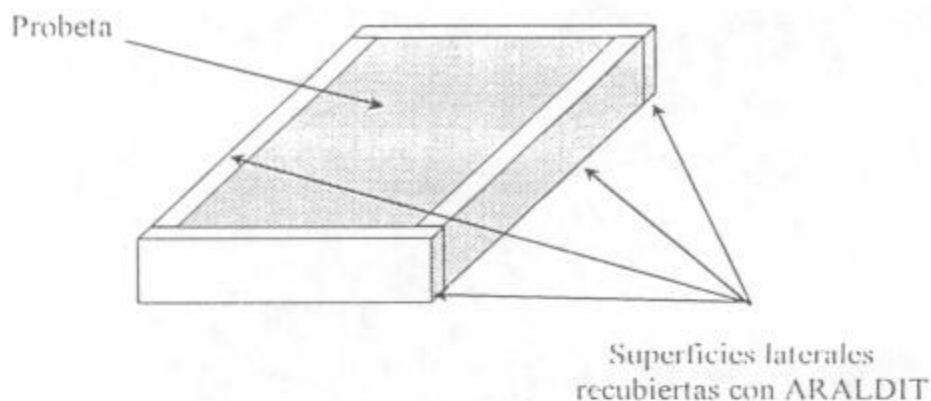


Figura 12. Probeta de HIC con las caras laterales recubiertas

2.5. ENSAYO DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

La fragilización por hidrógeno se evalúa a través de dos ensayos: el de tracción convencional y el de tracción lenta.

2.5.1. TRACCIÓN CONVENCIONAL

El ensayo de fragilización por tracción convencional se realizó en probetas ASTM cilíndricas y transversales, de 2.5 mm de diámetro, ver figura 13, del sector G del caño. Se traccionaron 2 probetas sin hidrógeno y 3 probetas cargadas con hidrógeno. La carga de hidrógeno se realizó por medio de carga catódica durante 48 horas, en una solución 1N de H_2SO_4 . Después de la carga, las probetas se cobrearon para evitar que el hidrógeno se escapara al ambiente, sumergiéndolas en una solución de sulfato de cobre y se llevaron luego a traccionarlas.

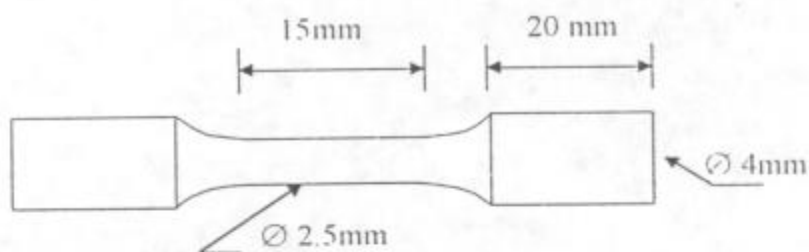


Figura 13. Probeta de tracción utilizada en el ensayo.

Las condiciones del ensayo de tracción fueron las siguientes:

- Máquina de tracción a tornillo Instron de 5000 N de capacidad
- Velocidad de deformación: $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- Temperatura : ambiente

Después que las probetas fueron traccionadas, se midió su diámetro final en un microscopio con platina micrométrica, a 50X, y se calculó el índice de fragilización (F), utilizando la siguiente fórmula

$$F (\%) = \frac{Z_h - Z_o}{Z_o} \times 100$$

Donde

F (%) = Índice de fragilización

Z_h = Estricción de las probetas hidrogenadas

Z_o = Estricción de las probetas sin hidrógeno

Luego se analizó la superficie de fractura y los cortes longitudinales (ver figura 14) de las probetas, con la ayuda del microscopio óptico Olympus BX60M y el microscopio electrónico de barrido.

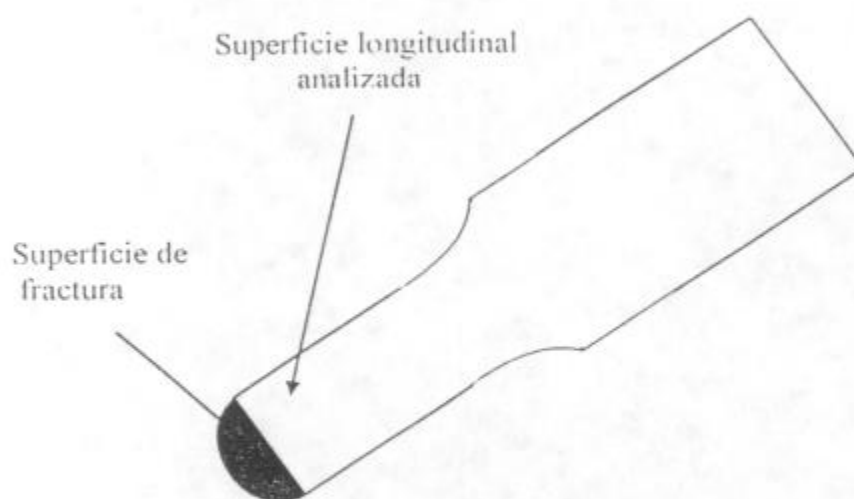


Figura 14. Cortes longitudinales de las probetas de tracción

2.5.2. TRACCIÓN LENTA

El ensayo de tracción lenta se llevo a cabo en probetas ASTM cilíndricas y transversales de 2.5 mm de diámetro, ver figura 15, fabricadas a partir de material del sector G del caño. Se traccionaron probetas sumergidas en solución NACE saturada con H_2S y probetas al aire. Los ensayos se realizaron en una maquina de tracción lenta de tipo peso suspendido que impone la fuerza aplicada sobre la probeta (figura 15). Esta maquina consiste de un brazo de palanca de relación 10:1 que tienen en su extremo corto una barra solidaria a la mordaza de la probeta y en el otro un tanque que se llena con agua. Esta fluye desde un nivel fijo a caudal constante y ajustable por una válvula aguja.

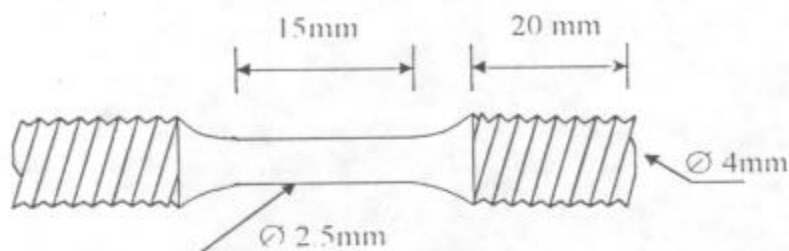


Figura 15. Probetas de tracción lenta

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- Maquina de tracción lenta del tipo peso suspendido (figura 16)
- Velocidad de aplicación de la carga: 8 –10 Kg/min
- Temperatura de ensayo: ambiente

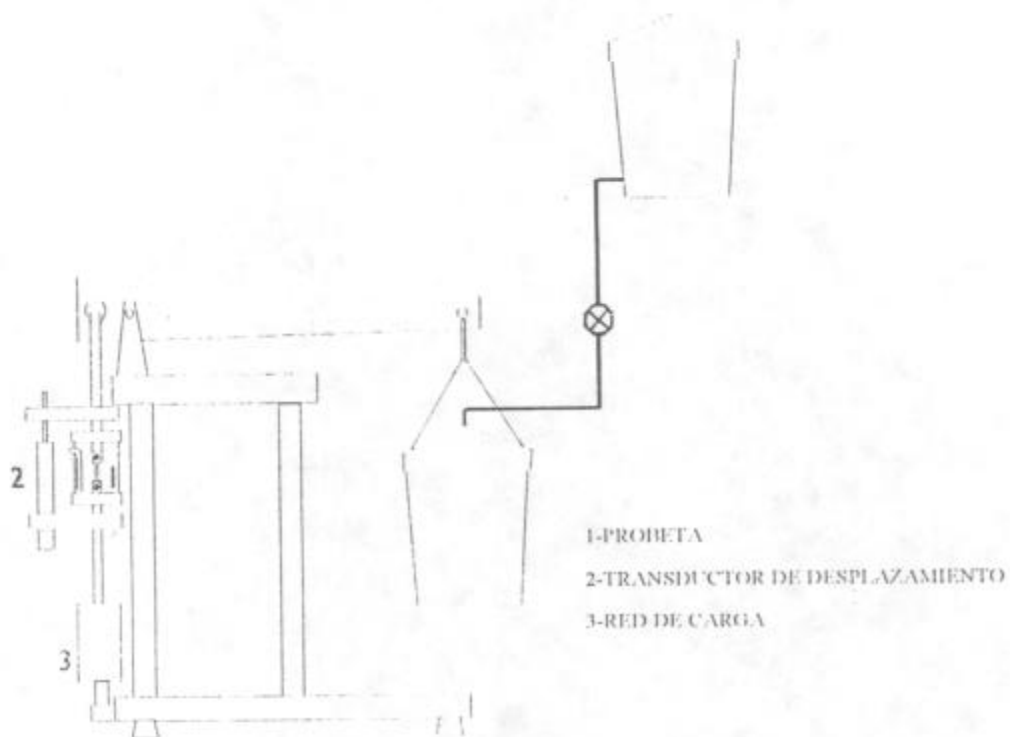


Figura 16. Máquina de tracción lenta

Después que las probetas fueron traccionadas, se analizaron y se obtuvo el índice de fragilización (F) de igual forma como las probetas de tracción convencional.

3. RESULTADOS

3.1. ANÁLISIS METALOGRÁFICO DEL METAL BASE

Las metalografías realizadas en el material base del sector G del caño, en las secciones longitudinales y transversales, mostraron una microestructura de granos muy finos de ferrita y carburos principalmente globulares (ver fotos 1, 2, 3, y 4). La ferrita presenta una mayor proporción, no cuantificada, de granos no equiaxiales que corresponde a lo que se denomina ferrita acicular en este tipo de aceros, y el resto con granos finos equiaxiales de ferrita. El tamaño de grano promedio medido sobre la sección longitudinal del metal base fue de 13,5 ASTM, equivalente a $3,3\text{ }\mu\text{m}$, encontrándose en algunas regiones granos de hasta $2\text{ }\mu\text{m}$, ver foto 5. A lo largo de la zona media del espesor de las muestras se evidencio una línea central de segregación muy fina de $5\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, con una mayor proporción de carburos (Ver fotos 6, 7, 8 y 9) Los resultados de los barridos hechos con la microsonda indican que existe segregación de Mn y P en dicha banda, ver figuras 17, 18, 19 y 20. La presencia de inclusiones del tipo Ti-Nb (C,N) sobre las bandas de segregación, localizadas en el medio del espesor, fue una característica encontrada en este acero (ver foto 10).

En la zona afectada por el calor de la soldadura longitudinal se observo solo ferrita equiaxial (ver foto 11), con mayor presencia de zonas bandeadas, no solo en la línea central espesor, sino también en todo su ancho.

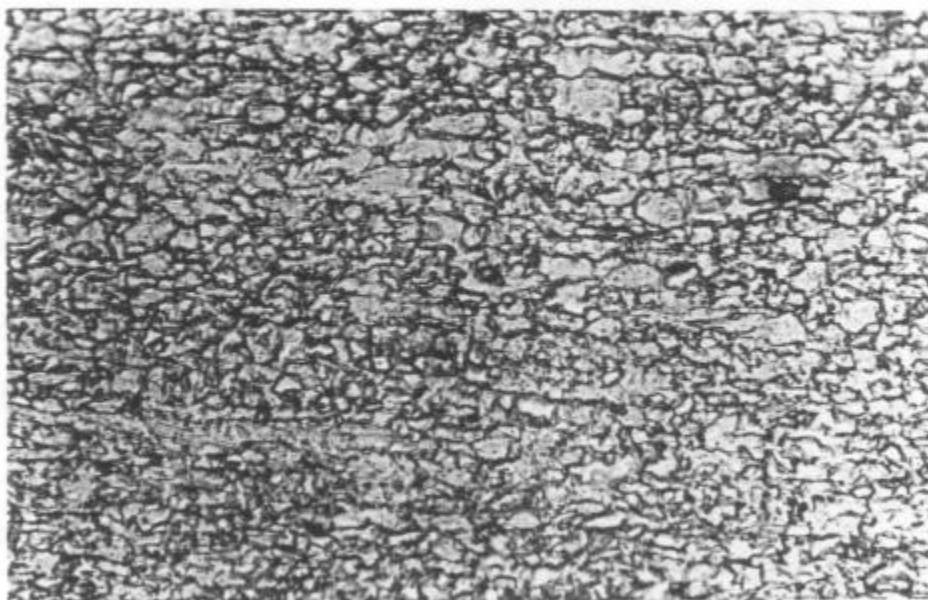


Foto 1. Sección longitudinal del metal base, zona G del caño. Granos aciculares y equiaxiales de ferrita. 1000X.

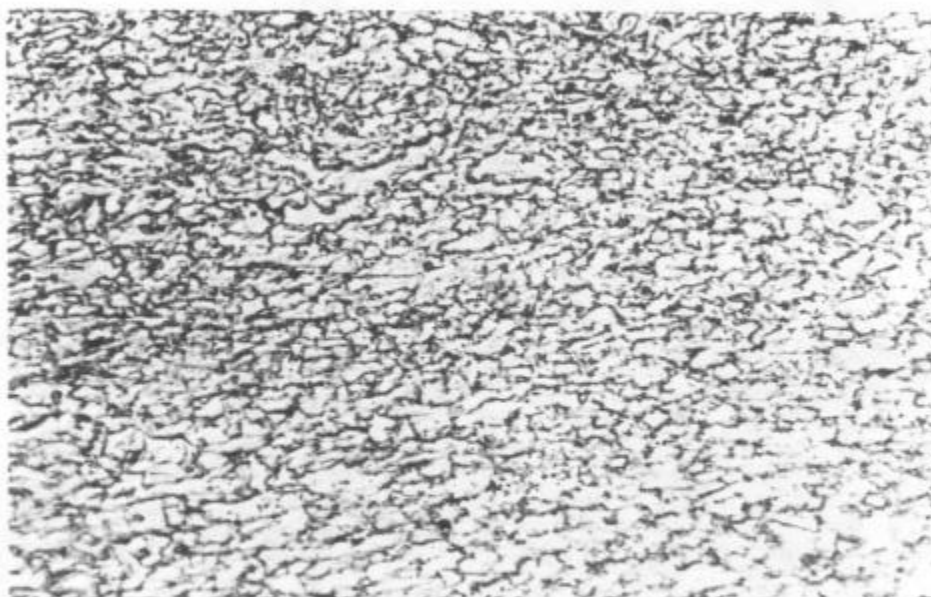


Foto 2. Sección transversal del metal base, zona G del caño. Granos aciculares y equiaxiales de ferrita. 1000X.

Foto 3. SEM. Sección longitudinal del metal base, zona G del caño. Granos aciculares y equiaxiales de ferrita. 1600X.

Foto 4. SEM. Sección longitudinal del metal base, zona G del caño. Granos aciculares y equiaxiales de ferrita. 3200X.



Foto 5. Metal base. Zona G del caño. Granos ferríticos muy chicos. 10000X.

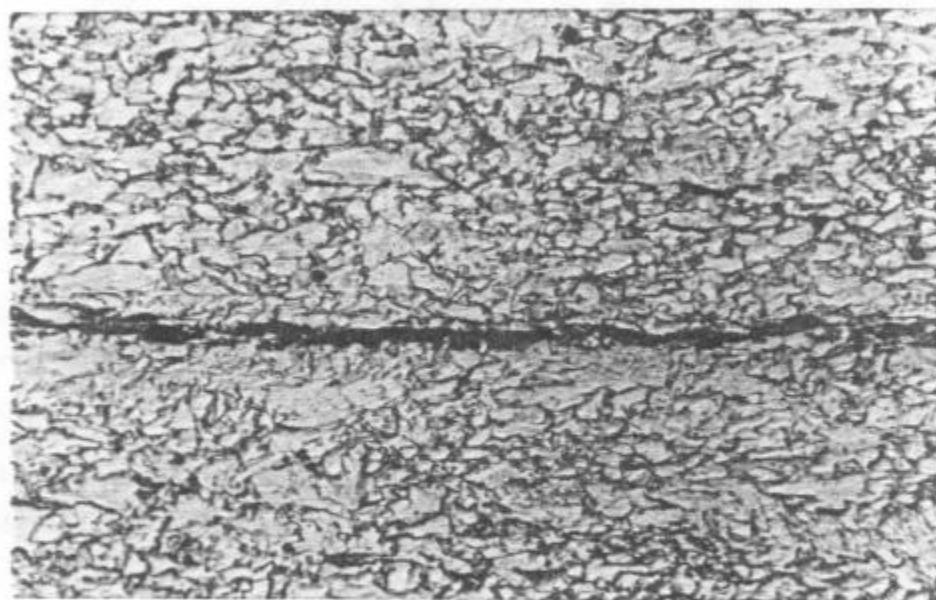


Foto 6. Sector del medio del espesor. Zona G del caño. Línea central bandeada. 1000X.

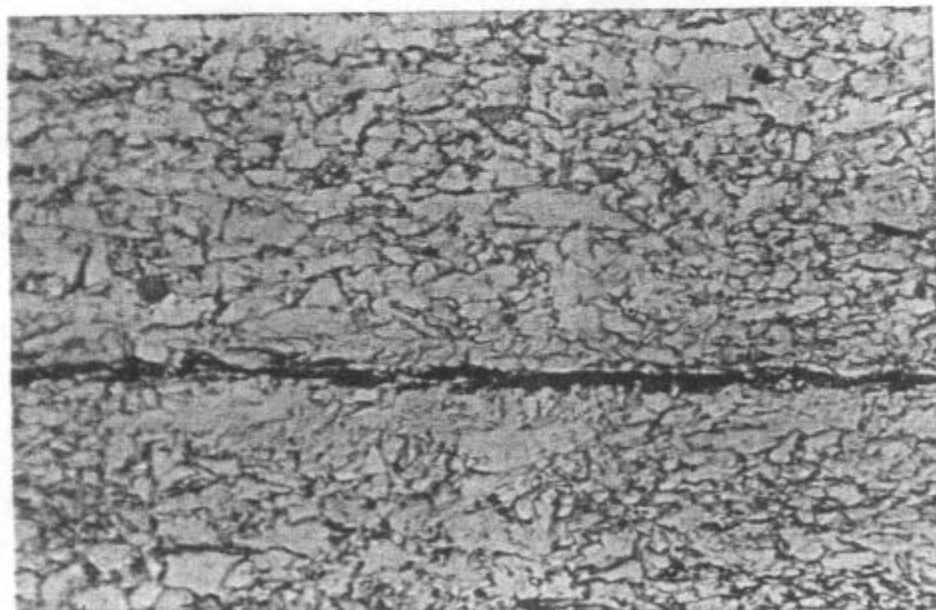


Foto 7. Sector del medio del espesor. Zona G del caño. Línea central bandeada.
1000X.

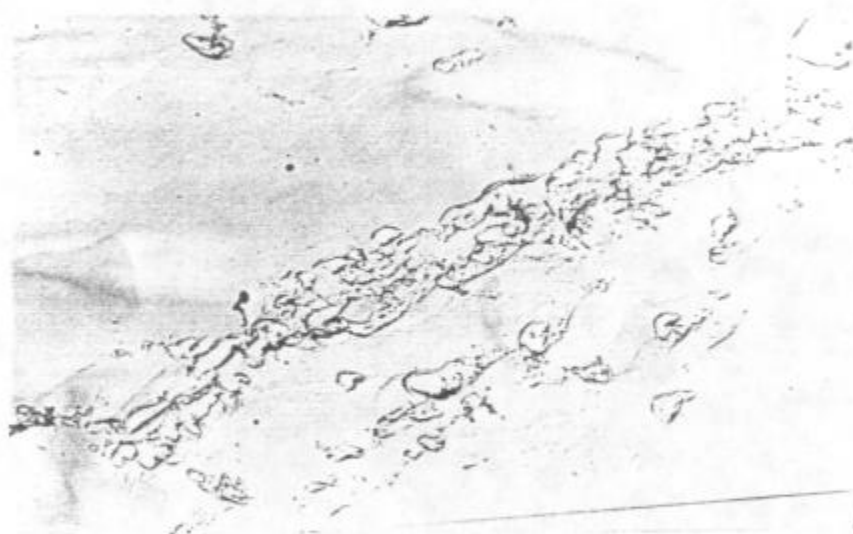


Foto 8. Replica. Banda de segregación. Sector G del caño. 4500X.

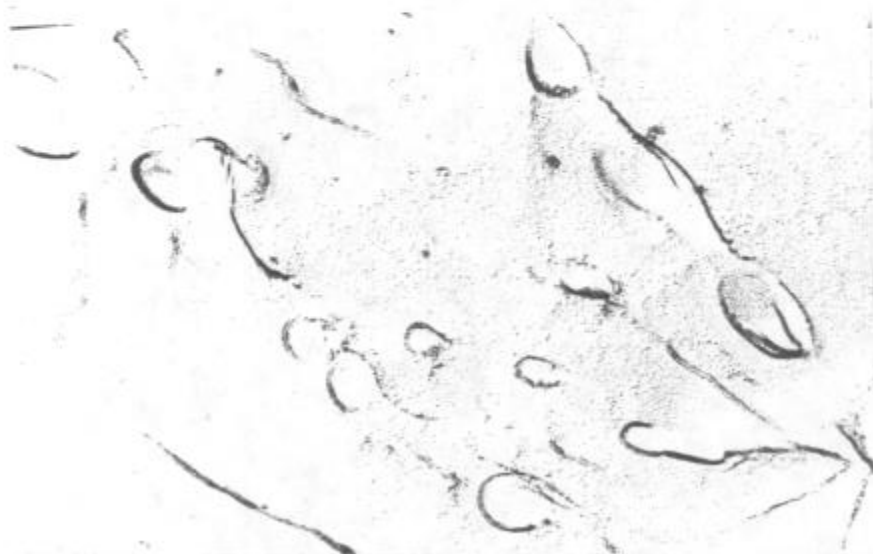


Foto 9. Replica. Banda de segregación con presencia de carburos. Zona G del caño. 18.800X.



Figura 17. Segregación de Mn en la zona central del espesor de la muestra. Zona G del caño.

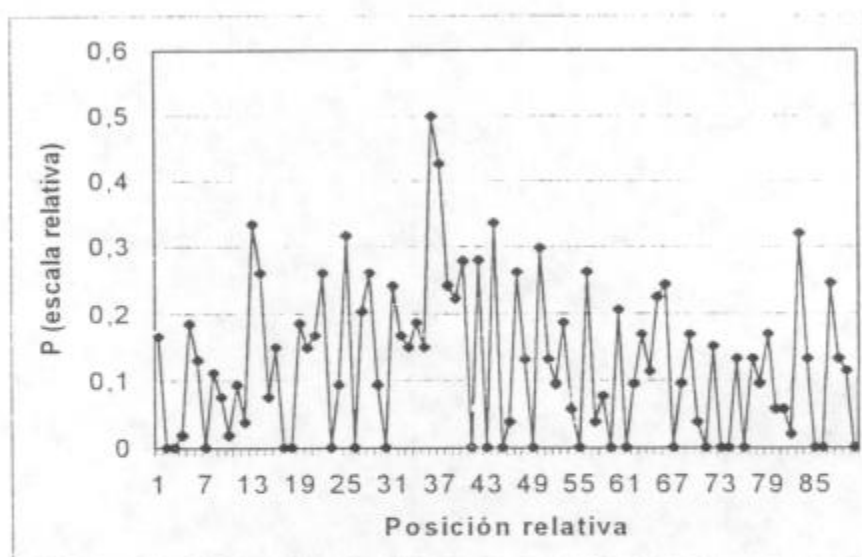


Figura 18. Segregación de P en la zona central del espesor de la muestra. Zona G del caño

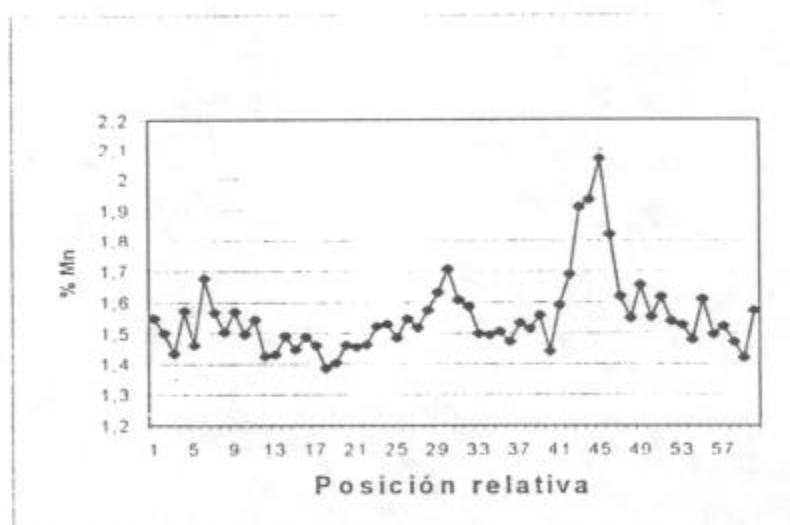


Figura 19. Segregación de Mn en la zona central del espesor de la muestra. Zona A del caño.

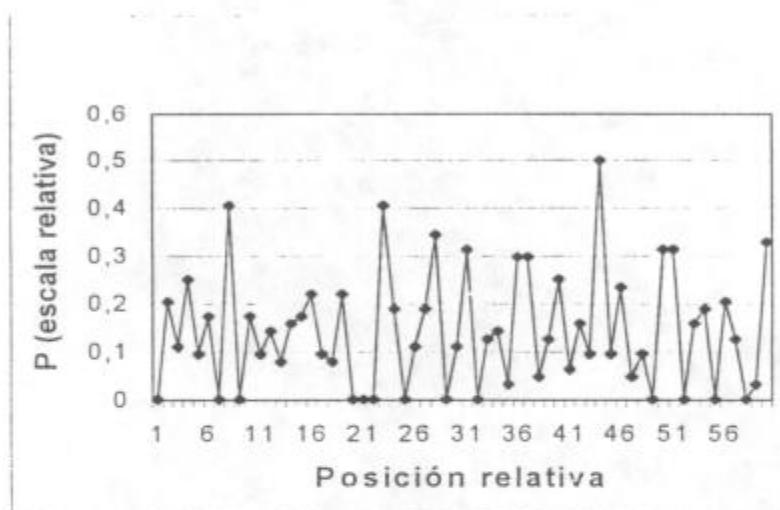


Figura 20. Segregación de P en la zona central del espesor de la muestra. Zona A del caño

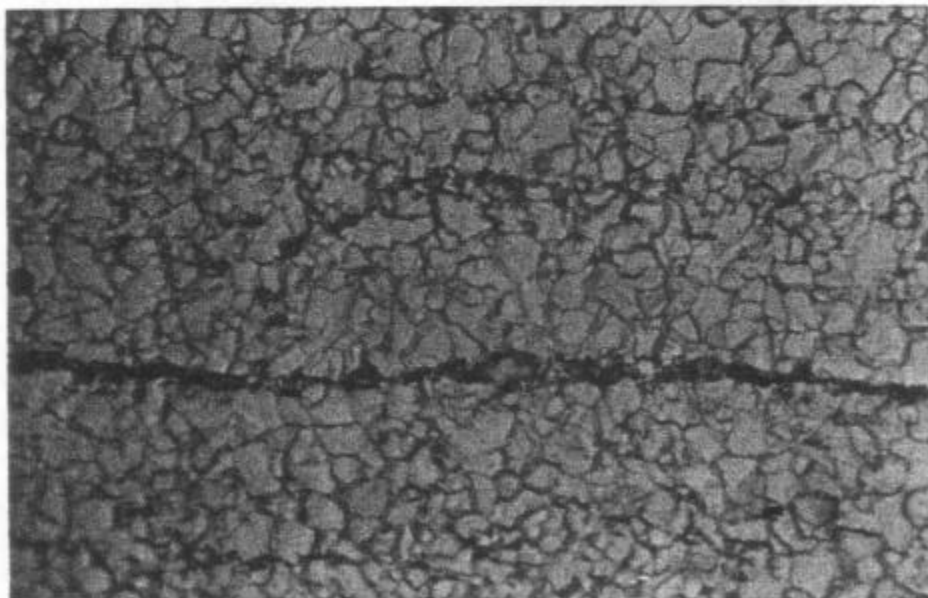


Foto 10. Inclusión de Ti-Nb sobre banda de segregación en el medio del espesor. Zona A del caño. 1000X

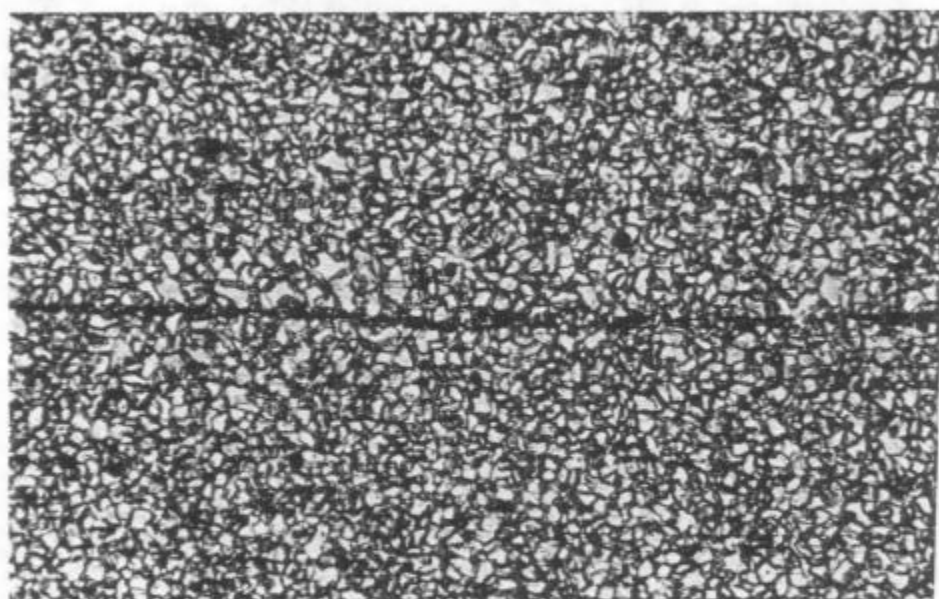


Foto 11. Zona bandeada del sector A del caño. Zona afectada por el calor. Granos ferríticos equiaxiales. 500X

3.2. ANÁLISIS DE INCLUSIONES

La clasificación y cuantificación de las inclusiones se realizó sobre 3 probetas tomadas del sector G y 3 probetas del sector A del caño (Centro y borde respectivamente, de la chapa con la que se fabricó el caño). Para lo cual se trabajó sobre la sección longitudinal.

3.2.1. CLASIFICACIÓN

Las inclusiones que se observaron en el material fueron principalmente de tres clases diferentes: Ti-Nb (C,N), (ver fotos 13,14,15 y 18, y espectros en las figuras 21, 22 y 23), de color amarillo-naranja. Sus tamaños estuvieron alrededor de 8 μm de espesor y su forma rectangular. Las inclusiones de sulfuros modificados (ver fotos 15,16 y 17), débilmente alargados en la dirección de laminación. Su color fue gris claro y de longitud entre 4 y 10 μm . Los óxidos (ver fotos 12 y 13) presentaron forma redondeada y de color negro oscuro. Su tamaño fue muy pequeño, menores de 8 μm .

Una característica importante que se observó fue la distribución de las inclusiones. En las muestras del sector G del caño, los óxidos se presentaron homogéneamente distribuidos por toda la matriz (ver tabla 2), mientras que los Ti-Nb (C,N) y los sulfuros modificados se encontraron preferencialmente en la zona media del espesor de las muestras (ver tabla 3 y 4). En las muestras del sector A del caño se encontró los óxidos distribuidos homogéneamente en toda la matriz (ver tabla 5), y muy poca a ninguna presencia de sulfuros modificados y Ti-Nb (C,N) (ver tablas 6 y 7).

3.2.2. CUANTIFICACIÓN

La cuantificación de las inclusiones se llevo a cabo según la norma ASTM E 45. Se utilizo el método D, para bajo nivel de inclusiones y se clasificaron inclusiones tipo A (sulfuros), tipo D (óxidos) y Ti-Nb (C,N). La cuantificación de las inclusiones de Ti-Nb (C,N) no esta especificada en la norma ASTM E 45, y se les cuantifico de la misma forma como a los óxidos.

El conteo de las inclusiones se realizó en las zonas A y G del caño, diferenciando la región del medio del espesor y el resto de la matriz, debido a la gran variación encontrada en la distribución de inclusiones en dichas regiones.

La zona G presentó un bajo contenido de inclusiones de óxidos, con niveles entre 2 y 3 (ver tabla 2) distribuidos homogéneamente en toda la muestra. Los Ti-Nb (C,N) se encontraron preferencialmente en el medio del espesor de la muestra, 67% de los campos medidos, con un nivel de 1 (ver tabla 3), mientras que en el resto de la matriz aparecieron muy poco (ver tabla 3). Los sulfuros modificados se encontraron solo en el centro del espesor con un nivel entre 0.5 y 1, (ver tabla 4). En el resto de la matriz no se encontraron sulfuros.

El conteo de inclusiones en la zona A del caño mostró bajo nivel de óxidos, entre 2 y 3.5, distribuidos en toda la muestra (ver tabla 5). Los Ti-Nb (C,N) se presentaron muy poco a ninguno, solo el 7 % de los campos medidos, ubicados en la zona media del espesor de la probeta, con un Nivel de 0.5. En el resto de la muestra no se encontraron Ti-Nb(C,N) (ver tabla

- 6). No se encontraron sulfuros en ningún sector de la muestra (ver tabla 7).

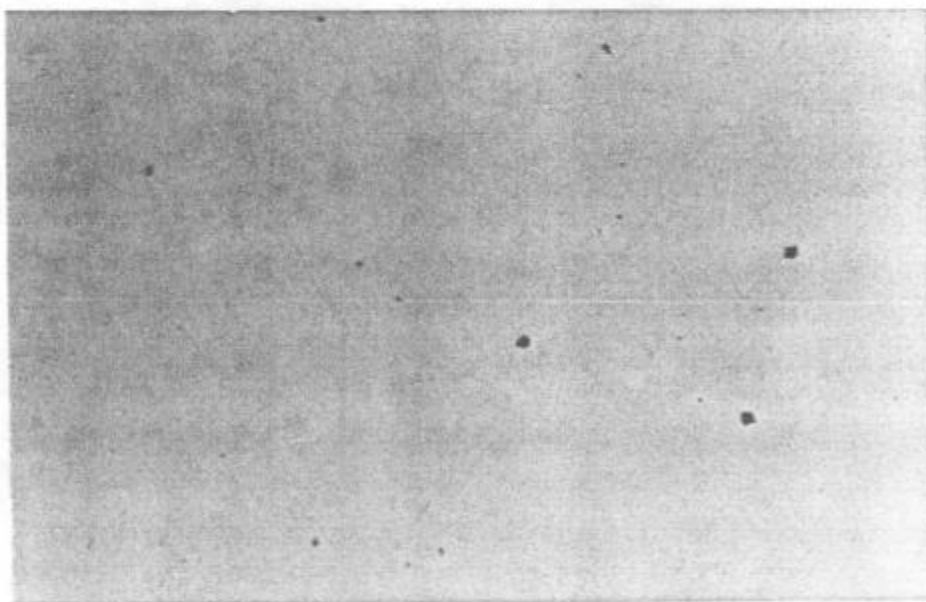


Foto 12. Óxidos globulares de color negro oscuro. 1000X

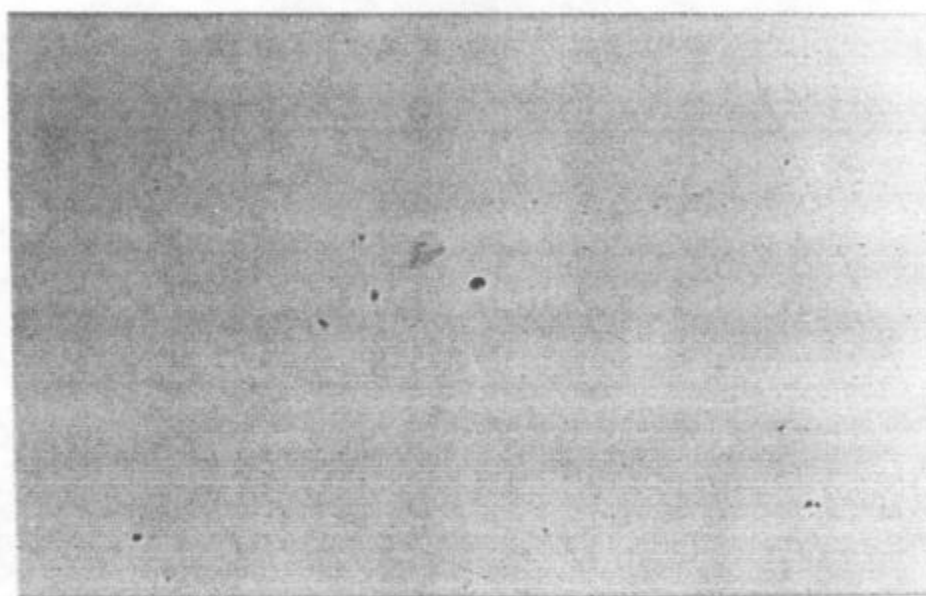


Foto 13. Óxidos (color oscuro), y Ti-Nb (C,N) (color amarillo). 1000X

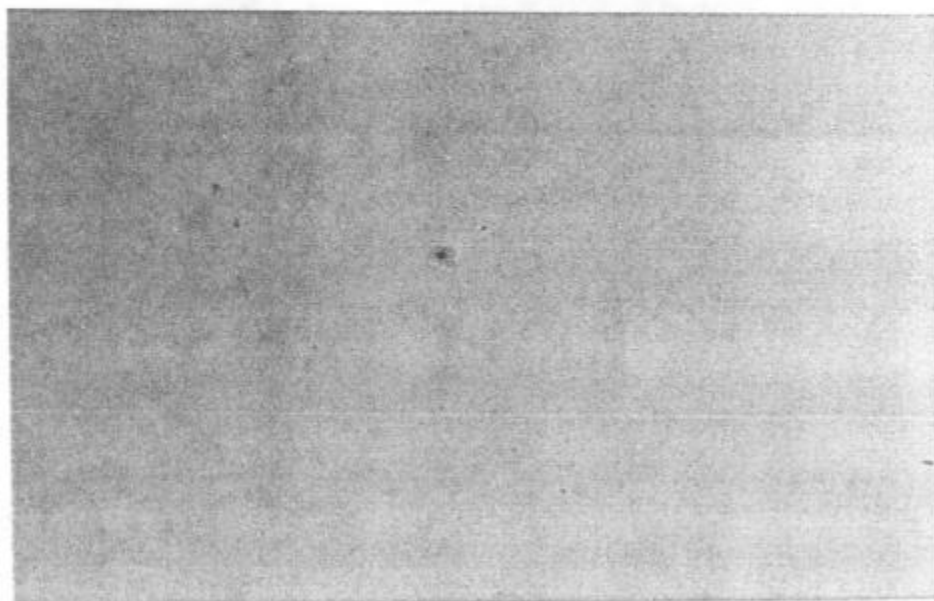


Foto 14. Inclusión mixta de Nitruro de Titanio con un sulfuro en el medio. 1000X

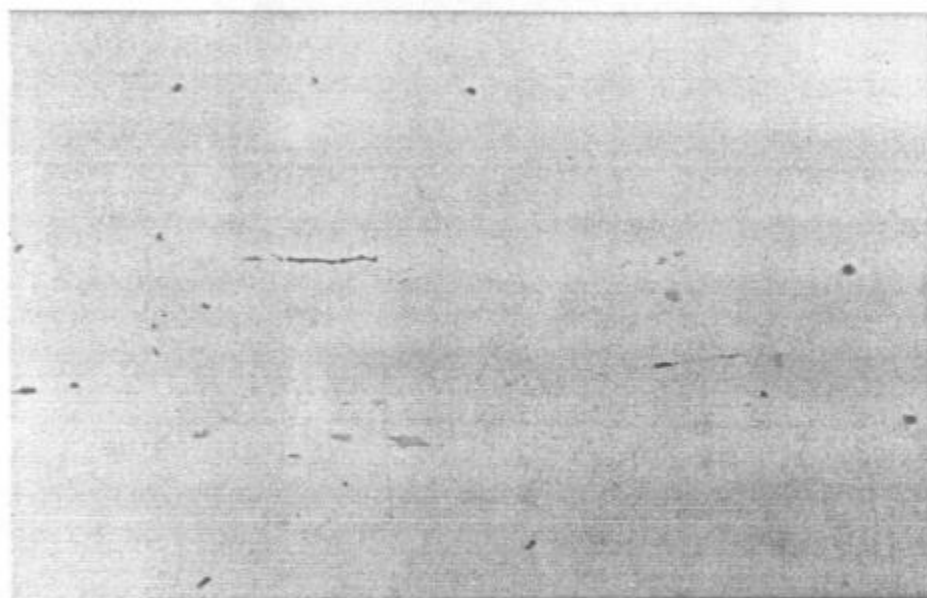


Foto15. Sulfuros alargados (gris), Óxidos globulares (negro), Ti-Nb (C,N) (Amarillo-Naranja). 1000X.

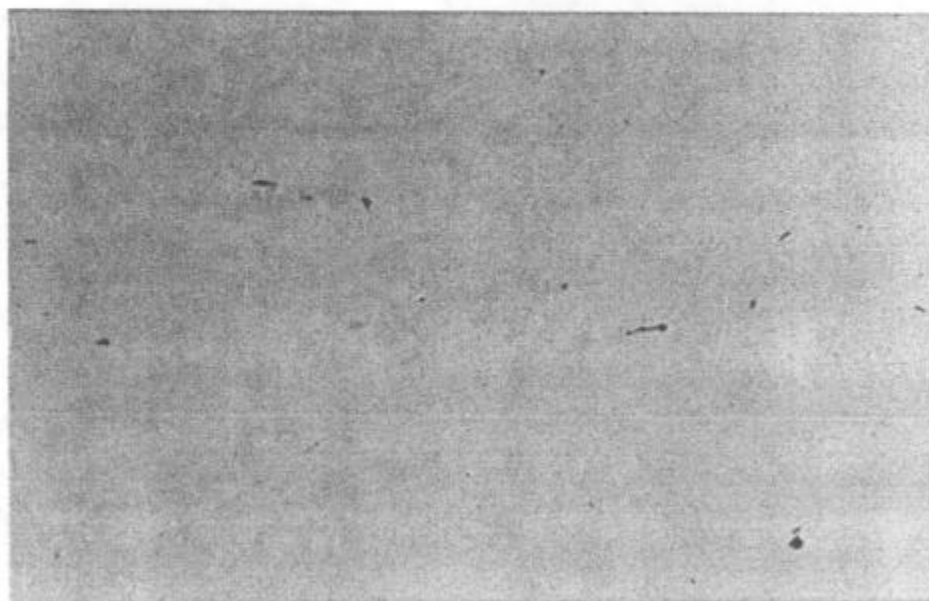


Foto 16. Sulfuros alargados (gris), Óxidos (negros) y Ti-Nb (C,N) (Amarillo-Naranja). 1000X.

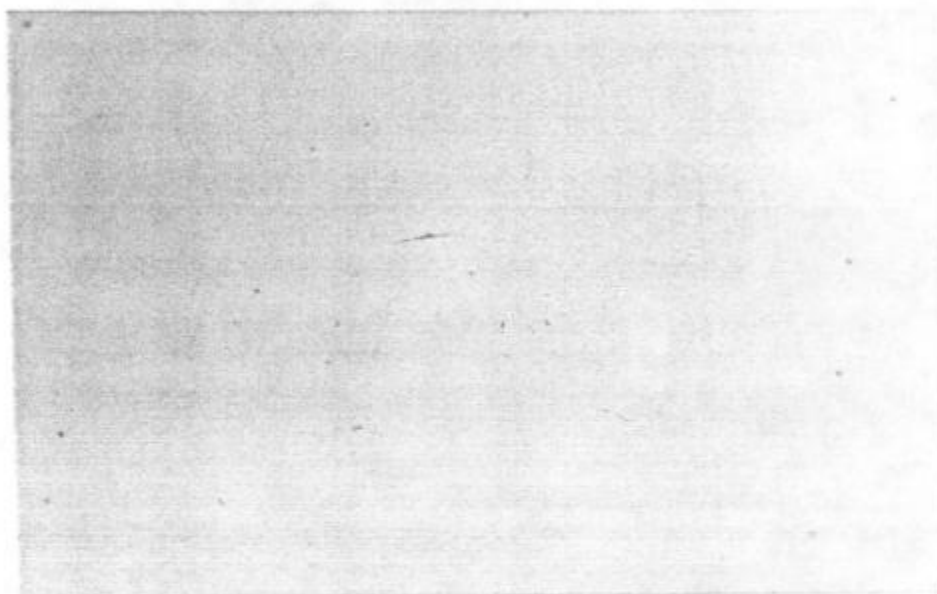


Foto 17. Sulfuro de manganeso alargado. 1000X.

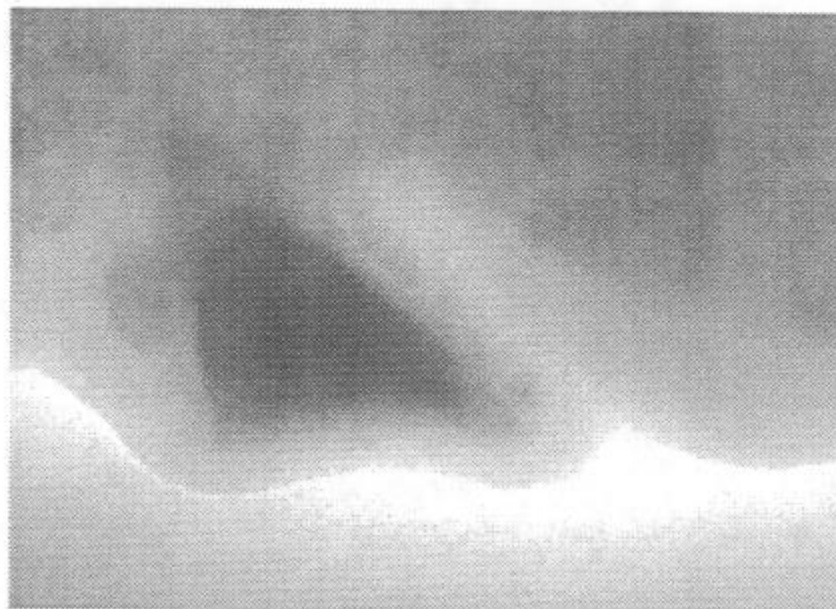


Foto 18. Inclusión de Ti-Nb (C,N).16000X.

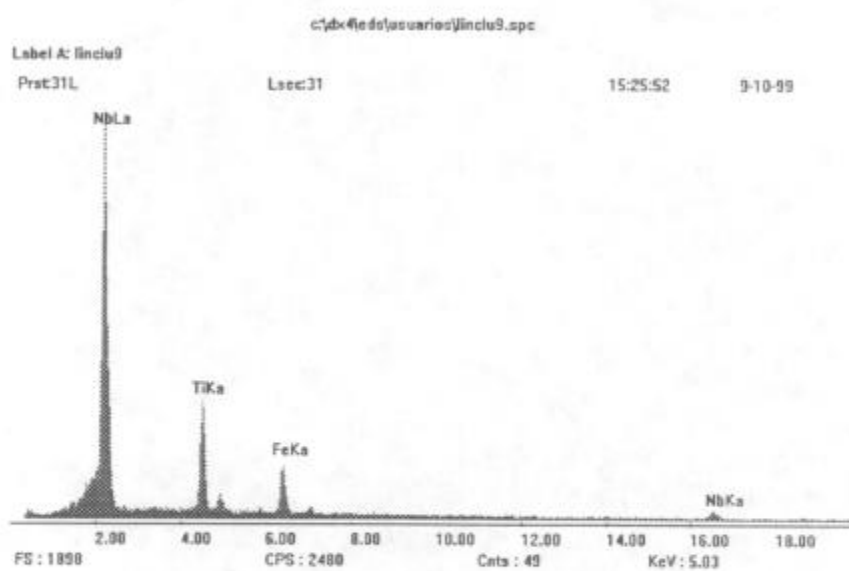


Figura 21. Espectro de la inclusión Ti-Nb (C,N), de la Foto 18.

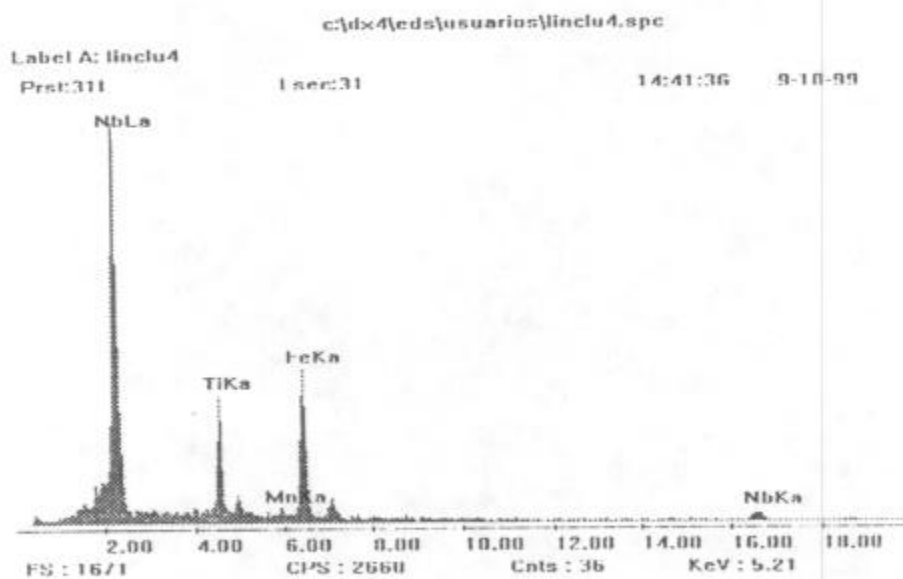


Figura 22. Espectro de la inclusión Ti-Nb (C,N).

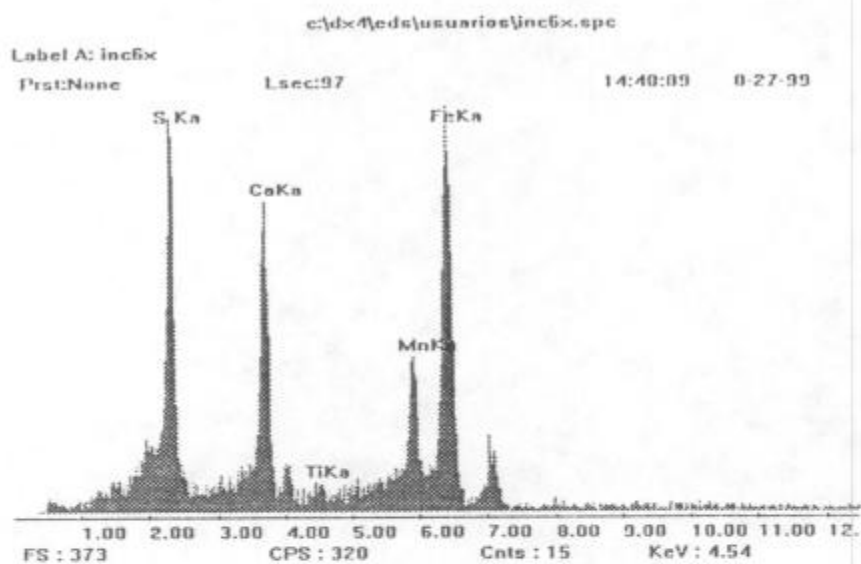


Figura 23. Espectro de la inclusión de sulfuro

CONTEO DE INCLUSIONES

MUESTRA G
(centro de la chapa original)

Óxidos tipo (D), serie fina 2-8 micrones

Nivel	Numero de Campos			Promedio de Campos	Porcentaje de campos
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3		
2	5	3	3	3,7	24,5 %
2.5	7	7	9	3,7	51 %
3	3	5	3	3,7	24,5 %

Tabla 2. Conteo de inclusiones. Óxidos. Zona G

Nitruros de Titanio, serie fina 2-8 micrones

Nivel	Numero de Campos						Promedio de Campos		Porcentaje de campos	
	Probeta 1		Probeta 2		Probeta 3					
	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie
0.5 <	1	8	1	10	0	9	0,7	9	7	90
0.5	2	2	1	0	4	1	2,3	1	23	10
1	7	0	8	0	5	0	6,7	0	67	0
1.5	0	0	0	0	1	0	0,3	0	3	0

Tabla 3. Conteo de inclusiones. Nitruros de titanio. Zona G

Sulfuros tipo (A), serie fina 2-8 micrones

Nivel	Numero de Campos						Promedio de Campos		Porcentaje de campos	
	Probeta 1		Probeta 2		Probeta 3					
	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie
0.5 <	2	10	1	10	2	10	1,7	10	17	100
0.5	7	0	7	0	6	0	6,7	0	67	0
1	1	0	2	0	2	0	1,7	0	17	0
1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 4. Conteo de Inclusiones. Sulfuros

MUESTRA A

Óxidos tipo (A), serie fina 2-8 micrones

Nivel	Numero de Campos			Promedio de Campos	Porcentaje de campos
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3		
2	1	0	0	0,3	2
2.5	4	0	3	2,3	15,3
3	10	14	11	11,7	78
3.5	0	1	1	0,7	4,7

Tabla 5. Conteo de inclusiones. Óxidos. Zona A

Nitruros de Titanio, serie fina 2-8 micrones

Nivel	Numero de Campos						Promedio de Campos		Porcentaje De campos	
	Probeta 1		Probeta 2		Probeta 3					
	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie
0.5 <	9	10	10	10	9	10	9,3	10	93	100
0.5	1	0	0	0	1	0	0,7	0	7	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 6. Conteo de inclusiones. Nitruros de titanio. Zona A

Sulfuros tipo (A), serie fina 2-8 micrones

Nivel	Numero de Campos						Promedio de Campos		Porcentaje de campos	
	Probeta 1		Probeta 2		Probeta 3					
	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie	Medio	Superficie
0.5 <	10	10	10	10	10	10	10	10	100	100
0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 7. Conteo de Inclusiones. Sulfuros. Zona A

3.3. ANÁLISIS QUÍMICO

La composición química del acero microaleado al Nb-Ti estudiado, se puede ver en la tabla 8. Las características químicas principales de este acero son, su muy bajo contenido de carbono 0,06 % y extrabajo azufre 0,001 %, además de la presencia de los microaleantes: Ti y Nb.

Composición Química (% en peso)												
C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Ti	Nb
0,06	1,44	0,013	0,001	0,27	0,033	0,03	0,01	0,005	0,03	0,02	0,025	0,04

Tabla 8. Composición química promedio del metal base.

3.4. ENSAYO DE HIC

Los resultados del ensayo de HIC se muestran en la tabla 9, donde se puede apreciar que el material sufrió una fuerte fisuración en los sectores J y G del caño, alrededor de 65 % de CLR. Se obtuvo una menor fisuración en el sector D, 13% de CLR, y ninguna fisuración en el sector A del caño. No se presentaron ampollas superficiales en ninguna de las probetas ensayadas. Las fisuras encontradas en todos los casos estaban sobre la línea de segregación de las probetas (ver fotos 19 y 20), ubicadas en la mitad del espesor. Estas fisuras se presentaron en forma trasgranular e intergranular (ver fotos 21 y 22) Las partes más abiertas de las fisuras se encontraron en los extremos laterales de las probetas, con evidencia de

corrosión superficial en esos puntos, ya que se encontró productos de corrosión (FeS) en los extremos de las fisuras a diferencia de la parte central de las mismas, (ver fotos 23 y 24 y figuras 24 y 25), con lo cual la propagación de las fisuras fue de los extremos de las probetas hacia el centro. Durante el ensayo se observó un intenso burbujeo en el medio del espesor de las probetas. En algunos casos se encontraron los inicios de fisuras asociados a partículas de Ti-Nb (C,N), de tamaños alrededor de 8 μm . Dichas inclusiones se encontraron también en el camino de las fisuras. (ver fotos 25, 26, 27 y 28, y figuras 26 y 27). La forma de las fisuras fue esencialmente lineal con presencia de pequeños escalones (ver fotos 29 y 30)

SECTOR	TAU (1+2)	TAU (2)	CLR	CTR
A	0	0	0	0
D	28	7	13	1
J	64	57	68	5
G1	71	71	59	11
G2	67	67	47	8
G3	53	50	42	5

Tabla 9. Resultados del ensayo de HIC: CLR, CTR, TAU (1) y TAU (1+2)

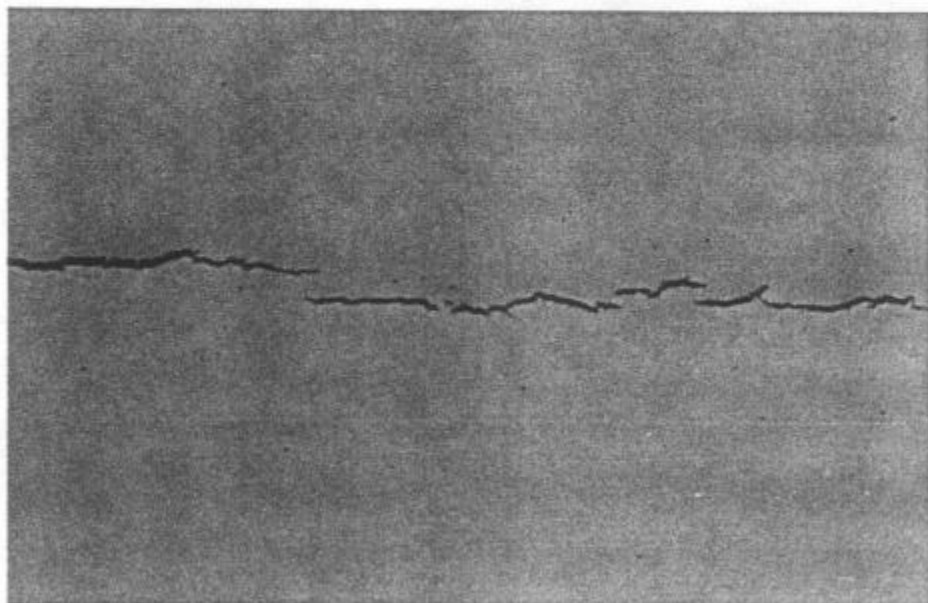


Foto 19. Fisuras ubicadas sobre la línea de segregación. Zona G del caño. 500X

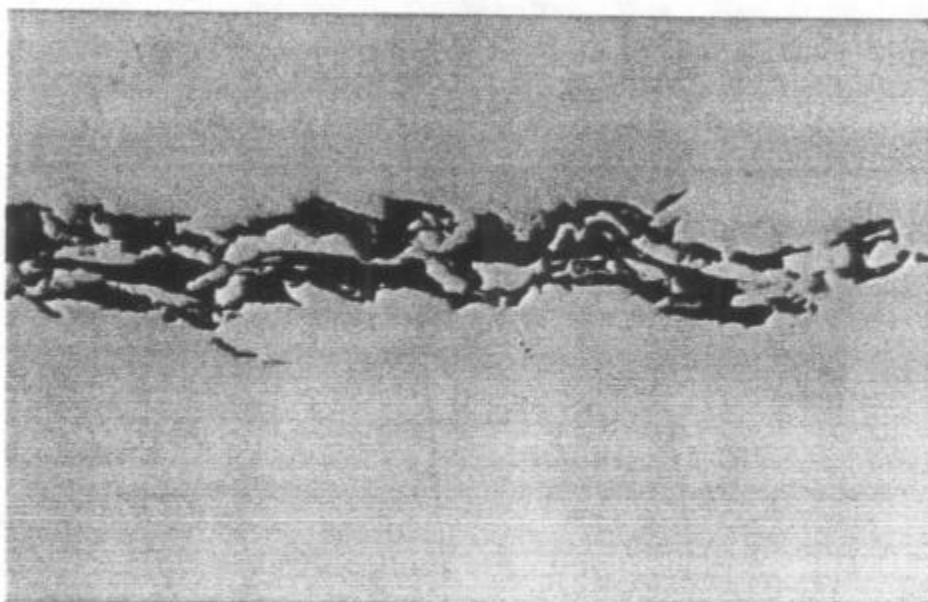


Foto 20. Fisuras ubicadas sobre la línea de segregación. Zona G del caño. 1000X

Foto 21. Fisura intergranular. Zona G del caño. 1600X.

Foto 22. Fisuras intergranular y trasgranular. Zona G del caño. 3200X.

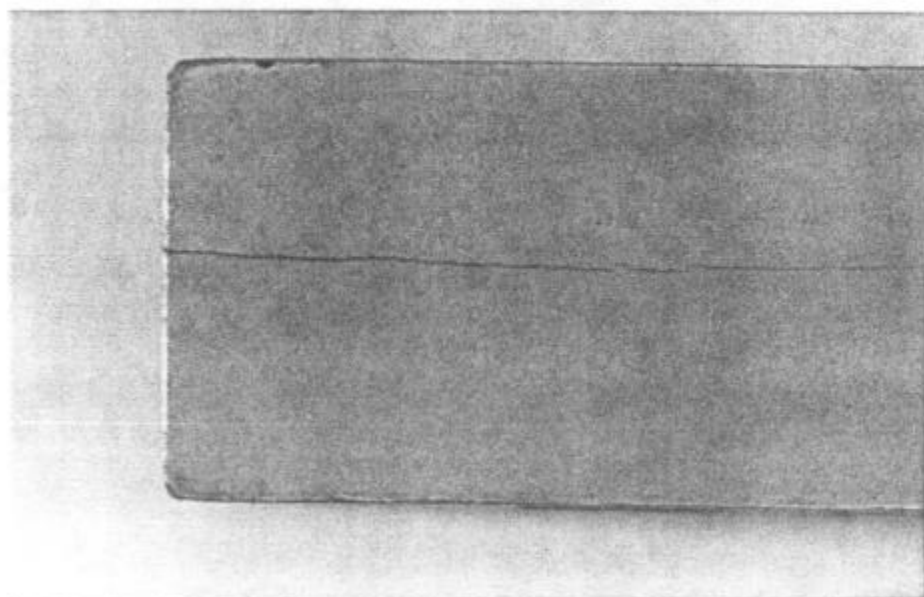


Foto 23. Extremo de fisura en la cara lateral de la probeta. Parte más abierta de la fisura. Zona G del caño. 7X.

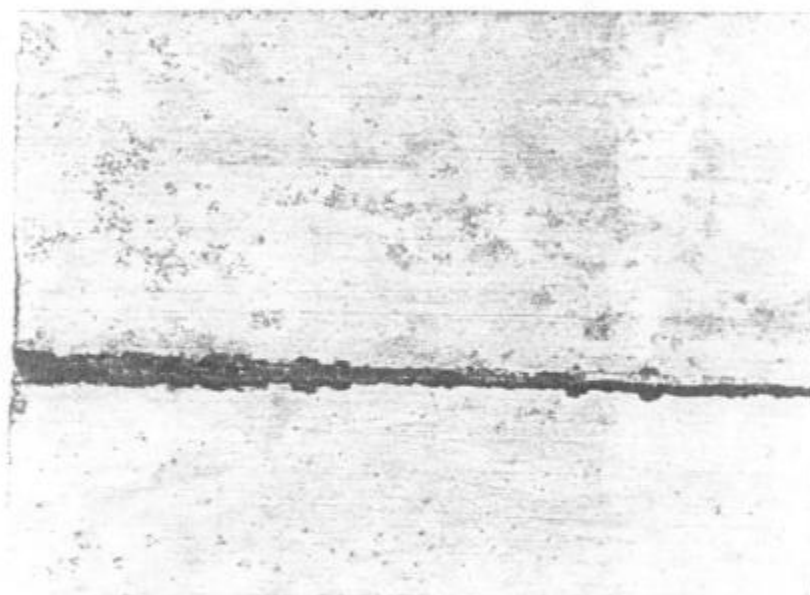


Foto 24. Extremo de fisura en la cara lateral de la probeta. Parte más abierta de la fisura. Zona G del caño. 14X.

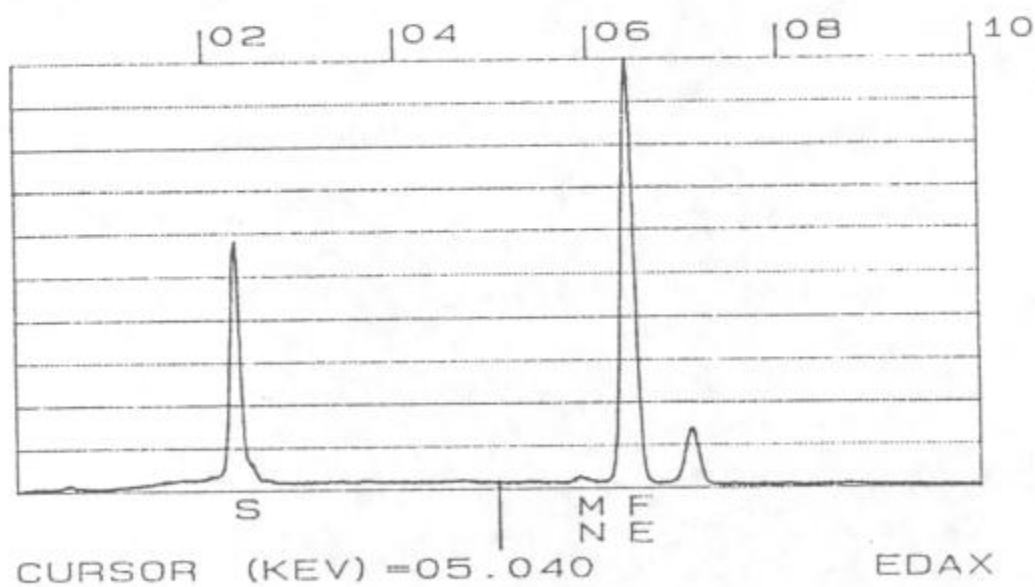


Figura 24. Espectro del producto de corrosión (FeS), encontrado en el extremo de la fisura. Zona G del caño.

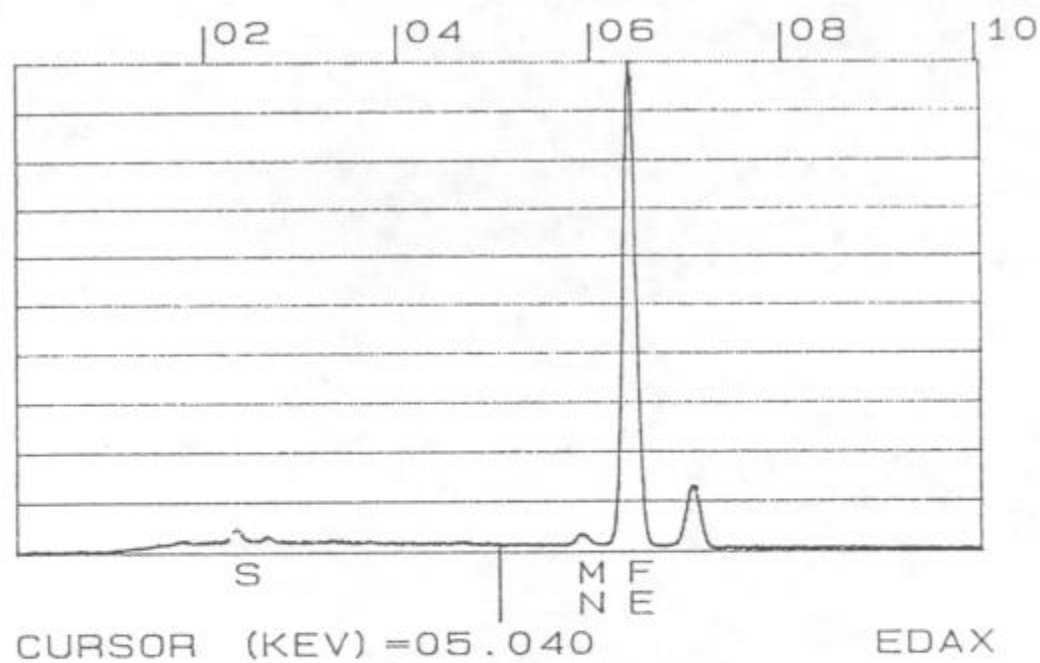


Figura 25. Espectro en la mitad de la fisura. No hay presencia de producto de corrosión por H_2S . Zona G del caño.

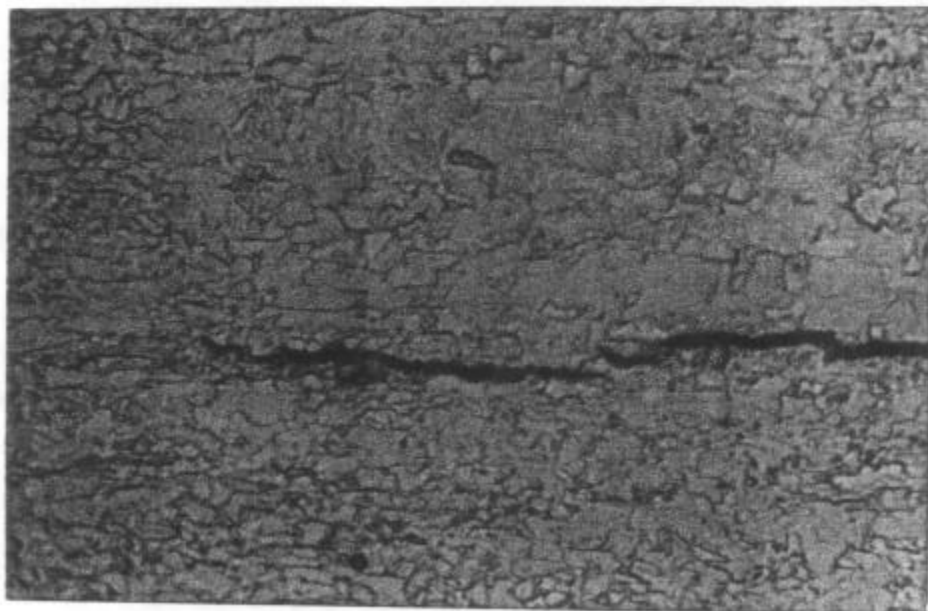


Foto 25. Inclusión de Ti-Nb (C,N), asociada a la fisura por HIC. Zona G del caño.
1000X.

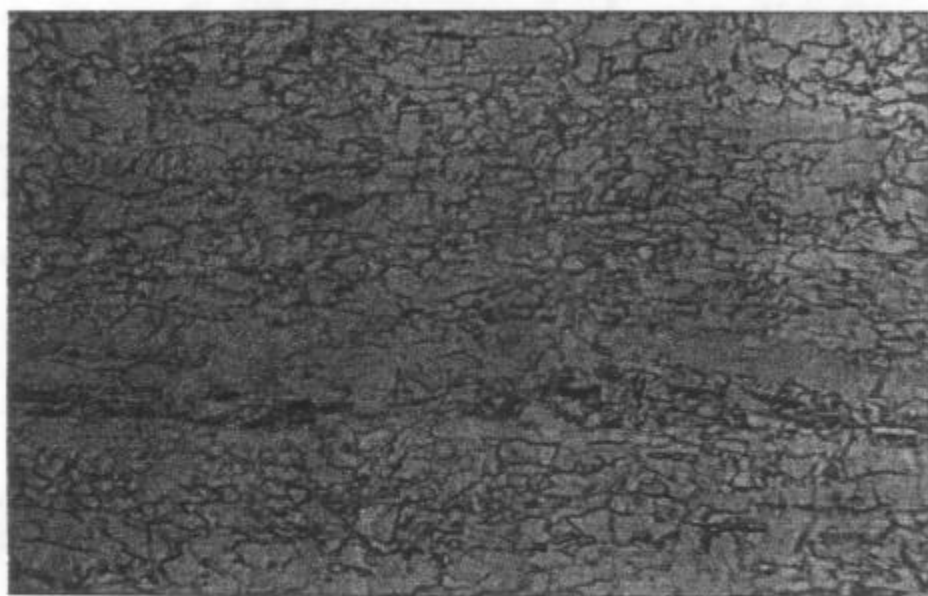


Foto 26. Inclusión de Ti-Nb (C,N), asociada a la fisura por HIC. Zona G del caño.
1000X.

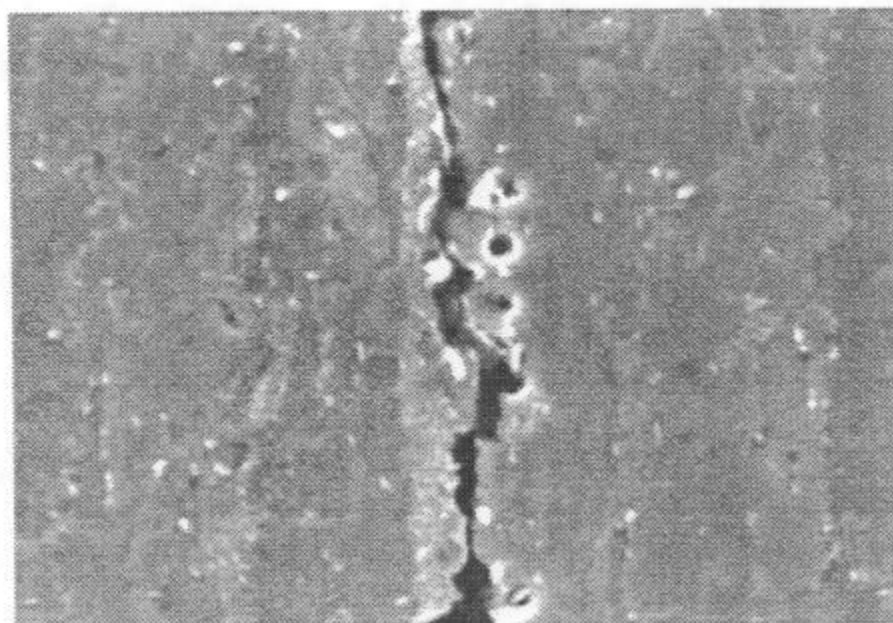


Foto 27. Inclusiones de Ti-Nb (C,N), asociadas a la fisura por HIC. Zona G del caño. 1600X.

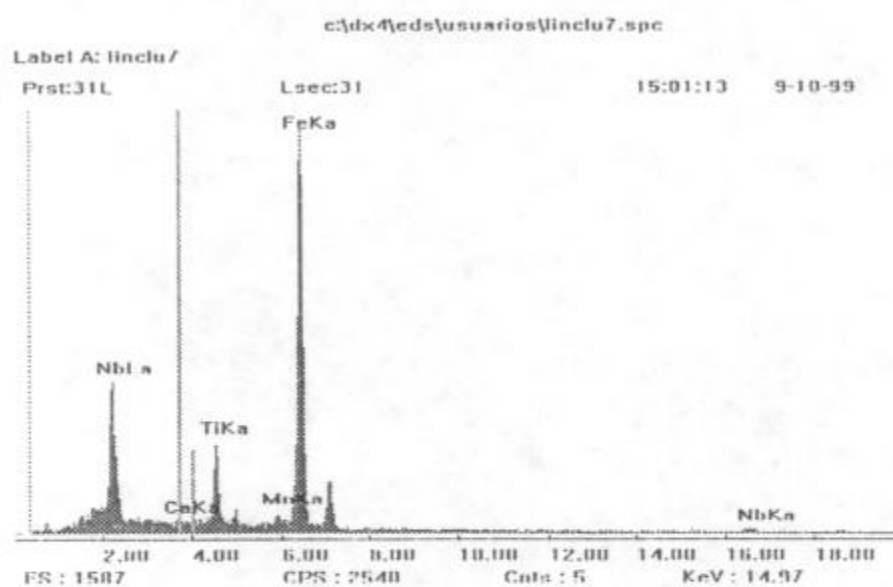


Figura 26. Espectro de una inclusión de Ti-Nb (C,N), foto 27, asociada a la fisura por HIC. Zona G del caño.

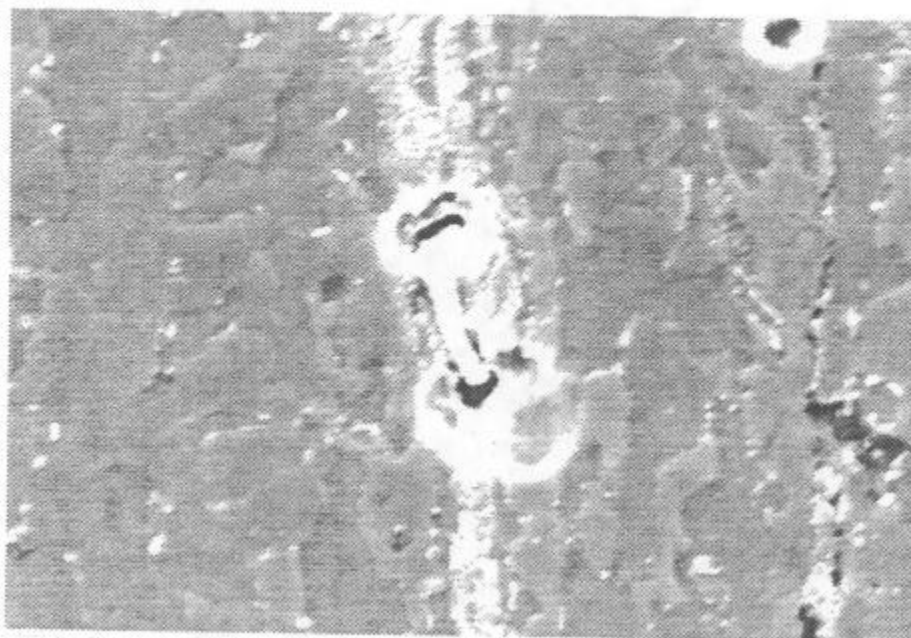


Foto 28. Inclusión de Ti-Nb (C,N), asociada a la fisura por HIC. Zona G del caño. 3200X.

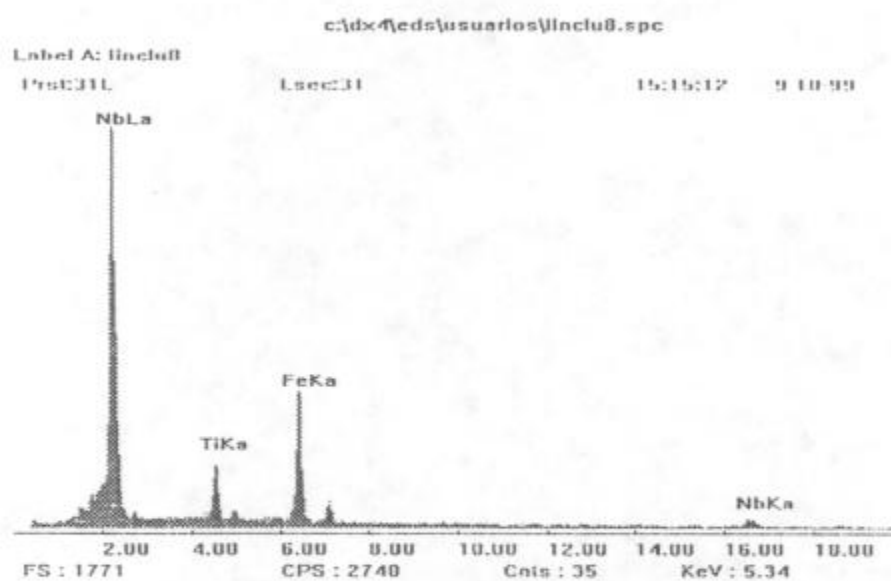


Figura 27. Espectro de la inclusión de Ti-Nb (C,N), foto 28, asociada a la fisura por HIC. Zona G del caño.

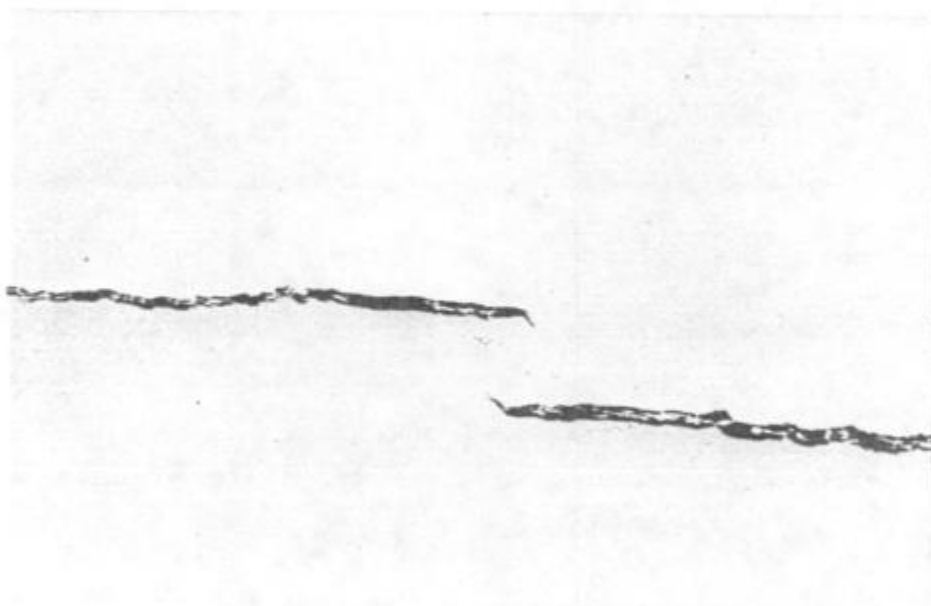


Foto 29. Fisuras ubicadas sobre la línea de segregación, en forma de escalones.
Zona G del caño. 500X

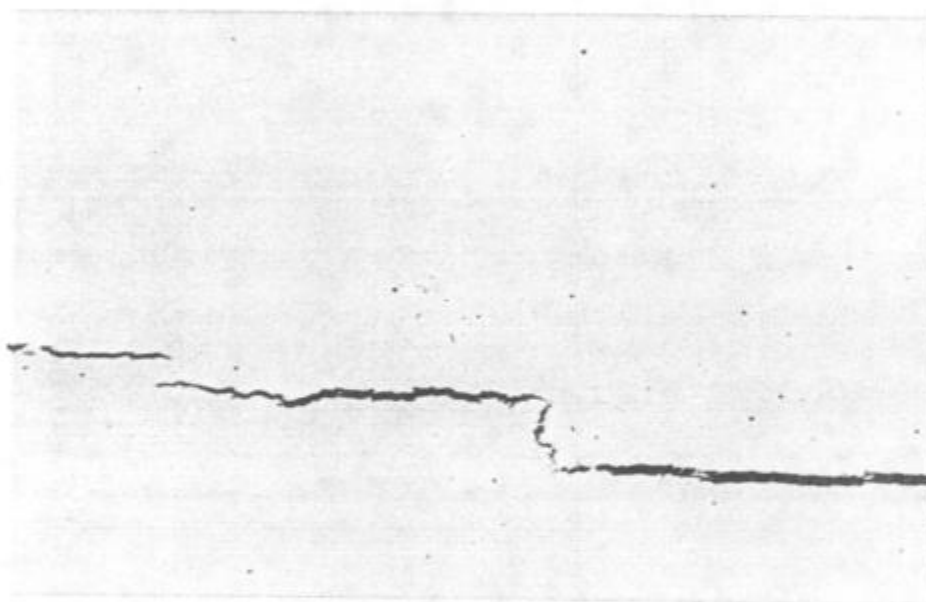


Foto 30. Fisuras ubicadas sobre la línea de segregación, en forma de escalones.
Zona G del caño. 500X

3.5. ENSAYOS DE HIC NO CONVENCIONALES

3.5.1. ENSAYO DE HIC CON CARGA CATÓDICA DE HIDRÓGENO

El ensayo de HIC con carga catódica de hidrógeno no produjo ninguna fisuración sobre las cuatro probetas del sector G ensayadas. Ninguno de los dos métodos de evaluación, ultrasónico y metalográfico, detectaron fisuras.

3.5.2. ENSAYO DE HIC CON LAS PROBETAS DE CARAS LATERALES RECUBIERTAS

Este ensayo no produjo fisuras sobre las probetas ensayadas. Ninguno de los dos métodos de evaluación, ultrasónico y metalográfico, detectaron fisuras.

3.6. ENSAYO DE FRAGILIZACIÓN

3.6.1. TRACCIÓN CONVENCIONAL

Los resultados del ensayo de tracción se pueden apreciar en la tabla 10

	Probeta	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	ϵ	Z (%)	Z (%) Promedio	FU (%)
Al aire	1	679	755	0,18	77,5	77,5	17.8
	2	647	751	0,15	77,5		
Con H	3	673	744	0,19	63,7	77,5	
	4	677	756	0,15	67,8	65,8	
	5	589	751	0,13	66.0		

Tabla 10. Resultados del ensayo de fragilización. Tracción convencional.

Como se ve en la figura 28, este acero no presenta pico de fluencia en ninguno de los casos. La probeta cargada con hidrogeno pierde alargamiento, sin que se altere la resistencia mecánica.

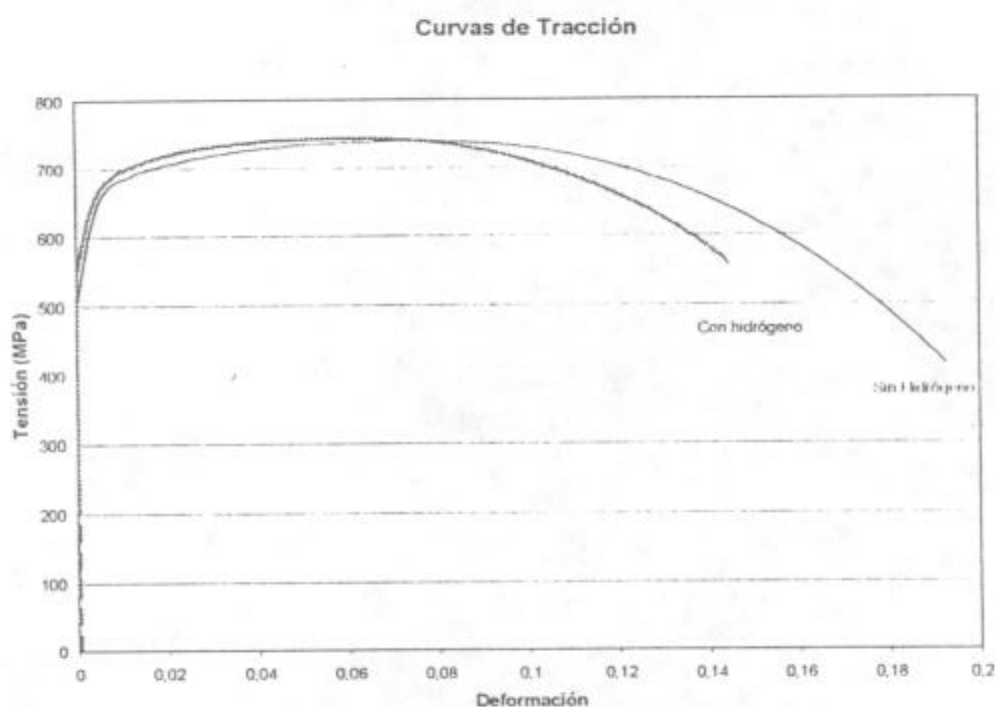


Figura 28. Curva de tracción de ensayo de fragilización. Tracción convencional.

El índice de fragilización que se obtuvo fue de 17.8 % (ver tabla 9).

La superficie de fractura de las probetas traccionadas al aire fue de características dúctil en toda su área, con presencia de hoyuelos asociadas a inclusiones de sulfuros (ver fotos 31 y 32). Estas probetas traccionadas al aire presentaron una característica particular, que no apareció en las probetas traccionadas cargadas con hidrógeno. Esta fue la presencia de

fisuras paralelas al plano de laminación, que atraviesan toda la superficie de fractura (ver fotos 33, 34, 35 y 36). Los cortes longitudinales en las probetas de tracción permitió observar que estas fisuras estaban contenidas en la zona de estricción, y su profundidad esta entre 2 y 3 mm (ver fotos 37 y 38). Dichas fisuras se presentaron en forma lineal y en algunas partes en escalones (ver fotos 39 y 40). Se observó anisotropía en la zona de estricción, tanto para las probetas traccionadas al aire como las traccionadas cargadas con hidrógeno.

Las probetas traccionadas cargadas con hidrógeno, presentaron una superficie de fractura mayoritariamente, (ver fotos 41 y 42), con algunas zonas de clivaje de forma circular (ver fotos 43 y 44). Dichas zonas de clivaje estuvieron asociadas a inclusiones de sulfuros y Ti-Nb (C,N) (ver fotos 45 y 46). Las inclusiones que se observaron con mayor frecuencia sobre la superficie de fractura, tanto en las probetas cargadas con hidrógeno como las sin carga de hidrógeno, fueron sulfuros (ver fotos 47 y 48, y figuras 29 y 30).

En la zona del cuello de la probeta, cercana a la fractura, donde esta la mayor deformación plástica, se puede observar la presencia de cavidades características de fractura dúctil. (ver fotos 49 y 50 para las probetas sin carga de hidrógeno, 51 y 52 para las probetas cargadas con hidrógeno). Las probetas traccionadas cargadas con hidrógeno, no presentaron fisuras apreciables por delaminación (ver fotos 53 y 54),

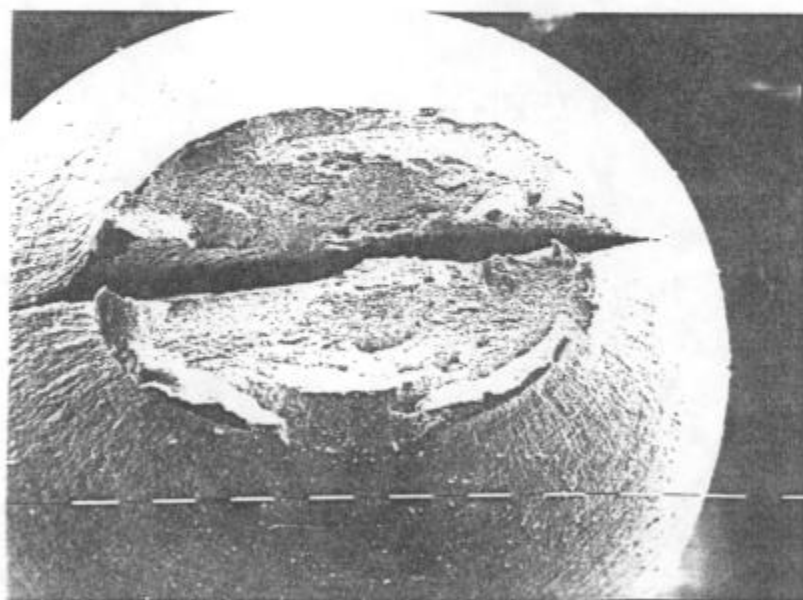


Foto 31. Superficie de fractura de probeta traccionada sin carga de hidrógeno. Fractura dúctil. Presencia de delaminación. 60X.

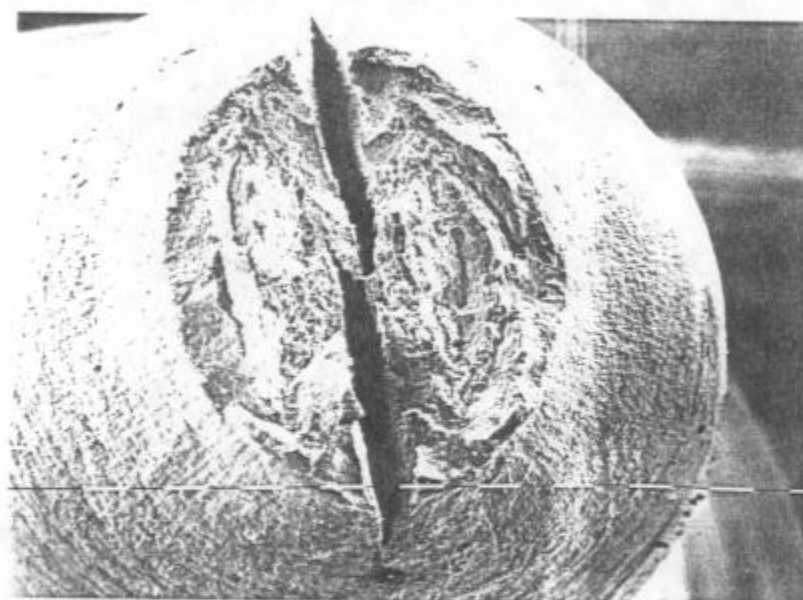


Foto 32. Superficie de fractura de probeta traccionada sin carga de hidrógeno. Fractura dúctil. Presencia de delaminación. 60X.

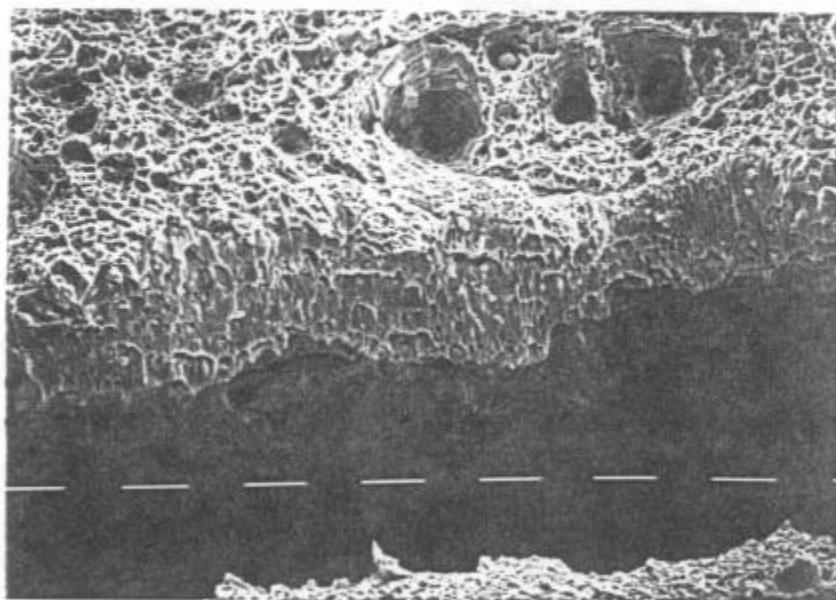


Foto 33. Delaminación y superficie de fractura de la probeta traccionada sin carga de hidrógeno. 1600X.

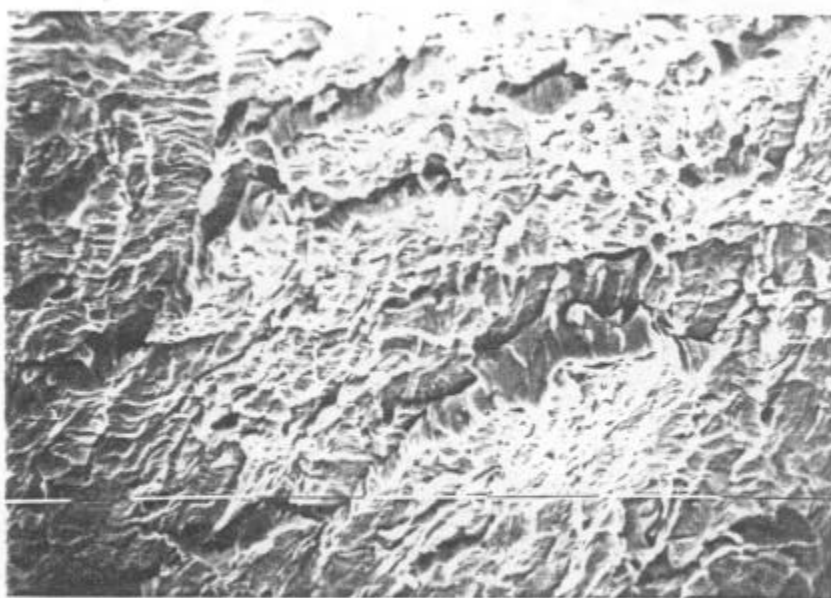


Foto 34. Pared interna de la delaminación. 3200X.

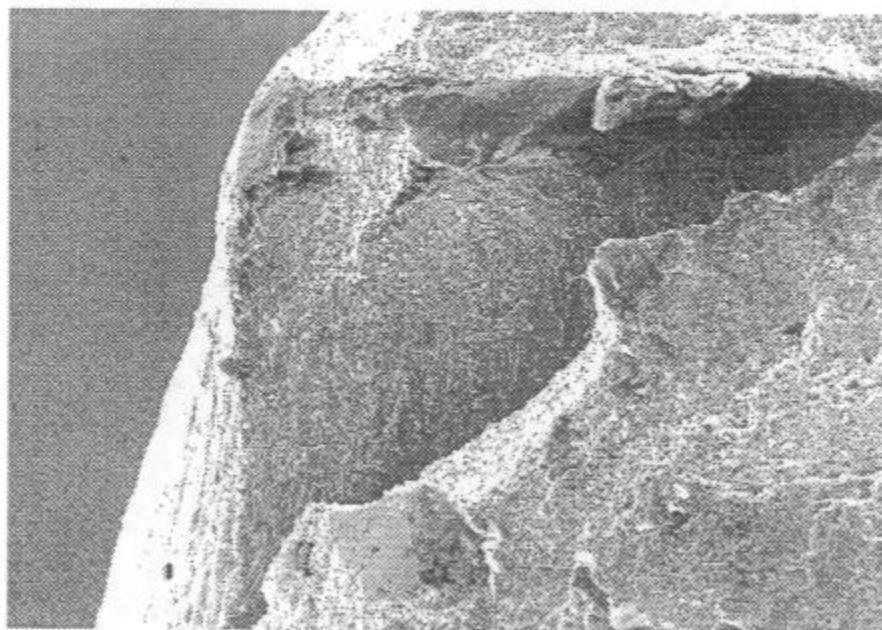


Foto 35. Delaminación en probeta traccionada sin carga de hidrógeno. 800X.

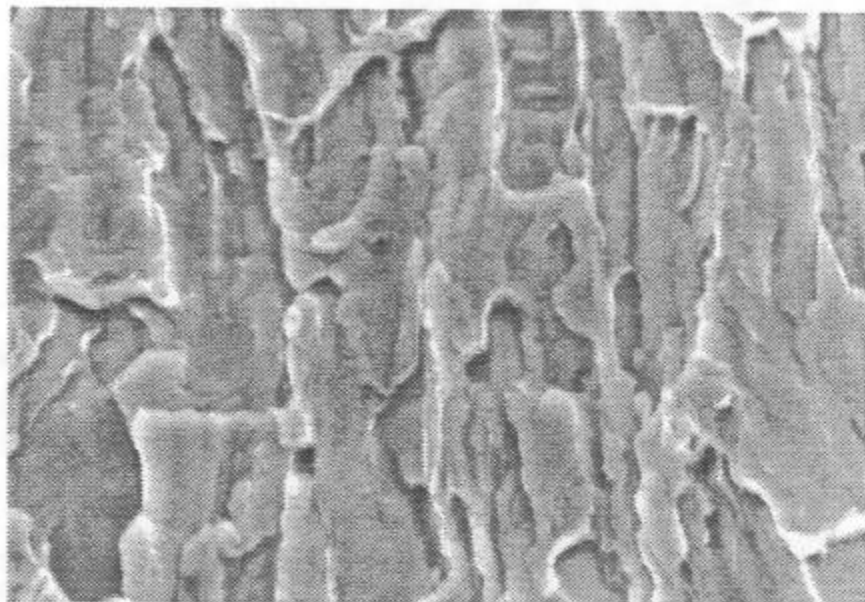


Foto 36. Pared interna de delaminación. 3200X.

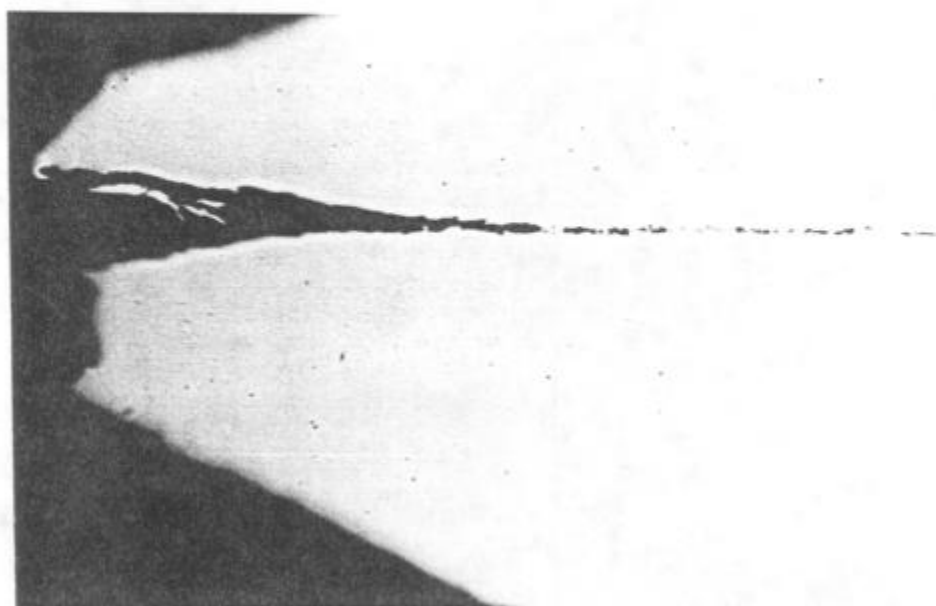


Foto 37. Profundidad de la fisura de delaminación. 50X.

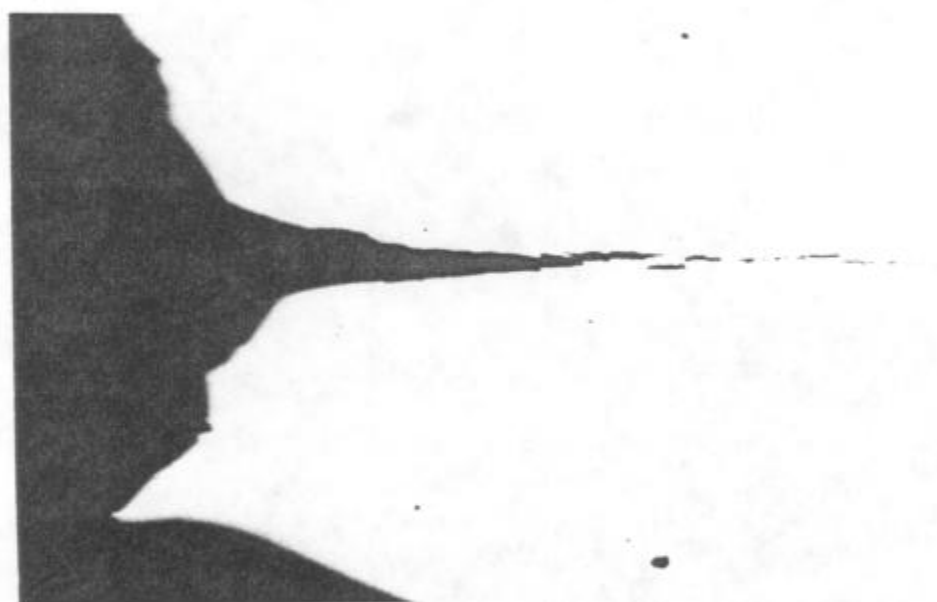


Foto 38. Profundidad de la fisura de delaminación. 50X.

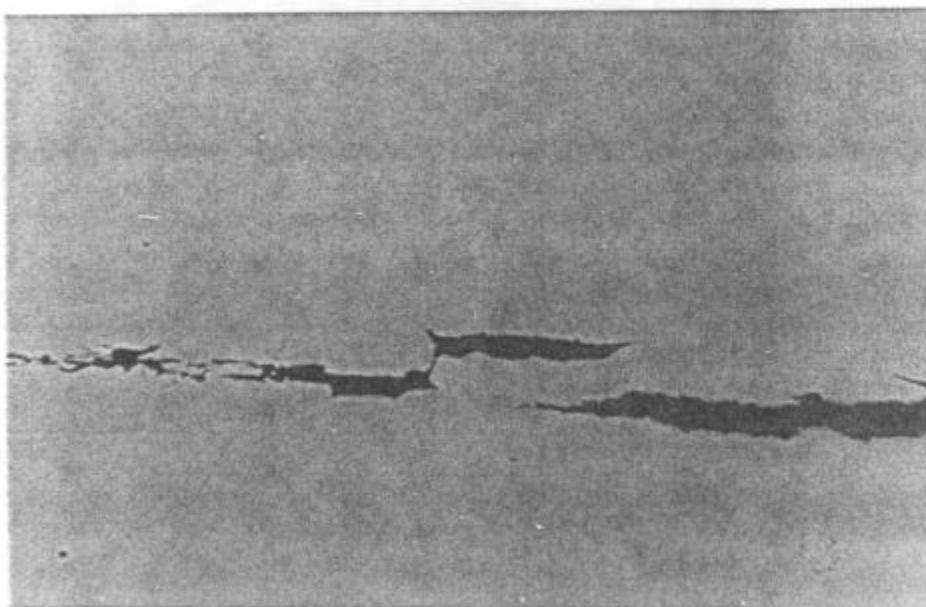


Foto 39. Fisuras de delaminación en forma lineal y de escalones. 500X.

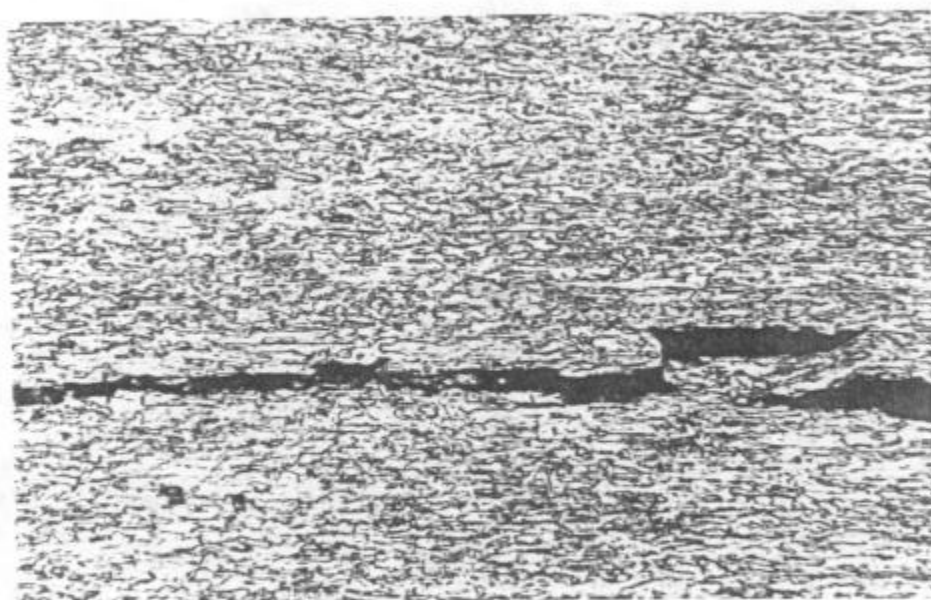


Foto 40. Fisuras de delaminación en forma lineal y de escalones. 500X.

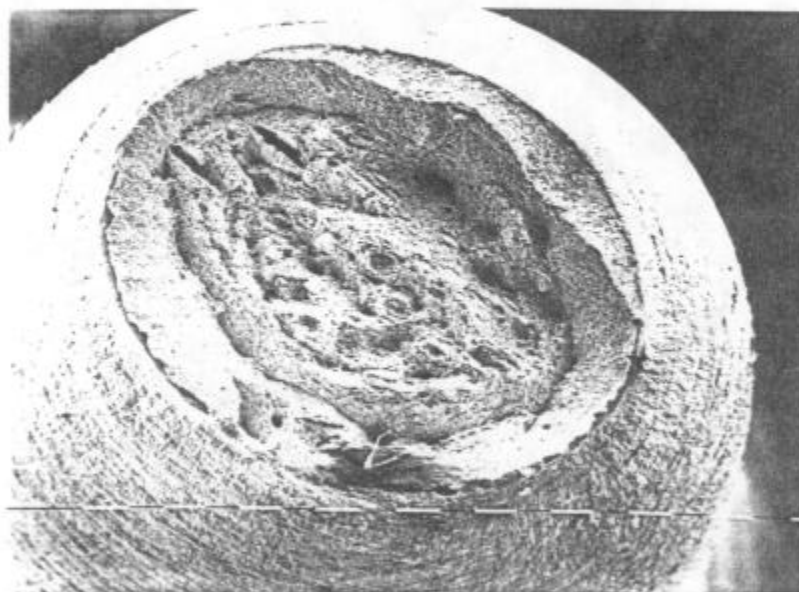


Foto 41. Superficie de fractura de probeta traccionada con carga de hidrógeno.
Matriz dúctil, con presencia de rosetas de clivaje. 60X.

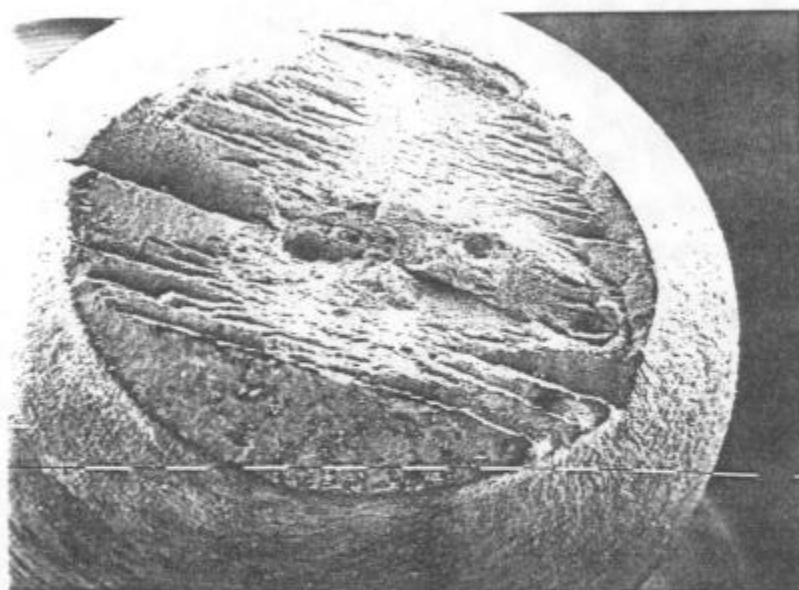


Foto 42. Superficie de fractura de probeta traccionada con carga de hidrógeno.
Matriz dúctil, con presencia de rosetas de clivaje. 60X.

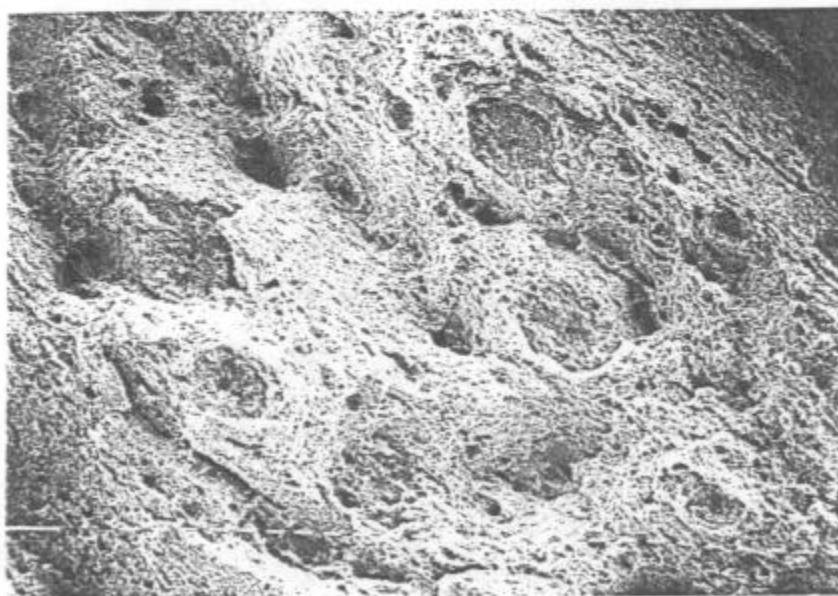


Foto 43. Rosetas de clivaje en probeta traccionada con carga de hidrógeno. 800X.

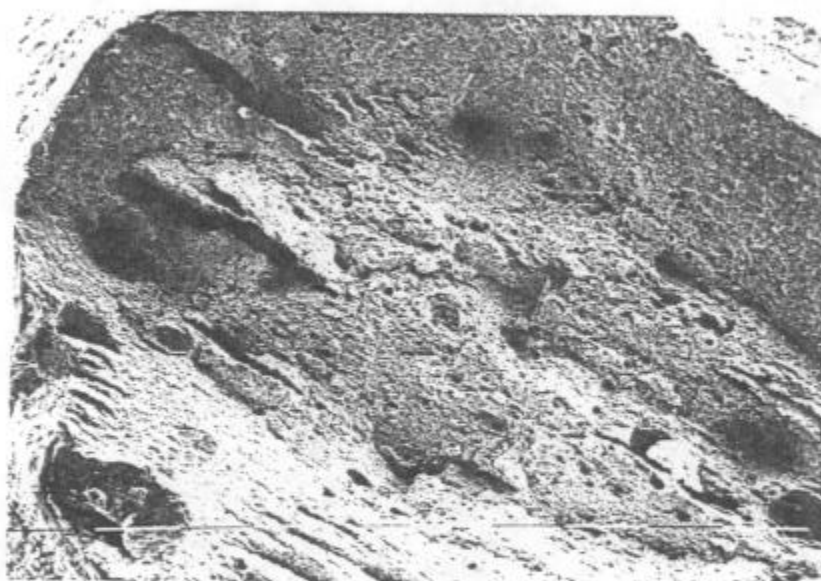


Foto 44. Rosetas de clivaje en probeta traccionada con carga de hidrógeno. 400X.

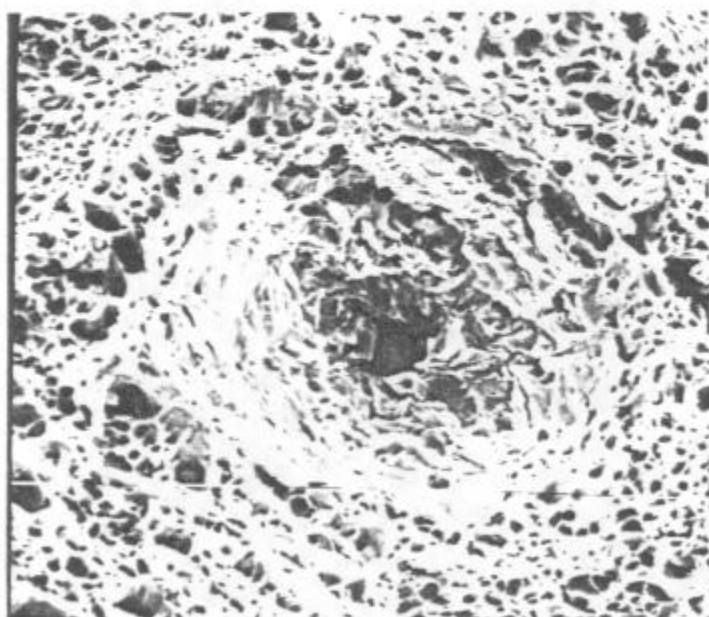


Foto 45. Inclusiones de óxidos asociados a las rosetas de clivaje. 1600X.

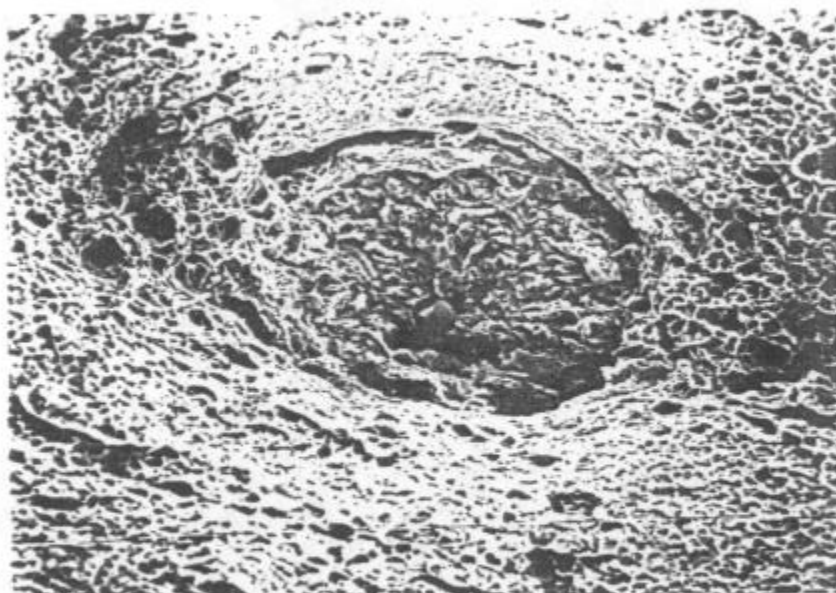


Foto 46. Inclusión de Ti-Nb (C,N) asociada a las rosetas de clivaje. 1600X.

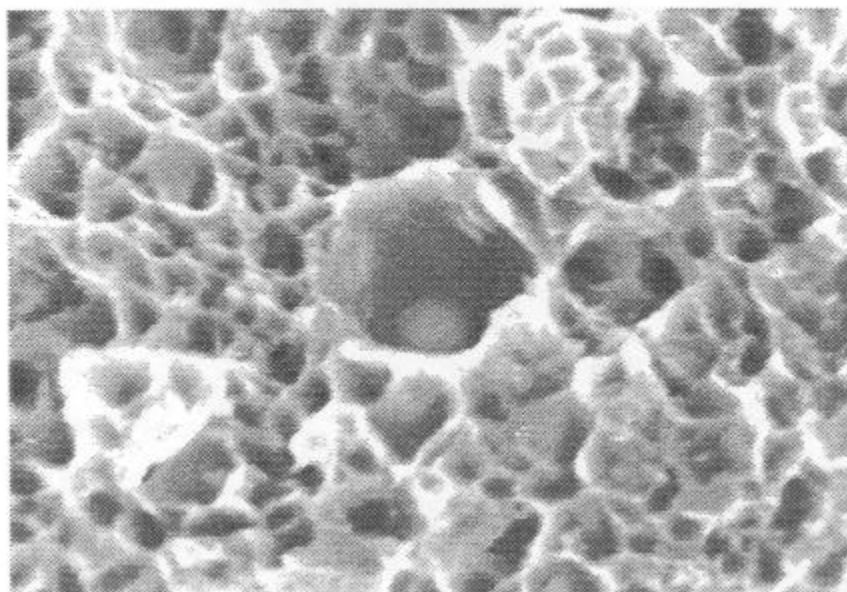


Foto 47. Inclusión de sulfuro sobre la superficie de fractura. Probeta traccionada sin carga de hidrógeno. 3200X.

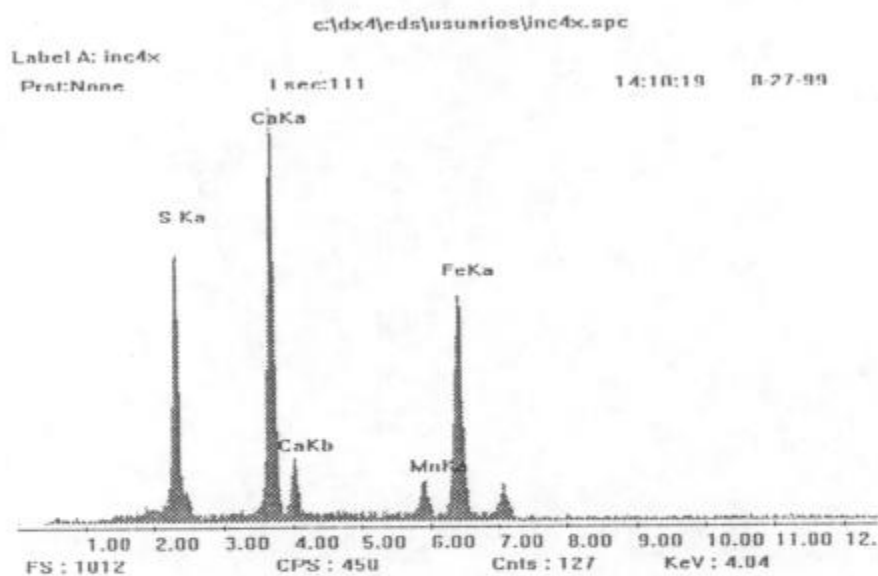


Figura 29. Espectro de la inclusión de sulfuro de la foto 47.

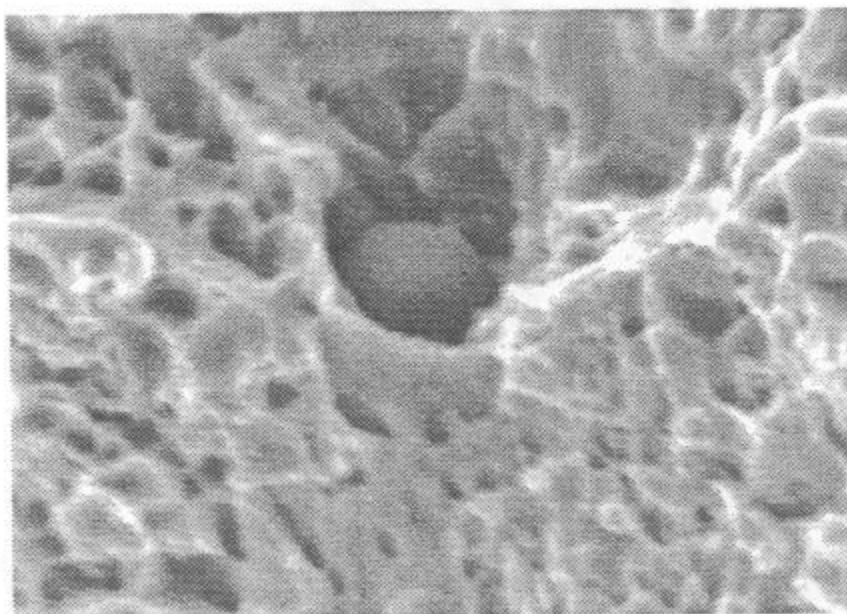


Foto 48. Inclusión de sulfuro sobre la superficie de fractura. Probeta traccionada con carga de hidrógeno. 3200X.

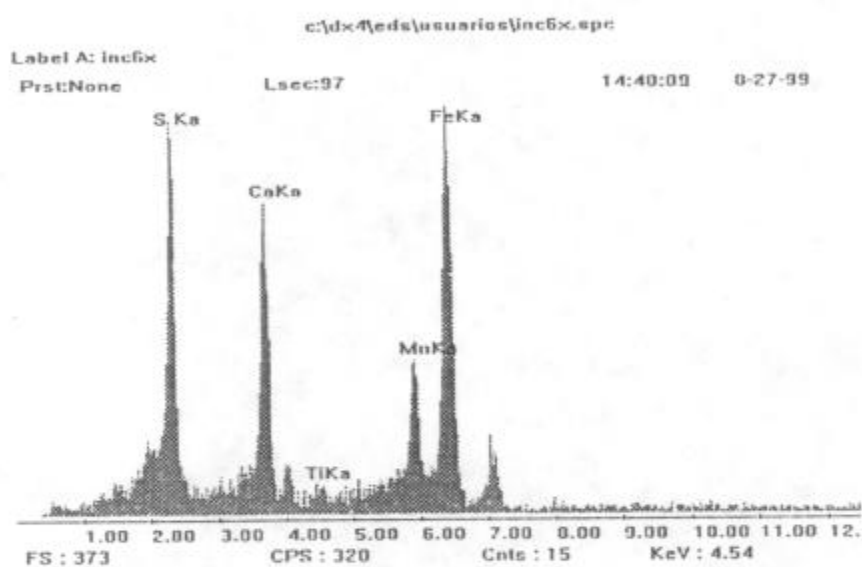


Figura 30. Espectro de la inclusión de sulfuro de la foto 48.

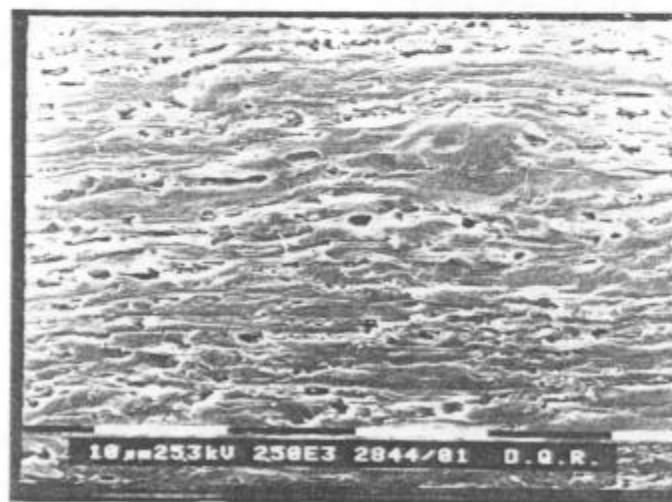


Foto 49. Presencia de cavidades típicas de la fractura dúctil. Probetas traccionadas sin carga de hidrógeno. 2500X.

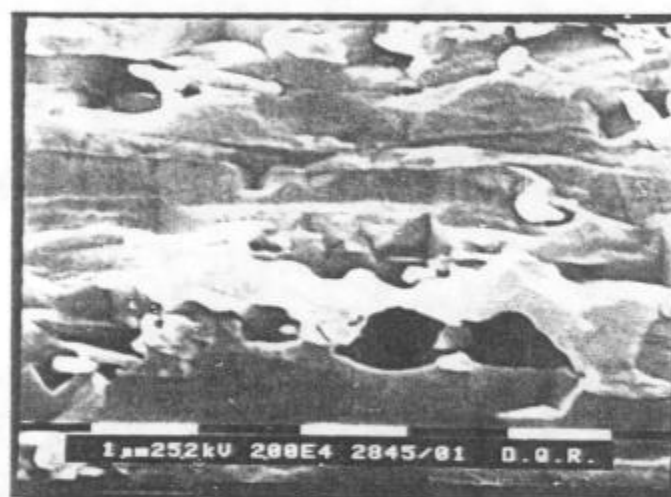


Foto 50. Presencia de cavidades típicas de la fractura dúctil. Probetas traccionadas sin carga de hidrógeno. 20000X.

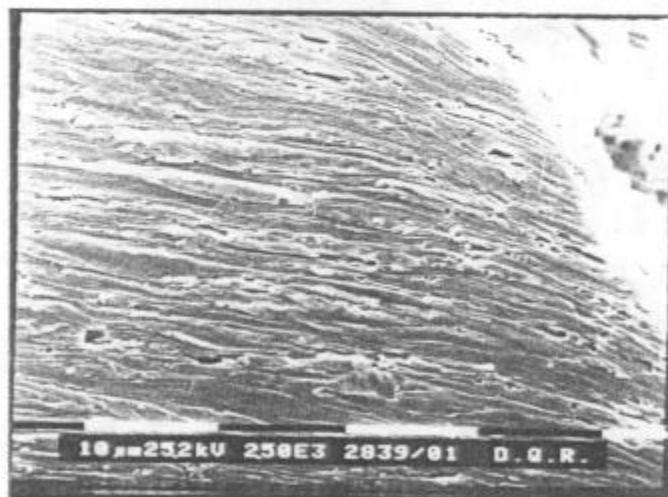


Foto 51. Presencia de cavidades típicas de la fractura dúctil. Probetas traccionadas con carga de hidrógeno. 2400X.



Foto 52. Presencia de cavidades típicas de la fractura dúctil. Probetas traccionadas con carga de hidrógeno. 5000X.

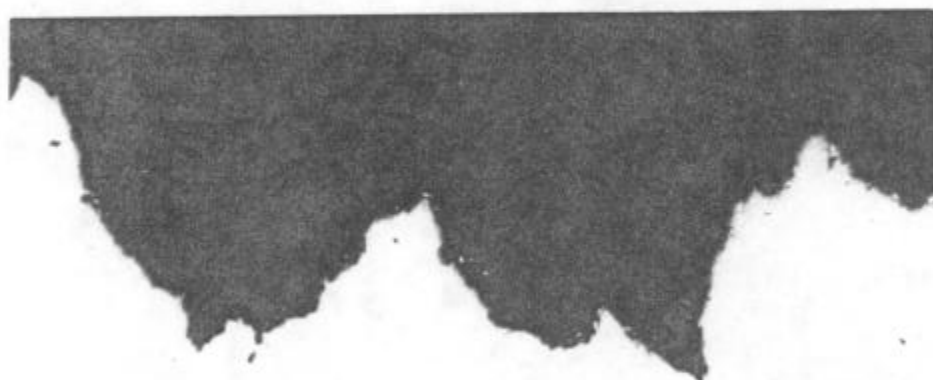


Foto 53. Ausencia de delaminación en las probetas traccionadas con carga de hidrógeno. 1000X.

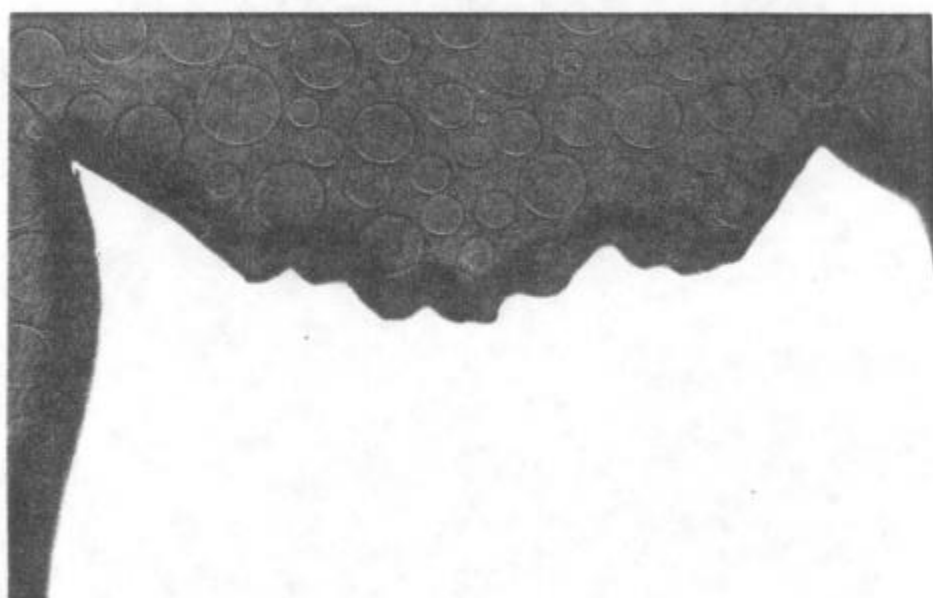


Foto 54. Ausencia de delaminación en las probetas traccionadas con carga de hidrógeno. 1000X.

3.6.2. TRACCIÓN LENTA

Los resultados del ensayo de fragilización por tracción lenta en medio acuoso saturado con H_2S se pueden observar en la tabla 11. El índice de fragilización para este ensayo fue de 21,4. Las superficies de fractura de las probetas traccionadas en aire presentaron características dúctiles, con forma de fractura de copa y cono, y presencia de hoyuelos (ver foto 55 y 56). No se presentó delaminación. La zona de estricción presentó anisotropía para los dos casos, las probetas ensayadas al aire y las ensayadas en H_2S .

Las probetas traccionadas en medio H_2S presentaron una matriz dúctil, con pequeñas regiones frágiles ubicadas en los bordes de la superficie de fractura (ver fotos 57, 58, y 59). Estas probetas también presentaron fisuras secundarias superficiales, de muy poca profundidad (ver foto 60). Los cortes longitudinales de las probetas de tracción permite observar la poca profundidad de las fisuras secundarias (ver fotos 61 y 62)

	Probeta	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	Z (%)	Z (%) Promedio	FU (%)
Al aire	1	640	756	71,89	72,4	21,4
	2	641	753	72,86		
Con H ₂ S	3	643	728	56,55	56,8	
	4	642	743	57,20		

Velocidad de aplicación de carga 8 – 10 Kg/min

Tabla 11. Resultados del ensayo de fragilización por tracción lenta.

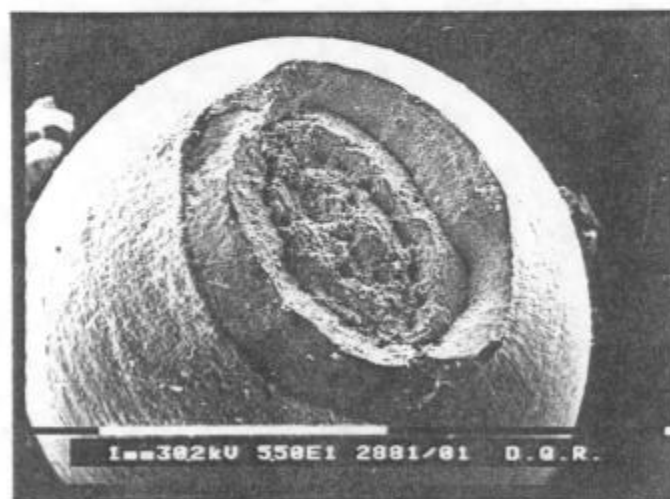


Foto 55. Superficie de fractura de probeta traccionada al aire. Fractura dúctil, tipo copa y cono. 40X.

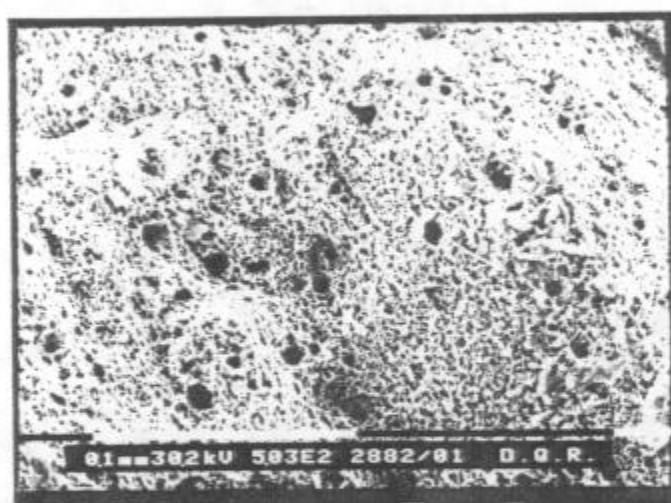


Foto 56. Superficie de fractura de probeta traccionada al aire. Presencia de hoyuelos. 400X.

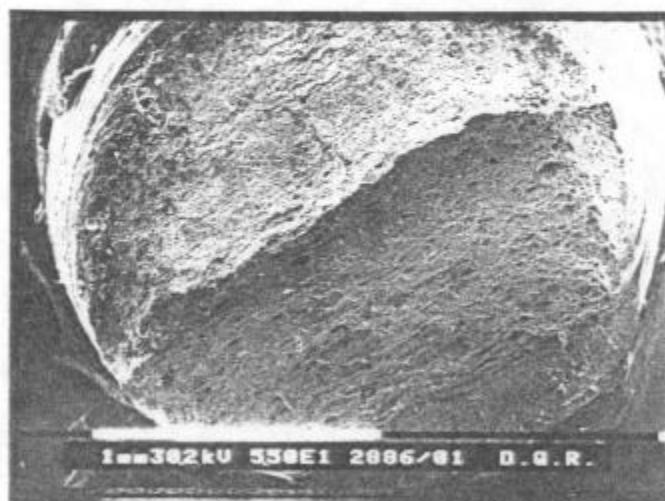


Foto 57. Superficie de fractura de probeta traccionada en medio H_2S . Fractura de matriz dúctil con algunas regiones frágiles en los bordes. Fisuras secundarias superficiales. 40X.

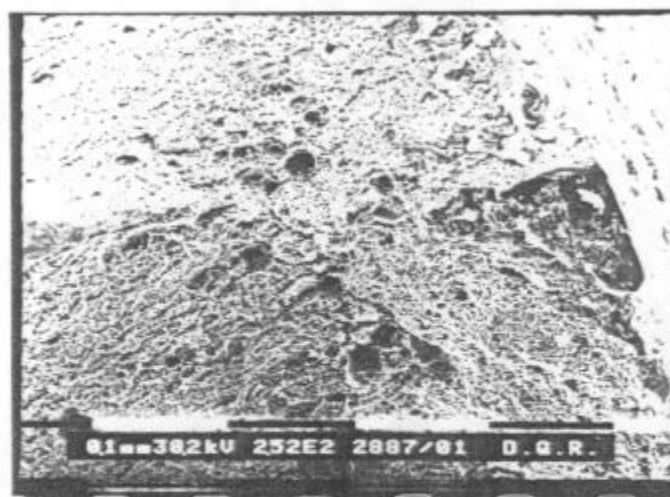


Foto 58. Superficie de fractura de probeta traccionada en medio H_2S . Fractura dúctil y algunas regiones frágiles. 150X.



Foto 59. Superficie de fractura de probeta traccionada en medio H_2S . Fractura dúctil y algunas regiones frágiles. 40X.

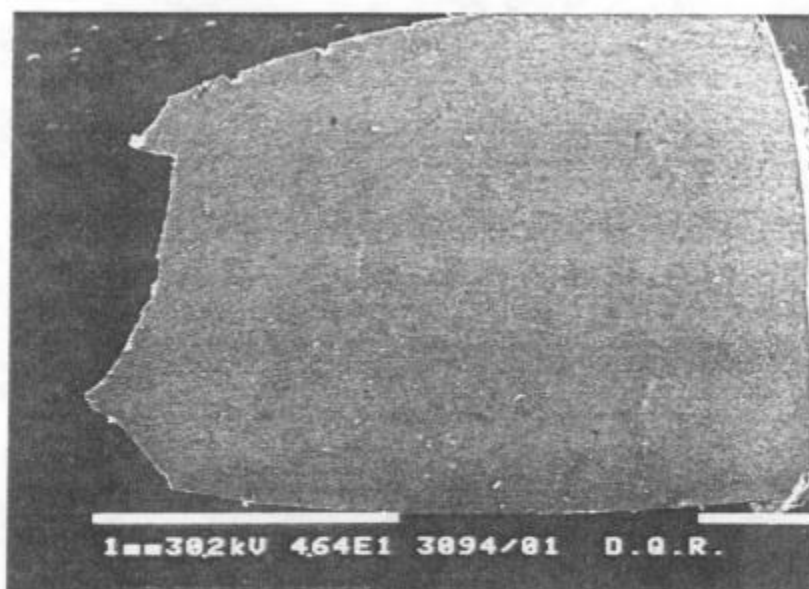


Foto 60. Fisuras secundarias en los bordes de probeta traccionada en medio H_2S . 40X.

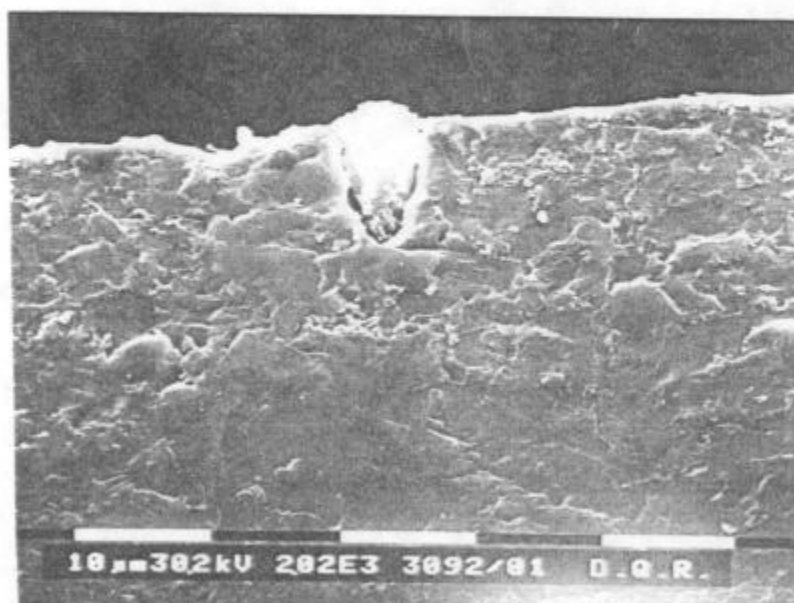


Foto 61. Fisuras secundarias en los bordes de una probeta traccionada con carga de hidrógeno. Corte longitudinal. 2000X.

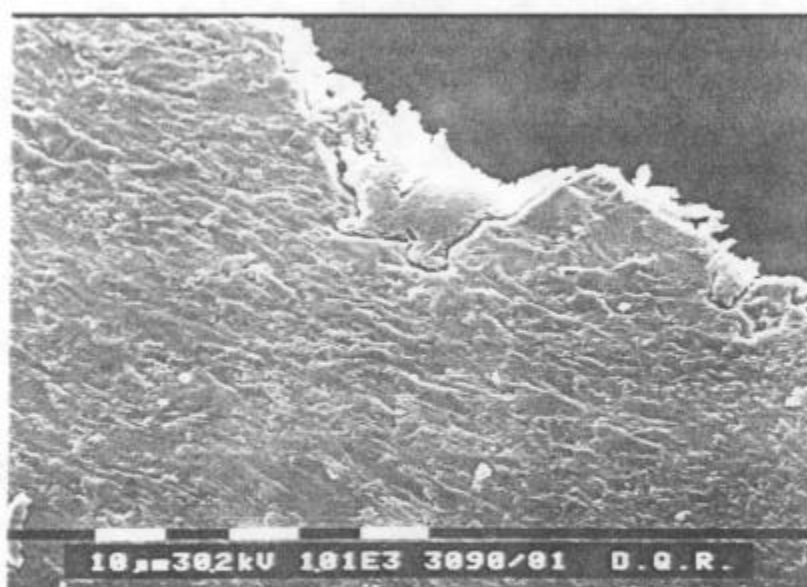


Foto 62. Fisuras secundarias en los bordes de probeta traccionada con carga de hidrógeno. Corte longitudinal. 1000X.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS METALOGRAFICO DEL METAL BASE

La microestructura encontrada es la esperable de acuerdo a la composición química y tratamiento termomecánico que ha recibido el acero. Se trata de un acero microaleado en el que se ha reducido el contenido de C para que sea posible la obtención de una estructura de ferrita muy fina no equiaxial con una subestructura de una alta densidad de dislocaciones. Esta ferrita recibe el nombre de ferrita acicular y por extensión este tipo de aceros microaleados se denomina de ferrita acicular. Como es frecuente en la mayoría de este tipo de aceros, la proporción de este tipo de ferrita no llega al 100%, puesto que se ha demostrado que en ese caso la tenacidad no sería óptima; en consecuencia se la suele combinar con un porcentaje de ferrita fina equiaxial.

En el caso de este acero, el contenido de Mn no es muy alto y tampoco se encuentra Mo, estos dos elementos son los que tienden a promover con facilidad este tipo de ferrita no equiaxial. Se desprende entonces que en este caso fue la velocidad de enfriamiento luego de la última pasada de laminación la que promovió esta estructura, esta velocidad estaría controlada por la temperatura de bobinado de la chapa. Lamentablemente no disponemos de detalles del proceso de fabricación que ha sufrido la chapa ni el caño.

Los carburos de hierro tienen toda morfología fina y globular, no habiéndose encontrado constituyentes como la perlita y la o bainita, esto está de acuerdo con la estructura que se presenta habitualmente. Sin embargo,

no puede descartarse la posibilidad de que existan microfases de martensita o martensita/austenita (constituyente M/A) que se reportan frecuentemente en estos aceros.

La zona central del espesor, en todo el diámetro del caño, presentó una banda fina de segregación, de 5 μm aproximadamente. Este tipo de bandas de segregación, es característica de los aceros fabricados por colada continua y laminación controlada. No se detectaron microconstituyentes duros en la zona segregada, aunque en este tipo de aceros es común encontrar islas muy finas y duras en la zona segregada. Las inclusiones de Ti-Nb (C,N) de tamaños alrededor de 8 μm , se localizaron preferencialmente sobre la línea central bandeada, en la mitad del espesor de las muestras. Las inclusiones de Ti-Nb y sulfuros débilmente alargados se presentaron preferencialmente en el medio del espesor, como producto del proceso general de colada y laminación controlada que tuvo el acero. El tamaño pequeño de las inclusiones y su forma no muy larga en el caso de los sulfuros, se debió principalmente al bajo contenido de azufre (0,001 %) y a la presencia en el material del calcio como controlador de forma y tamaño de las inclusiones.

El nivel de inclusiones en general fue muy bajo, debido a la limpieza del acero y su control de inclusiones.

La zona afectada por el calor de la costura longitudinal del caño presentó granos equiaxiales, a diferencia de la estructura combinada entre granos de ferrita acicular y equiaxial encontrada en el resto del material. La diferencia de estructura respecto del material base se explica en términos del

ciclo térmico que sufre la zona afectada por el calor (ZAC) a causa de la soldadura y también debido al probable tratamiento térmico de normalizado que se suele realizar luego de la soldadura.

Estos ciclos térmicos destruyen la estructura acicular, pueden agrandar levemente el tamaño de grano ferrítico y además pueden tener incidencia en la aparición del bandeado que se ha observado.

4.2. ENSAYO DE HIC

En la evaluación del acero frente al HIC, se encontró la más alta sensibilidad, 71% de CLR, en el medio del ancho de la chapa de donde se fabricó el caño (zona G del caño, opuesta a la soldadura longitudinal), y la más baja sensibilidad al HIC, 0 %de CLR, en el borde de la chapa (zona A del caño, que contenía la soldadura longitudinal). No se presentaron ampollas superficiales en ninguna de las probetas ensayadas. Las fisuras encontradas en todos los casos estaban sobre la línea de segregación de las probetas, ubicadas en la mitad del espesor. Las partes más abiertas de las fisuras se encontraron en los extremos laterales de las probetas, con evidencia de corrosión superficial en esos puntos, ya que se encontró productos de corrosión (FeS) en los extremos de las fisuras a diferencia de su parte central, (ver fotos 19 y 20 y figuras 22 y 23), donde no se encontraron estos productos de corrosión. La formación de rendijas en los laterales de las probetas, el modo de propagación de las fisuras de HIC desde los laterales hacia el centro, y la presencia de productos de corrosión en los laterales de las probetas, implicarían que hubo una fuerte en-

trada de hidrógeno al material (producido en la reacción de corrosión del H_2S y el acero), en la zona media del espesor de las probetas, con lo cual se obtuvo un aumento bastante importante del hidrógeno difusible que podría ser atrapado por las trampas (inclusiones principalmente) y formar ampollas. El hecho de que no se encontraran fisuras en los ensayos de HIC no convencionales confirma esta hipótesis.

Los inicios de fisuras se encontraron asociados a inclusiones del tipo Ti-Nb (C,N), de tamaños alrededor de $8\ \mu m$ (ver fotos 21, 22, 23 y 24 y figuras 24 y 25). Estos Ti-Nb (C,N) masivos, de forma rectangular, se presentaron esencialmente en la zona de la mitad del espesor y en la región media del ancho de la chapa con la que se fabricó el caño (sector G del caño). Se puede deducir que las altas concentraciones de hidrógeno difusible, producto de la corrosión del acero en H_2S , y la presencia de inclusiones de Ti-Nb, de tamaños alrededor de $8\ \mu m$ y forma rectangular (la cual favorece el HIC, por ser fuerte concentrador de tensiones [27,28]), produjo el ambiente propicio para que el material se fisurara de esta manera. La forma de las fisuras fue esencialmente lineal con presencia de escalones (ver fotos 25, 26, 27 y 28). Dichas fisuras ya formadas, encontraron un camino fácil de propagación en las bandas de segregación.

4.3. ENSAYO DE FRAGILIZACIÓN

4.3.1. TRACCIÓN CONVENCIONAL

El ensayo de fragilización por tracción convencional dio como resultado un índice de fragilización de 17,8 %, siendo un índice relativamente bajo,

ya que los criterios internacionales de aceptación están en un índice de hasta 30%.

La delaminación observada en las probetas traccionadas sin carga de hidrógeno, se ha encontrado con frecuencia en esta clase de aceros [38,39]. Este tipo de fractura generalmente sigue el criterio del esfuerzo de tensión crítico [38,40-42] en el cual se dispara la fisura. En esta clase de aceros de muy bajo azufre, microestructura de ferrita acicular y fuerte laminado, la anisotropía plástica y las inclusiones no metálicas alargadas no se encuentran como causales directas de la disminución de este esfuerzo crítico para producirse la delaminación. Sin embargo, si existen, facilitan la ocurrencia de este fenómeno. La anisotropía dimensional [38, 42] en la microestructura, como es el caso de los granos de ferrita acicular, se encuentra como fuente importante de este fenómeno. Este tipo de fractura, ha sido reconocida generalmente de naturaleza frágil (clivaje intergranular o transgranular) [38], diferente de la decohesión en placas ocasionada por la presencia de inclusiones no metálicas alargadas, comunes en los aceros normalizados de contenidos altos en sulfuro. Entre los diferentes mecanismos propuestos [38] para explicar este fenómeno están: clivaje transgranular, el cual puede estar favorecido por la textura, clivaje de granos grandes arreglados en capas delgadas, decohesión de inclusiones planas alargadas y crecimiento inicial de la fisura a lo largo de los bordes de grano, y otros.

En el material estudiado se presentaron algunas de estas condiciones en particular la presencia de una fuerte anisotropía dimensional, producto de

los granos de ferrita acicular. El hecho de haber encontrado fractura por delaminación indica que durante el ensayo se alcanzó la condición de tensión crítica de la tensión de tracción normal al plano de laminación. Esta dirección es perpendicular al eje de la probeta (que es la dirección de la tensión principal). En el único momento del ensayo donde puede aparecer una tensión que no uniaxial es durante la estricción. Esta tensión es proporcional a la tensión remota y, sobre la región del mínimo radio de la probeta a (en fondo de la estricción) es aproximadamente:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{remota} (\ln 1 + (a^2 - r^2) / 2aR)$$

siendo r la distancia al eje y R el radio de la estricción. Esta tensión normal al eje de tracción aumenta a medida que se desarrolla la estricción hasta la fractura final. Se propone entonces que esta tensión alcanzó el valor crítico para la delaminación de este acero.

La superficie de fractura de las probetas traccionadas sin carga de hidrógeno fue de características dúctil, con presencia de hoyuelos asociadas a inclusiones de óxidos y sulfuros.

Las probetas traccionadas cargadas con hidrógeno, presentaron una superficie de fractura en su mayoría dúctil, con algunas zonas localizadas de rosetas de clivaje. Dichas zonas de clivaje estuvieron asociadas a inclusiones de sulfuros redondeados y Ti-Nb (C,N), las cuales han sido observadas por varios autores [3,39]. Las inclusiones que se observaron con mayor frecuencia sobre la superficie de fractura, tanto en las probetas

cargadas con hidrógeno como las sin carga de hidrógeno, fueron sulfuros redondeados.

Los cortes longitudinales en las probetas de tracción al aire permitieron observar la profundidad de las fisuras de delaminación, esta fue entre 2 y 3 mm. Dichas fisuras se presentaron en forma lineal y en algunas partes en escalones. En la zona del cuello de la probeta, cercana a la fractura, donde esta la mayor deformación plástica, se puede observar la presencia de cavidades características de fractura dúctil.

Las probetas traccionadas cargadas con hidrógeno, no presentaron fisuras apreciables por delaminación. Esto indica que no se alcanzo la tensión critica para la delaminación en el centro de la probeta. No podemos probar porqué no se presentó este fenómeno. Entre las causas posibles para que la tensión sobre la zona central no alcance los valores que para el ensayo sin H está el hecho de que la estricción es menor (no se alcanza un nivel tan alto de tensión no uniaxial) y que se produzcan las rosetas de clivaje. Estas rosetas pueden tener dos efectos diferentes. Primero, pueden haber disparado la rotura final de la probeta (antes de la formación de la fisura) o pueden provocar la reducción del efecto de la entalla en aumentar la tensión no uniaxial.

4.3.2. TRACCIÓN LENTA

El índice de fragilización por tracción lenta fue de 21,4. El cual es un índice bajo, en términos relativos a los aceros HSLA.

Las superficies de fractura de las probetas traccionadas sin hidrógeno presentaron características dúctiles, con forma de fractura de copa y cono. No presentaron delaminación.

Las probetas traccionadas cargadas con hidrógeno, presentaron una superficie de fractura de matriz dúctil, con muy pocas regiones frágiles ubicadas en los bordes de la superficie de fractura, debido a que en esa región es donde se encuentra la mayor presencia de hidrógeno como consecuencia de la corrosión del medio sobre la superficie del acero. Estas probetas también presentaron fisuras secundarias superficiales de muy poca profundidad, ubicadas en la región del cuello. Las cuales se generaron por efecto de la alta concentración de H y el material fuertemente tensionado en la región del cuello.

5. LINEAS DE TRABAJO FUTURAS

Las líneas de trabajo futuras que se abren a partir de la presente tesis pueden ser:

- Estudio de la corrosión del acero en la región media del espesor, que promueve la fuerte entrada de hidrógeno al acero.
- Análisis del fenómeno de delaminación observado en las probetas traccionadas sin carga de hidrógeno.
- Estudio de la influencia de la textura en el daño por hidrógeno de este acero. Puede aportar información muy valiosa que contribuya a obtener una mayor comprensión de la susceptibilidad del acero a fisurarse en presencia de hidrógeno.

6. CONCLUSIONES

- El acero estudiado presentó una estructura compuesta por granos muy finos de ferrita acicular y ferrita equiaxial, con la presencia de carburos de Fe globulares ubicados preferencialmente sobre una banda central en el espesor.
- Este acero presentó una banda de segregación muy fina, alrededor de 5 μm , esencialmente de Mn, C y P. Ubicada en la parte media del espesor.
- Las inclusiones encontradas en el acero fueron esencialmente de 3 tipos: óxidos, Ti-Nb (C,N) y sulfuros.
- El nivel de inclusiones encontrado en el acero fue bastante bajo, con un nivel máximo de 3.5 para los óxidos, 1.5 para los Ti-Nb (C,N) y de 1 para los sulfuros.
- La distribución de inclusiones en el acero fue homogénea para los óxidos, mientras los sulfuros y Ti-Nb (C,N) se presentaron esencialmente sobre la línea central segregada de la mitad del espesor.
- La alta sensibilidad del acero al HIC, TAU 2 = 71 % máximo, tuvo como origen principal, la fuerte entrada de hidrógeno al acero, producto de la corrosión de este en la mitad del espesor de las probetas, y a la presencia de Ti-Nb (C,N) sobre esta zona.
- El acero presentó un bajo nivel de sensibilidad frente a la fragilización por hidrógeno, de 17,8 % para tracción convencional y de 21,4 % para la tracción lenta.

- Las pocas zonas de fractura frágil que se encontraron en los ensayos de tracción con carga catódica están asociadas a inclusiones de sulfuros modificados y a partículas de Ti-Nb (C,N). Las mismas han actuado como trampas de acumulación de hidrógeno y han promovido la fractura frágil generando zonas de clivaje de forma circular a su alrededor.
- En los ensayos de tracción lenta en medio acuoso saturado con H_2S la fractura fue mayoritariamente dúctil y solo se presentaron pequeñas zonas de clivaje en los bordes de las probetas a causa de la mayor concentración de hidrógeno en dichas zonas.
- La delaminación encontrada en el ensayo de tracción con probetas sin carga de hidrógeno, se puede atribuir a la anisotropía dimensional, producto de la presencia de granos de ferrita aciculares, sumado a la textura, frecuente en estos aceros del tipo HSLA.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Timmins, P.F., "Solutions to hydrogen attack in steels", ASTM International, U.S.A., 1997.
2. Interrante, C.G., "Basic aspects of the problems of hydrogen in steels", Currents solutions to hydrogen problems in steels, A.S.M., 1982, pag 3-17.
3. Anteri, G., Domizzi, G., Ovejero, J., "Evaluación de la susceptibilidad al daño por hidrógeno de aceros de fabricación nacional, informes varios", Grupo daño por hidrógeno, C.A.C., Argentina, 1981-1990.
4. Ovejero, J., "Metalografía: sus aplicaciones", Instituto de Tecnología, C.A.C., Argentina, 1995.
5. Kane, R.D., Wihelm, S.M., "Review of hydrogen induced cracking of steels in wet H₂S refinery service", Conference: Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag 7-15.
6. Galis, M.F., Guntz, G., "Stepwise cracking and blistering resistance of linepipes up to X80 grade", Conference: Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag 77-87.
7. Anteri, G., Merlone, G., Ovejero, J., " Influence of thermal treatment on the hydrogen embrittlement of A516 Gr. 60 steel", Conference:

- Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag 179-185.
8. Hazarabedian, A.E., Tesis de doctorado: " Estudio de la fragilización por hidrógeno de las aleaciones base hierro manifestada por tracción lenta uniaxial", C.N.E.A., Universidad Nacional del Cuyo – Instituto Balseiro, Bariloche 1995.
 9. Ikeda, A., Nakamura, A., " Evaluation meted of hydrogen induced cracking susceptibilities of steels for pipelines and pressure vessels", Conference: Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag 289-304.
 10. Zapffe, C.A., " hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel", Trans. AIME, N° 145, 1941, pag 225- 259.
 11. Troiano, A.R., " The role of hydrogen and other interstitial in the mechanical behavior of metals", Trans. ASM, Vol 52, 1960, pag 54-80.
 12. Oriani, R.A., " A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels, Ver. Bunsenger. Phys. Chem., Vol 76, 1972, pag 848-857.
 13. Petch, N.J., Stables, P., " Delayed fracture of metals under static load, Nature, Vol 169, 1952, pag 842-843.
 14. Petch, N.J., "Lowering of the fracture stress due to surface adsorption", Philos. Mag., Vol 1, 1956, pag 331-335.
 15. Beachem, C.D., " A new model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement)", Metall. Trans., Vol 3, N° 2, febrero 1972, pag 437-451.

16. Westlake, D.G., " A generalized model for hydrogen embrittlement",
Trans. ASM, Vol 62, 1969, pag 1000-1006.
17. Bastien, P., Azou, P., " Effect of hydrogen on the deformation and
fracture of iron and steel in simple tension", Proc. 1st world
metallurgical congress, ASM, 1951, pag 535-552.
18. Tien, J.K., Nier, S.V., " Dislocation sweeping of hydrogen and
hydrogen embrittlement, hydrogen effects in metals", Ed. TMS-AIME,
1980, pag 37-56.
19. Kane, R.D., Ribble, J.P., Schofield, M.J., "What`s behind the corrosion
of microalloy steel weldements?", Corrosion, may 1991, pag 56-64.
20. Morales, C.R., Tesis de Maestría: " Evaluación de la susceptibilidad a
la fisuración bajo tensión en medio sulfídrico de aceros al carbono de
baja aleación", C.N.E.A. – C.A.C., Instituto de Tecnología – UNSAM,
San Martín (Argentina), 1996.
21. Terreur, F., Monfort, G., Defourny, J., " Effect of some metallurgical
factors on the susceptibility to SSC of X60 to X70 pipeline steels",
Conference: Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry
pressure vessel service, 1989, pag 89-96.
22. Coudreuse, L., Zmudzinski, C, Charles, J., " Carbon manganese steels
for sour service improvement of HIC and SSC resistance". Conference:
Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure
vessel service, 1989, pag 193-201.

23. Pickering, F.B., " High-strength low-alloy steels a decade of progress", Conference microalloying'75, New York, 1977, pag 9-30.
24. Cohen, M., Owen, W.S., " Thermo-mechanical processing of microalloyed steels", Conference microalloying'75, New York, 1977, pag 2-8.
25. Zou, H., Kirkaldy, J.S., " Carbonitride precipitate growth in titanium/niobium microalloyed steels", Metallurgical transaction A, Vol 22A, Julio 1991, pag 1511-1524.
26. Pressouyre, G.M., " Currents solutions to hydrogen problems in steels", Currents solutions to hydrogen problems in steels, ASM, 1982, pag 18-29.
27. Attwod, P.A., Leune, M., Majoor, J.C., " Hydrogen induced cracking damage of pipeline steels", International conference on pipeline reliability, Vol II, Calgary, Alberta (Canada), June 1992, pag VII-6-1-VII-6-12.
28. Revie, R.M., Sartri, V.S., "Hydrogen- induced cracking of linepipe steels part-1 Threshold hydrogen concentration and PH", corrosion, Vol 49, N°1, enero 1993, pag 17-23.
29. Liou, H.Y., Shieh, R.I., " Roles of microalloying elements in hydrogen induced cracking resistant property of HSLA steels", Corrosion, Vol 49, N°5, mayo 1993, pag 389-398.

30. Wilde, B.E., Kim, C.D., " Some observation on the role of inclusions in the hydrogen induced blister cracking of linepipe steels in sulphide environments", Corrosion, Vol 11, N°36, 1980, pag 625-632.
31. Biefer, G.J., Fichera, M., Selwyn, J., " Stepwise cracking behavior of some Canadian linepipes", Canadian metallurgical quarterly, Vol 22, N°2 Canada, 1983, pag 225-233.
32. Zacaria, M.Y.B., Davies, T.J., " Formation and analysis of stack cracks in a pipeline steel", Journal of materials science, N° 28, 1993, PAG 3222-3328.
33. Yu, G-H., Cheng, Y.H., " Hydrogen accumulation and hydrogen-induced cracking of API C90 tubular steel", Corrosion, Vol 53, N°10, Octobre 1997, pag 762-769.
34. Pressouyre, G.M., Blondeau, R., " Very low inclusion and impurity content steels as a solution to resist sour environments", Currents solutions to hydrogen problems in steels, A.S.M., 1982, pag 212-218.
35. Tomita, Y., Kikutake, T., Nagahiro, K., " Prevention of hydrogen cracking in thick steels plates", Currents solutions to hydrogen problems I steels, A.S.M., 1982, pag 64-65.
36. Morrison, W.B., Abernethy, K., " The influence of segregation on HIC in pressure vessel steels", Conference: Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service, 1989, pag 203-209.

37. Taira, T., Kobayashi, Y., " Resistance of pipeline steels to wet sour gas", Currents solutions to hydrogen problems in steels, A.S.M., 1982, pag 173-180.
38. Baldi, G., Buzzichelli, G., " Critical stress for delamination fracture in HSLA steels, Metal Science, October 1978, pag 459-472.
39. Tanaka, T., "Controlled rolling of steel plate and strip", international metals reviews, 1981, N°4 pag 185-212.
40. Schofield, R., Rowntree, G., " Arrowhead fractures in controlled-rolled pipeline steels metal technology, July 1974, pag 325-331.
41. Iino, M., Mimura, H., " The influence of delamination on the resistance to ductile cracking and brittle crack propagation of steels. International metal reviews, 1978, N°2 pag 56-74.
42. De Kazinezy, F., Backofen, W.A., " Influence of hot-rolling condition on brittle fracture in steel plate", Transaction of the ASM, 1961, pag 55-73.