

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

**“Evaluación del efecto del níquel en la resistencia a la
corrosión bajo tensión en medios agrios de aceros de
baja aleación” (*)**

por Mg. Ing. Dannisa Romina Chalfoun

Directores

**Dr. Mariano A. Kappes
Dr. José Luis Otegui**

**(*) Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención
Materiales***

República Argentina

2022

Agradecimientos

La realización de esta tesis fue posible gracias a muchas personas que me brindaron su ayuda, apoyo y confianza durante cada etapa del doctorado, incluida una pandemia. Antes de que se sumerjan en la lectura de esta tesis, quiero expresar mi agradecimiento a:

Mariano Kappes, mi maestro y guía en el vertiginoso camino del doctorado. Sus consejos y sus revisiones meticulosas me ayudaron a crecer y a entender aún en los momentos más difíciles. Gracias por confiar en mí, en mi trabajo, apoyar mis ideas y alumbrarme con las tuyas en cada discusión que tuvimos durante estos años.

José Luis Otegui, por tus aportes y por compartirme tu experiencia para que este trabajo se enriquezca cada vez más.

Walter Morris por confiar en mí y en mi trabajo, por tu paciencia y acompañamiento para poder continuar con la beca en los momentos de mayor criticidad.

Ricardo Carranza, por recibirme en la División Corrosión Básica en el 2016 y por la claridad de tus pensamientos que me sirvieron para orientarme en los momentos sin brújula.

Raúl Rebak, por facilitar los aceros que se utilizaron en este trabajo y por tu enorme candor y generosidad. Gracias por el envío del material de laboratorio necesario para fabricar la celda de SSRT.

Mariano Iannuzzi por liderar el proyecto del efecto del Níquel, apoyar mi trabajo de investigación y recibirme en el Curtin Corrosion Centre, donde obtuve mi capacitación en EBSD y pude realizar mediciones en un laboratorio de H₂S rodeada de personas excepcionales con quienes fue mucho más llevadero hacer el trabajo tan lejos de casa.

Alberto Aguirre, porque tu gestión y la facilitación de los recursos fue fundamental para el avance del proyecto, por tu gran calidez humana, por tu ayuda y apoyo constantes.

Teresa Perez, por tu visión y tus aportes continuos que contribuyeron enormemente a mejorar la calidad de mi trabajo y por tus comentarios asertivos que también me ayudaron a mejorar como persona y profesional.

Martín Valdez de la empresa Tenaris, por tu apoyo continuo al proyecto y por los consejos en los momentos de inflexión, a María José Cancio y Claudio Morales por sus aportes técnicos.

Al Instituto Sabato por permitirme continuar mi formación académica, a la UNSAM y CNEA por su apoyo institucional. Al Vicerrectorado de la UNSAM por la beca de movilidad otorgada para viajar a realizar mi estadía en el Curtin Corrosion Centre.

A las empresas YPF Tecnología y Tenaris por financiar este proyecto. A CONICET por cofinanciar mi beca doctoral junto YPF Tecnología.

A las personas de los laboratorios de CNEA, YTEC y Curtin Corrosion Centre, que me ayudaron a que finalmente pueda medir, en especial:

Daniel Acosta, Sergio Ilarri, Federico Villanueva, José Cuccinello, Cristian Alderete del Taller Mecánico de la Gerencia Materiales de CAC por mecanizar todas las probetas utilizadas en este trabajo, por ayudarme a fabricar la celda de SSRT y por enseñarme a usar las máquinas. Daniel, tu trabajo en el taller fue imprescindible para poder hacer esta tesis.

Julio Papalia y Jonatan Álvarez, por fabricar los accesorios de vidrio de las celdas de corrosión y permeación.

Claudio Lafont por ayudarme con la instalación de la celda de SSRT en el laboratorio.

Dr. Pablo Bruzzoni y Dra. Carolina Hurtado Norueña, del Grupo de Daño por Hidrógeno de CNEA por permitirme realizar los ensayos de permeación bajo carga gaseosa en su laboratorio y por su asistencia continua. Les estaré por siempre agradecida por haberme enseñado a hacer los ensayos de permeación y explicarme cada pequeño detalle con tanta dedicación y paciencia.

Dr. Daniel Vega, del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Tandar, por los ensayos de DRX con incidencia rasante. He sido muy afortunada en poder cursar con el Dr. Vega y poder realizar ensayos en su laboratorio.

Adriana Domínguez, Ana Marzocca, Dra. Patricia Bozzano y Gonzalo Zbihlei, del Grupo de Microscopía Electrónica de la Gerencia Materiales del CAC por las micrografías SEM que fueron fundamentales en este trabajo.

Ricardo Montero, Guillermo Arnaldo y Ramón Castillo de la sección de Metalografía de la Gerencia Materiales del CAC por su asistencia y consejos oportunos para la preparación de las metalografías y durante la obtención de las micrografías.

Dra. Alejandra Floridia Addato, Dr. Juan Ignacio Jausoro y Dr. Alberto Caneiro del Laboratorio de Microscopía Electrónica de YPF Tecnología por la obtención de las micrografías SEM que fueron fundamentales en este trabajo.

Hugo Soul, por su valiosa ayuda con los análisis realizados por elementos finitos.

Hoda Ehsani, Louis Young, Marisa Wongkaew, Andy Viereckel del Curtin Corrosion Centre por ayudarme a montar la celda de corrosión en el laboratorio de H₂S, y a Elaine Miller y al Dr. Zakaria Quadir del John De Laeter Centre por su ayuda con los ensayos de EBSD.

Sandro Alcántar por el diseño y la impresión en 3D de los accesorios para la celda de permeación.

Ana Kurcin del Instituto Sabato y Virginia Borrego de YPF Tecnología por su ayuda con los trámites, notas y presentaciones al CONICET. Como así también a Mónica Barrientos y a Fernando Necol por su asistencia con las rendiciones de cuentas.

Esteban Rodoni por ser un gran compañero de doctorado: gracias por todo “Rodonis”!

Santiago Parodi, por desarrollar la primera etapa de este trabajo con la máxima dedicación posible.

Martín Rodríguez, por toda su ayuda, Edgar Hornus, por querer discutir sobre corrosión a cualquier hora, Mabel Giordano, Abraham Becerra y Silvia Farina, de Corrosión Básica, por la corrosión y la amistad. Mis compañeros de laboratorio: Eduardo Saenz, Pablo Altamirano y Facundo Herrera, hicieron que el día a día sea más divertido. Mis compañeras y compañeros de Corrosión: Evelina Linardi, Jhon Torres, Denis Valdez, Estefanía Savoy, Juan Carricondo, Damián Vázquez, Rodrigo Perez, Sebastián Rodríguez, y a los más “experimentados”: Silvia Fernández, Liliana Lanzani y Juan Collet.

Gustavo Duffó y Roberto Haddad, gracias por permitirme ser parte del Departamento de Corrosión.

Gladys Domizzi y Alfredo Hazarabedian, dos sólidos investigadores y sobre todo cálidas personas que tuve la oportunidad de conocer en CNEA y gracias al Sabato. Su ejemplo y su abordaje del conocimiento, me ayudó mucho a encontrar mi camino en la investigación.

Marta Longarela, Paula Astone, Viviana Oviedo y Beatriz Pingitore, por hacer más llevaderos los días en el CAC.

Mis compañeros de cátedra del ITBA por las veces que me cubrieron cuando no pude con todo. En especial a Érica Welte por todo lo que compartimos y todo lo que me enseñaste.

Mi familia y mis amigos, por su amor incondicional aun cuando debí alejarme para poder terminar la tesis: mi madre Silvia Salomón y mis hermanas Ivanna Chalfoun y Noelia Chalfoun. A Cocó también por aguantarme durante la pandemia. Mis amigas y amigos que me bancaron estoicamente a lo largo de estos años y aunque muchas veces no pude estar, me acompañaron hasta el final: Raquel Gandolfo, Ezequiel Martínez, Simón Claramonte, Natalia Forcada, Juan Gastell, Etienne Rastoin, Álvaro Robledo y mi “grupo de Río Cuarto”, Pablo Segura, Patricia Medela, Marisel Cicchitti, Augusto Paolini, Mariela Lazarte y Pili, Verónica Vaccalluzzo, Carolina Hurtado y Daniel Ruggeri. A quienes se volvieron clave en la etapa final: Constanza Sanz Palacios por su mirada, Constanza Malègarie por las noches en el patio y el Varela, Maggie Petroni por el volante y la Ciclonopedia, Lili García Carril por la poesía (y las poetas), y Emiliano Méndez por sus respuestas a lo taxidermista de Kiarostami. Mis amigas con las que atravesamos juntas (sin saberlo) la decisión de hacer un doctorado: Sofía Hazarabedian y Mercedes Durán, gracias por su compañía y amistad invencible estos años.

El *ser* más inesperado es uno mismo:
hasta las esfinges nos miran con ojos asombrados.

Silvina Ocampo

Índice

Tabla de Contenidos

Agradecimientos.....	2
Resumen.....	24
Abstract.....	25
Publicaciones.....	26
Participación en Congresos.....	27
Proyectos Científico – Tecnológicos.....	29
Glosario.....	31
Nomenclatura.....	33
Capítulo 1. Introducción.....	34
1.1. Referencias.....	37
Capítulo 2. Revisión bibliográfica.....	40
2.1. Fenómenos de degradación en soluciones con H ₂ S en aceros al carbono y de baja aleación.....	41
2.2. Corrosión agria o <i>sour corrosion</i>	45
2.3. Ampollamiento y Fisuración asistida por hidrógeno.....	46
2.4. Fisuración bajo tensión en medios con H ₂ S (SSC)	47
2.4.1. Factores que afectan la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en medios con H ₂ S.....	50
2.5. Envenenamiento por H ₂ S, solubilidad, transporte de hidrógeno y mecanismos de fragilización por hidrógeno en aceros de baja aleación.....	53
2.5.1. Envenenamiento por H ₂ S.....	53
2.5.2. Solubilidad, atrapamiento y concentración crítica de hidrógeno.....	58
2.5.3. Efecto del atrapamiento en la difusión y solubilidad de hidrógeno.....	65
2.5.4. Mecanismos de fragilización por hidrógeno propuestos.....	71
2.6. Requerimientos para los aceros de baja aleación que operan en medios con H ₂ S.....	73
2.7. Efecto del níquel en la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en H ₂ S de aceros de baja aleación.....	77
2.7.1. Antecedentes históricos: primeras fallas en servicio y el origen de la limitación en el contenido de níquel.....	78

2.7.2. Limitación al contenido de níquel: repercusiones.....	81
2.7.3 Estándares y normalización de ensayos de laboratorio.....	82
2.7.4. Efecto del níquel en la iniciación y propagación de fisuras por SSC....	86
2.8. Reemplazo del burbujeo con H ₂ S por sales de tiosulfato.....	90
2.9. Motivación de esta tesis.....	91
2.10. Referencias.....	93
Capítulo 3. Efecto del níquel en el comportamiento electroquímico de aceros al carbono.....	98
3.1. Introducción.....	98
3.1.1. Tipos de sulfuros de hierro.....	101
3.1.2. Corrosión en presencia de sulfuros de hierro.....	103
3.1.3. Efecto de los cloruros en la corrosión del hierro.....	104
3.2. Objetivos.....	105
3.3. Procedimiento Experimental.....	105
3.3.1. Aleaciones y tratamientos térmicos.....	105
3.3.2. Ensayos electroquímicos.....	107
3.4. Resultados.....	111
3.4.1. Evolución temporal del OCP durante 72 horas.....	111
3.4.1. Comportamiento anódico.....	124
3.4.2. Comportamiento catódico.....	125
3.5. Discusión.....	130
3.5.1. Evolución temporal del OCP y formación de capa de sulfuros.....	130
3.5.2. Comportamiento anódico y catódico.....	140
3.6. Conclusiones.....	141
3.7. Referencias.....	143
Capítulo 4. Efecto del níquel en la solubilidad, difusividad y el atrapamiento de hidrógeno en aceros al carbono.....	146
4.1. Introducción.....	146
4.1.1. Técnica experimental de permeación de hidrógeno.....	152
4.2. Objetivos.....	163

4.3. Procedimiento Experimental.....	164
4.3.1. Preparación de muestras para permeación.....	164
4.3.2. Ensayos de permeación bajo carga de hidrógeno gaseosa.....	165
4.3.3. Caracterización de la microestructura.....	168
4.4. Resultados.....	169
4.4.1. Ensayos de permeación bajo carga gaseosa.....	169
4.4.2. Caracterización de la microestructura.....	184
4.4.3. Efecto de la microestructura en el atrapamiento de hidrógeno.....	187
4.5. Discusión.....	191
4.5.1. Efecto del níquel en el coeficiente de permeación.....	191
4.5.2. Influencia del Ni en la solubilidad de H.....	192
4.5.3. Difusividad aparente y atrapamiento de H en los aceros con Ni.....	193
4.6. Conclusiones.....	197
4.7. Referencias.....	199
Capítulo 5. Influencia del níquel en la fisuración bajo tensión de aceros al carbono en medios acuosos que contienen sulfuros.....	204
5.1. Introducción.....	205
5.1.1. Caracterización de trincheras superficiales.....	205
5.1.1.1. Factores que controlan la formación de trincheras.....	213
5.1.1.1.1. Variables metalúrgicas.....	213
Microestructura.....	213
Tensión de fluencia.....	213
Composición química.....	214
5.1.1.1.2. Variables del medio.....	215
5.1.1.1.3. Variables asociadas a la carga mecánica aplicada.....	215
5.1.2. Técnicas experimentales para determinar la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros.....	216
5.1.2.1. Ensayo de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT): Alcance y limitaciones.....	218

5.2. Objetivos.....	226
5.3. Procedimiento Experimental.....	226
5.3.1. Preparación de probetas de tracción para SSRT.....	226
5.3.2. Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT)	228
5.3.2.1. Metodología empleada para la evaluación de ductilidad.....	231
5.4. Resultados.....	234
5.4.1. Ensayos de tracción en el medio de control.....	234
5.4.2. Ensayos de SSRT a OCP.....	236
5.4.3. Ensayos de SSRT a potenciales anódicos.....	240
5.4.4. Ensayos de SSRT a potenciales catódicos.....	246
5.4.5. Caracterización de superficies de fractura.....	249
5.4.5.1. Ensayos al aire.....	249
5.4.5.2. Ensayos a OCP.....	249
5.4.5.3. Ensayos a potenciales anódicos.....	251
5.4.5.4. Ensayos a potenciales catódicos.....	251
5.4.5.5. Consideraciones adicionales.....	255
5.4.6. Caracterización de fisuras secundaria.....	260
5.4.6.1. Ensayos a OCP.....	261
5.4.6.2. Ensayos a potenciales anódicos.....	262
5.4.6.3. Ensayos a potenciales catódicos.....	263
5.4.7. Pérdida de ductilidad.....	276
5.5. Discusión.....	280
5.5.1. Ensayos de tracción en el medio de control.....	280
5.5.2. Ensayos de SSRT a OCP.....	281
5.5.2.1. Transición de picaduras a trincheras.....	285
5.5.2.2. Transición de trincheras a fisuras.....	287
5.5.2.3. Mecanismos propuestos.....	288
i. Corrosión por camino preferencial.....	289
Efecto de la deformación.....	289
ii. Fisuración por fragilización por hidrógeno.....	292

5.5.3. Ensayos de SSRT a potenciales anódicos.....	295
5.5.3.1. Mecanismos propuestos.....	297
5.5.3.2. Efecto del níquel.....	299
5.5.3.3. Efecto del potencial.....	302
5.5.3.4. Efecto del nivel de tensiones.....	303
5.5.4. Ensayos de SSRT a potenciales catódicos.....	306
5.5.4.1. Influencia del hidrógeno en la deformación plástica.....	309
5.5.5. Severidad del medio.....	311
5.6. Conclusiones.....	313
5.7. Referencias.....	315
5.8. Apéndice.....	319
5.8.1. SSRT a OCP.....	319
5.8.2. SSRT bajo potenciales anódicos.....	324
5.8.3. SSRT bajo potenciales catódicos.....	329
Capítulo 6. Conclusiones.....	334
Capítulo 7. Trabajos a futuro.....	339
Capítulo 8. Bibliografía.....	340

Listado de Tablas

Tabla 2.1. Aceros de grados comerciales según API 5CT y de grados propietarios para servicio agrio ($p_{H_2S} \geq 0,345$ kPa).	77
Tabla 2.2. Características de los aceros que fallaron en los pozos de gas agrio en Canadá.	79
Tabla 2.3. Comparación de los requisitos de las normas para aceros de baja aleación en medios con H_2S	84
Tabla 3.1. Propiedades y características de los sulfuros de hierro identificados como productos de corrosión en el sistema Fe- H_2S - H_2O	102
Tabla 3.2. Composición química y propiedades mecánicas de los aceros utilizados.	107
Tabla 4.1. Energías de interacción para distintos tipos de trampas.	149
Tabla 4.2. Energía de atrapamiento, $ E_b $, y densidad de trampas, N_r , para los aceros evaluados.	183
Tabla 4.3. Tamaño de grano austenítico previo para los aceros utilizados en este trabajo expresados en función del Número ASTM [G] y su diámetro medio [μm].	184
Tabla 4.4. Densidad de trampas [sitios cm^{-3}] estimada para átomos de Ni en solución sólida, bordes de granos austeníticos previos e interfases ferrita- Fe_3C para los aceros ensayados en función del contenido de níquel.	189
Tabla 5.1. Ensayos estandarizados en NACE TM 0177 para la determinación de la resistencia a la fisuración por SSC de aceros al carbono y LAS.	222
Tabla 5.2. Propiedades mecánicas de los aceros utilizados medidas por triplicado en el medio de control.	235
Tabla 5.3. Elongación plástica a la rotura ($E_{p,e}$) y reducción de área (RA_e) para cada composición y las relaciones de elongación plástica (ER) y de reducción de área (RRA) obtenida respecto del medio de control. Todos los valores corresponden a promedios y se incluye la desviación estándar correspondiente a los ensayos por duplicado.	238
Tabla 5.4. Elongación plástica a la rotura ($E_{p,e}$) y reducción de área (RA_e) y las respectivas relaciones ER y RRA bajo polarización anódica. Todos los valores corresponden a promedios y sus correspondientes desvíos estándar calculados a partir de los ensayos por duplicado.	243

Tabla 5.5. Elongación plástica promedio a la rotura obtenida a partir de las curvas de tracción al aire ($E_{p,c}$) y de SSRT bajo polarización catódica ($E_{p,e}$) utilizadas para calcular la relación de elongación plástica (ER) expresada en porcentaje, y reducción de área medida (RA_e) utilizada para calcular la relación de reducción de área (RRA) Los valores representan promedios de los ensayos por duplicados y en todos los casos se indica el desvío estándar correspondiente. 247

Tabla 5.6. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de la caracterización de las indicaciones secundarias en la zona calibrada de las probetas: número de indicaciones por mm evaluado ($\#/mm$), profundidad (d) y ancho (a) promedio, y relación de aspecto (d/a). Se incluye una descripción del daño observado junto a un código de colores para corrosión generalizada (verde), trincheras sin fisuras en su fondo (amarillo), microfisuras y fisuras nucleadas a partir de las trincheras (rojo). 268

Listado de Figuras

Figura 2.1. Clasificación de los fenómenos de degradación originados en aceros al carbono y de baja aleación por la presencia de H_2S en soluciones acuosas.	44
Figura 2.2. Esquema de la formación de la capa de sulfuros por corrosión agria y los procesos asociados de absorción y recombinación de hidrógeno.	46
Figura 2.3. Condiciones necesarias para la ocurrencia de la fisuración bajo tensión en medios con H_2S	48
Figura 2.4. Severidad del medio de acuerdo al pH local y la presión parcial de H_2S	51
Figura 2.5. Mapa de estabilidad de las especies H_2S , HS^- y S^{2-} de acuerdo al pH de un sistema cerrado a $25^\circ C$	54
Figura 2.6. Isobaras de variación de la solubilidad de hidrógeno en hierro de acuerdo a la temperatura.	59
Figura 2.7. Esquemas de una red cristalina donde existe una dirección preferencial de salto desde la posición B hacia A i) por presencia de fuerzas atractivas y ii) por distorsión de la red.	61
Figura 2.8. Esquema de trampas y antitrampas, donde E_a es la energía de activación para el salto entre NILS y E_T , es la energía de interacción.	64
Figura 2.9. Representación esquemática del mecanismo de HEDE en el que se debilitan los enlaces interatómicos de a) la red cristalina por hidrógeno disuelto en la misma, b) por hidrógeno absorbido, c) hidrógeno atrapado en la interfase matriz/precipitado.	72
Figura 2.10. Mecanismo de HELP en el que se observa que el hidrógeno asiste al movimiento de dislocaciones que da lugar a plasticidad localizada en la zona próxima a la punta de la fisura.	72
Figura 2.11. Mecanismo de AIDE en el que la fisura crece por la nucleación de dislocaciones asistida por el hidrógeno adsorbido y la coalescencia de hoyuelos (cavidades) en la zona de plasticidad localizada en la punta de la misma.	73
Figura 2.12. Clasificación de los aceros en función de su resistencia mecánica y la severidad del medio.	76
Figura 2.13. Tensión crítica obtenida por ensayos de flexión en tres puntos en función de la dureza para aceros SAE 4340 y SAE 4140 bajo distintos	

tratamientos térmicos. Las líneas de trazo representan los límites en la tensión crítica ($Sc = 10$) y dureza (235 HB). 81

Figura 2.14. Línea de tiempo de los hitos más significativos en la historia del mecanismo de la fisuración bajo tensión en medios con H_2S 84

Figura 2.15. Representación esquemática del mecanismo de SSC en el que las cavidades actúan como iniciadores de fisuras que propagan por fragilización de hidrógeno. 88

Figura 3.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema H_2O-H_2S a $25^\circ C$ 100

Figura 3.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema $Fe-H_2O$ a $25^\circ C$ 100

Figura 3.3. Diagrama de Pourbaix para el sistema $Fe-H_2O-H_2S$ a $25^\circ C$. .100

Figura 3.4. Configuración experimental de los ensayos electroquímicos..109

Figura 3.5. Evolución del potencial a circuito abierto durante la primera hora de exposición a la solución NACE TM 0177 A base (símbolos llenos) y a la sustituida con $10^{-3} M S_2O_3^{2-}$ (símbolos vacíos) para los aceros al carbono con 0%, 0,5% y 5% p/p Ni. La medición se realizó cada un segundo, pero se presentan como puntos de dispersión unidos por una línea para mejor visualización. 113

Figura 3.6. Medición de potencial a circuito abierto para los aceros con 0%, 0,5%, 1%, 3% y 5% Ni expuestos durante 72 horas en la solución NACE TM 0177 A sustituida con $10^{-3} M S_2O_3^{2-}$, por duplicado. La medición se realizó cada un segundo, pero se presentan como puntos de dispersión unidos por una línea para mejor visualización. 114

Figura 3.7. Superficies de las probetas a) sin níquel, b) 0,5 % p/p Ni y c) 5 % p/p Ni, luego de una hora de inmersión en la solución NACE TM 0177 A sustituida con $10^{-3} M S_2O_3^{2-}$. Los potenciales medidos en ese momento fueron a) -675,4 mV_{ECS} b) -621,3 mV_{ECS} y, c) -536,4 mV_{ECS}. 114

Figura 3.8. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero sin níquel luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con $10^{-3} M S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha). 115

Figura 3.9. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero con 0,5 %Ni luego de 72 horas de exposición horas a la solución NACE TM 0177 A sustituida con $10^{-3} M S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha)..... 116

Figura 3.10. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero con 1 %Ni luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha).	117
Figura 3.11. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero con 3 %Ni luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha).	118
Figura 3.12. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero con 5 % Ni luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha).	119
Figura 3.13. Aspecto de la capa formada sobre la superficie metálica (izquierda) y los espectros obtenidos por EDS para los aceros con 0, 0,5 y 5 %Ni (derecha).	122
Figura 3.14. Patrones obtenidos por difracción de rayos X con la técnica de incidencia rasante para el acero sin níquel pulido hasta papel de SiC de granulometría 600 (abajo) y en presencia de la capa formada luego de 72 horas a circuito abierto en la solución NACE sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ (arriba).	123
Figura 3.15. Patrones obtenidos por difracción de rayos X con la técnica de incidencia rasante para el acero con 5 %Ni sin capa y pulido hasta papel de SiC de granulometría 600 (abajo) y en presencia de la capa formada luego de 72 horas a circuito abierto en la solución NACE sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ (arriba).	123
Figura 3.16. Aspecto de la superficie metálica luego de la preparación superficial previa (secuencia de papel abrasivo SiC de granulometrías 220, 320, 400 y 600) y 30 segundos de inmersión en la solución de limpieza con HCl inhibido para el acero sin níquel (izquierda) y el acero con 5 % Ni (derecha).	124
Figura 3.17. Curvas de polarización anódica potenciodinámica obtenidas luego de 24 horas de exposición a circuito abierto a la solución desaireada NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$	127
Figura 3.18. Curvas de polarización anódica potenciodinámicas obtenidas luego de 24 horas de exposición a circuito abierto a la solución NACE TM 0177 A base desaireada.	127

- Figura 3.19.** Comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas anódicas obtenidas para 0, 0,5 y 5 %Ni luego de 24 horas de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A base (símbolos llenos) y sustuida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ (símbolos vacíos). 128
- Figura 3.20.** Curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas luego de 24 horas de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A sustuida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ 128
- Figura 3.21.** Curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas luego de una hora de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A base. 129
- Figura 3.22.** Comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas para 0 %, 0,5 % y 5 % p/p Ni luego de una hora de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A base (símbolos llenos) y al cabo de 24 horas de inmersión en la solución sustuida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ (símbolos vacíos). 129
- Figura 3.23.** Diagrama de Pourbaix del sistema $S_2O_3^{2-}$ -H₂O calculado para condiciones estándar de presión (1 atm) y temperatura (298 K) considerando una concentración de 10^{-3} M para todas las especies disueltas, $HS_2O_3^-$, $S_2O_3^{2-}$ y H₂S, de acuerdo a las reacciones 1 – 7. Los símbolos representan los valores de OCP obtenidos luego de 72 horas de exposición en la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$. Notar que los mismos se reportan en la escala del electrodo normal de hidrógeno. 131
- Figura 3.24.** Potenciales de circuito abierto medidos al sumergir las probetas (símbolos de color negro) y luego de 72 horas (símbolos de color gris) en la solución NACE TM 0177 A base (símbolos llenos) y la sustituida con tiosulfato (símbolos vacíos). Las líneas se agregaron para facilitar la visualización. 132
- Figura 3.25.** Diagrama de fases para Ni-S. 136
- Figura 3.26.** Diagramas de equilibrio de Potencial – pH para hierro (izquierda) y níquel (derecha) en soluciones con tiosulfato, calculados por Marcus y Protopopoff para una concentración de $S_2O_3^{2-}$ de $0,5 \times 10^{-4}$ M a 25°C y la mínima concentración necesaria para que haya corrosión del metal (10^{-6} M) y superpuestos con el diagrama de Pourbaix del metal correspondiente, donde se observa la región de estabilidad termodinámica de una capa bidimensional de azufre adsorbido (S_{ads}) para distintos niveles de cobertura (θ_s) de la superficie metálica, en relación con otras especies adsorbidas como el H₂O a bajos potenciales y O₂ a potenciales mayores.³⁹ El rango de pH y potenciales medidos en los aceros luego de 72 horas en este trabajo se recuadraron en gris. 139

Figura 4.1. Esquema de una red cristalina que contiene un sitio de trampa cuyo nivel de energía de atrapamiento (E_b) se encuentra en un nivel de energía más bajo que los NISL y cuya barrera de energía equivale a la energía de activación entre saltos a sitios normales de red (E_d) y un término adicional (E'). La suma de la energía de barrera y $ E_b $ equivale a la energía de interacción (E_T). La distancia entre sitios corresponde a λ	150
Figura 4.2. Esquema de la configuración experimental para permeación de hidrógeno con a) carga de hidrógeno gaseosa, b) generación de hidrógeno a OCP, c) generación de hidrógeno bajo carga catódica. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo, POT: potencióstato.	157
Figura 4.3. Esquema del experimento de permeación de hidrógeno de Devanathan-Stachurski en una membrana de espesor L , donde la superficie de entrada ($x = 0$) se encuentra expuesta a una concentración máxima $C_H = C_0$ al comienzo del mismo y la de salida ($x = L$) es nula $C_H = 0$ en todo momento.	158
Figura 4.4. Configuración experimental de la celda de Devanathan-Stachurski para los ensayos de permeación de hidrógeno bajo carga gaseosa. RE: electrodo de referencia, CE: contraelectrodo.	167
Figura 4.5. Transitorios de carga y de desorción obtenidos por permeación de hidrógeno obtenidos experimentalmente (símbolos) mediante carga gaseosa a 30°C, 50°C y 70°C y sus correspondientes curvas de ajuste (líneas sólidas) en función del contenido de níquel de cada acero.	172
Figura 4.6. Segundo transitorio creciente de permeación de hidrógeno a 30°C de acuerdo al contenido de níquel de cada muestra.	174
Figura 4.7. Gráfico de Arrhenius para los coeficientes de permeación calculados para hierro puro ⁴² y los aceros de interés a 30°C, 50°C y 70°C. Las energías de activación de permeación indicadas se calcularon a partir de la pendiente de las rectas de ajuste. Las barras de error indican la desviación estándar.	175
Figura 4.8. Concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales (C_0) para hierro puro ⁴⁸ y en función del contenido de níquel en los aceros para cada temperatura de ensayo. Las barras indican la desviación estándar para cada par de probetas ensayadas y las líneas de trazo corresponden a los ajustes lineales por el método de cuadrados mínimos.	176
Figura 4.9. Coeficientes de difusión aparentes calculados para los transitorios de crecimiento, $D_{ap} \uparrow$ (símbolos llenos) y de decrecimiento, $D_{ap} \downarrow$ (símbolos vacíos) a 30°C, 50°C y 70°C. Excepto para el acero con 0,5%Ni, el resto de los materiales presentaron valores similares para los transitorios consecutivos a 30°C. Las barras de error representan la desviación estándar.	177

Figura 4.10. Transitorios de carga de hidrógeno experimentales (símbolos) junto a su correspondiente ajuste (líneas sólidas) normalizados por la densidad de corriente de permeación, i_{Hss} en función de $\tau = D_L t / L^2$ para cada acero a 30, 50 y 70°C. El transitorio de carga de hidrógeno teórico para hierro recocido en ausencia de trampas se señaló como “Difusión en la red de Fe”.	178
Figura 4.11. Transitorios de desorción de hidrógeno obtenidos a 30°C para los aceros utilizados en este trabajo.	179
Figura 4.12. Concentración subsuperficial de hidrógeno total ($C_{0,r}$), en sitios intersticiales (C_0) y de hidrógeno atrapado reversiblemente (C_r) en función del contenido de níquel en los aceros estimadas a partir de los transitorios de carga y de descarga, para cada temperatura ensayada, en equilibrio con 1 atm de H ₂ . Las barras indican la desviación estándar para cada par de probetas ensayadas.	182
Figura 4.13. Mapas coloreados de orientación los granos de acuerdo a la dirección Z de las figuras de polos inversas de aceros con a) 0% Ni, b) 1% Ni, c) 5% Ni; d), e) y f) corresponden a los mapas de desorientación KAM para los aceros a), b) y c), respectivamente, obtenidos con EBSD a partir de los planos que contienen las direcciones transversal y de laminación.	185
Figura 4.14. Análisis del carácter de borde de grano con EBSD para los aceros con a) 0% Ni, b) 0,5% Ni y c) 5% Ni.	186
Figura 4.15. Micrografías obtenidas con MEB donde se muestran los carburos y su distribución para los aceros con a) 0% Ni, b) 0,5% Ni, c) 1% Ni, d) 3% Ni y e) 5% Ni, a una magnificación de 40.000 X, Ataque con Nital al 2%.	187
Figura 5.1. Morfologías de trincheras superficiales y parámetros de caracterización.	207
Figura 5.2. Morfología de las indicaciones reportadas en la bibliografía disponible para aceros al carbono y de baja aleación con y sin níquel, en medios con H ₂ S.	208
Figura 5.3. Influencia de la velocidad de deformación en un ensayo de SSRT en el grado de fragilización para fenómenos controlados por SCC (1) y por fragilización por hidrógeno (2).	219
Figura 5.4. Probeta de tracción utilizada para ensayos de SSRT de acuerdo a la norma NACE TM 0198.	227
Figura 5.5. Instalación para llevar a cabo ensayos de SSRT.	230
Figura 5.6. Curvas de tensión-deformación obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta a OCP (líneas sólidas) y en el medio de control (líneas de trazos) para las aleaciones evaluadas.	237
Figura 5.7. a) Evolución del potencial de circuito abierto durante las 24 horas de la etapa de preacondicionamiento de las muestras y luego de	

aplicar la carga mecánica uniaxial en los ensayos de SSRT hasta alcanzar la rotura de las mismas.	238
Figura 5.7. b) Evolución temporal del OCP en ausencia de tensiones y durante el ensayo de SSRT.	239
Figura 5.8. Curvas de tensión-deformación obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta a potencial anódico (líneas sólidas) y en el medio de control (líneas de trazos) para las aleaciones evaluadas.	243
Figura 5.9. a) Curvas de densidad de corriente (i) en función del tiempo para los ensayos realizados bajo polarización anódica potencioestática. El potencial anódico utilizado se indicó en las curvas correspondientes a cada composición de acero.	244
Figura 5.9. b) Evolución temporal de la densidad de corriente en función del ensayo de SSRT.	245
Figura 5.10. Curvas de tensión-deformación obtenidas bajo polarización potencioestática catódica a un potencial de -200 mV _{ECS} vs. OCP. Se incluyeron las curvas obtenidas en el medio de control para comparación.	247
Figura 5.11. Evolución de la densidad de corriente catódica medida (en valor absoluto) luego de polarizar potencioestáticamente las muestras a 200 mV por debajo del OCP durante la etapa inicial de preacondicionamiento (24 h) y posterior ensayo de SSRT. El potencial correspondiente a cada ensayo se encuentra indicado en cada curva.	248
Figura 5.12. Superficies de fractura obtenidas luego de ensayos de a) tracción al aire; y de SSRT a b) OCP, c) potenciales anódicos, y d) potenciales catódicos para los aceros al carbono con 0% a 5% Ni.	253
Figura 5.13. Detalles de las superficies de fractura obtenidas luego de ensayos de tracción al aire para a) 0% Ni y b) 5% Ni y de SSRT a OCP para c) 0% Ni, d) 0,5% Ni, e) 1% Ni y f) 5% Ni.	257
Figura 5.14. Comparación de las superficies de fractura obtenidas luego de SSRT a OCP (izquierda) y a potencial anódico (derecha) para a) - b) 0,5% Ni y c) - d) 3 % Ni, en zonas correspondiente a trincheras superficiales.	258
Figura 5.15. Superficies de fractura correspondientes a los ensayos de SSRT a potenciales catódicos de los aceros con: a) y b) 0% Ni; c) y d) 0,5%Ni; y, e) 1% Ni. Las flechas indican la zona donde inició el proceso de fisuración.	259

Figura 5.16. Superficie de fractura del acero con 5% Ni luego del ensayo SSRT a potencial catódico.	260
Figura 5.17. Aspecto de la zona calibrada luego de los ensayos de SSRT a potenciales catódicos (izq.), a OCP (centro) y potenciales anódicos (der.). .	265
Figura 5.18. Cortes transversales de las probetas luego de los ensayos de SSRT a potenciales catódicos (izquierda), a OCP (centro) y potenciales anódicos (derecha).	266
Figura 5.19. Densidad de indicaciones secundarias por milímetro de probeta evaluado en función del contenido de níquel.	267
Figura 5.20. Profundidad promedio de las indicaciones secundarias (d). .	267
Figura 5.21. Ancho promedio de las indicaciones secundarias (a).	267
Figura 5.22. Factor de forma (d/a) de las indicaciones secundarias evaluadas.	267
Figura 5.23. Detalle de las morfologías de las indicaciones encontradas en los aceros con 0,5%Ni (arriba) y 3%Ni (abajo). Ataque con Nital 2%. Se indica la orientación de la probeta respecto del de las micrografías.	269
Figura 5.24. a) Fisura nucleada en una trinchera en el acero con 5% Ni donde se observa que la misma es intergranular respecto de los bordes de grano austeníticos previos y la propagación es discontinua a medida que avanza hacia el interior de la muestra. b) Picaduras nucleadas en la zona calibrada que a mayor magnificación mostraron un aspecto alargado que pudo dar lugar a las trincheras.	270
Figura 5.25. Aspecto de la zonas calibrada y la de transición hacia el hombro de la probeta observadas bajo MEB para a) y b) 0% Ni, c) y d) 0,5% Ni, e) y f) 1% Ni, g) y h) 3% Ni, y i) y k) 5% Ni.	271
Figura 5.26. Modelización mediante elementos finitos del estado de tensiones de una probeta de las dimensiones establecidas en la Figura 5.4 durante un ensayo de tracción uniaxial a la tensión de fluencia donde se observa a) Mapa de distribución de tensiones y b) Perfil de tensiones en la superficie.	273
Figura 5.27. Microfisuras nucleadas durante los ensayos de SSRT bajo polarización catódica observadas en la zona calibrada con SEM (izquierda) y sus respectivos cortes transversales (derecha).	274

- Figura 5.28.** Fisuras paralelas a la dirección del esfuerzo de tracción aplicado para los aceros sin níquel (arriba), 3%Ni (centro) y 5%Ni (abajo). Se detalla la ubicación de las mismas en las superficies de fractura. 275
- Figura 5.29.** Reducción de área medida, RA, según la Ecuación 5.4 en función del contenido de níquel para potenciales catódicos, OCP y potenciales anódicos. Para este último se incluye una corrección teniendo en cuenta la pérdida de material por corrosión durante el rango elástico. 278
- Figura 5.30.** Relación de elongación plástica a rotura promedio, ER, calculada para potenciales catódicos, OCP y potenciales anódicos para los aceros ensayados. Las barras verticales representan la desviación normal a partir de los ensayos realizados por duplicado. Los símbolos se desplazaron de la línea de composición nominal para mejorar su visualización. 279
- Figura 5.31.** Relación de reducción de área promedio, RRA, en función del contenido de níquel para las tres condiciones electroquímicas, considerando la corrección a potenciales anódicos (y su corrección por corrosión). Las barras verticales representan el desvío normal correspondiente a los ensayos por duplicado. Los símbolos se desplazaron de la línea de composición para mejorar su visualización. 279
- Figura 5.32.** RRA (corregida por corrosión en el caso de los potenciales anódicos) en función de la cobertura de las trincheras superficiales en la zona calibrada. 283
- Figura 5.33.** a) Esquema de las líneas de fuerza en presencia de una picadura hemisférica en la superficie de una probeta sometida a tracción uniaxial y de la distribución de los campos de tensiones en la zona aledaña al concentrador de tensiones; b) Transición de picadura a trinchera en la zona de mayor concentración de tensiones. 286
- Figura 5.34.** Esquema del mecanismo de nucleación por APC y propagación por fragilización por hidrógeno propuesto por Yamane. 290
- Figura 5.35.** Esquema secuencial de la nucleación de una trinchera y su posterior crecimiento por disolución anódica asistida por deformación durante el régimen elástico luego de la rotura de la capa y la formación de un *pit*, o debido a la creación de un escalón de deslizamiento en el régimen de deformación plástica. Se incluyen ambos regímenes en el mismo gráfico por practicidad. 291
- Figura 5.36.** Esquema de la punta de una trinchera en la que nuclea y propaga una fisura asistida por hidrógeno. 294
- Figura 5.37.** Superficies de fractura del acero con 5% Ni ensayado por SSRT a a) OCP y b) -200 mV_{ECS} vs. OCP. 295
- Figura 5.38.** Esquemmatización de la evolución temporal de la corriente durante mecanismo de disolución anódica por escalón de deslizamiento a una velocidad de repasivación i) alta, ii) intermedia y iii) baja. 298

Figura 5.39. Tensión umbral para la formación de trincheras, σ_{trench} , en función del contenido de Ni. Las líneas se agregaron para una mejor visualización de la relación encontrada.	305
Figura 5.40. Relación entre el factor crítico de intensificación de tensiones afectado por hidrógeno (K_H) afectado por hidrógeno con la concentración de hidrógeno disuelto en la punta de la fisura, mostrando los distintos modos de fisuración asistidos por hidrógeno. La flecha gris indica el camino de $K_{aplicado}$ y concentración de hidrógeno en la punta de una fisura crecientes durante un ensayo de tracción uniaxial. Referencias: IG: intergranular, QC: cuasiclivaje y MVC: coalescencia de microhoyuelos.	310
Figura 5.41. Dimensiones de un defecto semielíptico superficial.	310
Figura 5.42. Severidad del medio utilizado por Yamane, Craig y en este trabajo en función del pH y la presión parcial de H_2S de acuerdo a la clasificación de la norma NACE MR0175/ISO 15156.	312
Figura 6.1. Resumen gráfico de la metodología experimental utilizada en esta tesis.	334

Resumen

El contenido de níquel en los aceros de baja aleación (*Low Alloy Steels*, LASs) está limitado a un valor máximo de 1% p/p Ni desde 1975 de acuerdo a la norma NACE MR0175/ISO 15156 para su utilización en la industria de producción de gas y petróleo (*Oil & Gas*, O&G). Esta restricción se impone con el fin de evitar la corrosión (o fisuración) bajo tensión en medios agrios, o con H_2S , (*Sulfide Stress Cracking*, SSC) en LASs. El SSC se acepta como un caso particular de fragilización por hidrógeno y representa una de las principales amenazas a la integridad de componentes de industrias del O&G. La ocurrencia de este fenómeno depende de la severidad del medio, del estado de tensiones y de la microestructura del componente, en especial, de la presencia de fases duras y frágiles. Más allá de la restricción mencionada, basada en ensayos realizados entre 1960 y 1970, el Ni aumenta la tenacidad y la resistencia mecánica e incluso disminuye la temperatura de transición dúctil frágil de los LASs sin penalizar su soldabilidad. Estas características lo transforman en un elemento aleante deseado en vistas de las condiciones cada vez más extremas (presiones mayores a 103 MPa y temperaturas entre -60 y $177^\circ C$) que implican la exploración y producción de O&G. Sin embargo, el Ni disminuye la temperatura crítica Ac_1 al ser un estabilizador del campo austenítico por lo que la presencia de martensita sin revenir en la microestructura final puede resultar inadvertida en caso de revenidos a altas temperaturas para reducir la dureza final por debajo de 22 HRC, según la norma.

El objetivo de esta tesis es la evaluación el efecto del Ni, independientemente del de otros aleantes, en la SSC abordando por separado la influencia de dicho elemento en la cinética de reacción anódica y catódica como así también su rol en la difusión y atrapamiento de hidrógeno, en presencia y ausencia de cargas mecánicas aplicadas. Se utilizaron aceros de laboratorio en los que únicamente se varió el contenido de Ni entre 0 y 5%, templados y revenidos teniendo en cuenta la influencia del %Ni en Ac_1 . Se obtuvo una microestructura final cercana a 100% de martensita revenida con propiedades mecánicas similares entre sí. Se concluyó que en el medio agrio simulado utilizado y al potencial de circuito abierto, el níquel promueve la formación de una capa de sulfuros de hierro y de níquel responsable de reducir la cinética anódica. En presencia de cargas mecánicas aplicadas el níquel favorece la formación de trincheras superficiales, una forma particular de picaduras profundas, asistidas por disolución anódica y deformación plástica, en cuya punta pueden nuclear y propagar fisuras asistidas por hidrógeno absorbido en el acero ayudado por el H_2S , que inhibe la recombinación a H_2 . Se determinó que la tensión umbral a partir de la cual se forman dichas trincheras depende del %Ni y se encuentra por debajo de la tensión de fluencia. Respecto a su interacción con el hidrógeno, se observó que el níquel retarda la difusión de hidrógeno sin repercutir sustancialmente sobre su solubilidad y que no promueve el atrapamiento irreversible en los aceros estudiados.

Palabras clave: sulfide stress cracking, aceros de baja aleación, níquel, fragilización por hidrógeno, corrosión, permeación de hidrógeno, tiosulfato.

Abstract

The nickel content in low alloy steels (LASs) for Oil & Gas (O&G) production and exploration has been limited to a maximum of 1 wt.%Ni since 1975 according to NACE MR0175/ISO 15156. This restriction is mainly imposed to avoid the sulfide stress cracking (SSC) of LASs in presence of H₂S or sour environments. SSC is accepted as a particular case of hydrogen embrittlement and it is among the principal integrity threats in the O&G industry. The occurrence of this phenomenon depends on the severity of the environment, the applied/residual stresses, and the microstructure of the component, in particular, if hard and brittle phases are present. Ni addition increases the toughness and the yield strength, and even decreases the brittle ductile transition temperature of LASs without sacrificing the weldability. These characteristics turns Ni a desirable alloying element in steels considering that O&G exploration and production involves increasingly extreme conditions (pressures greater than 103 MPa and temperatures between -60 and 177°C). As an austenite stabilizer, Ni decreases the critical temperature Ac1 which favors the presence of unnoticed untempered martensite in the final microstructure in case of high temperature tempering to adjust the hardness of steels below 22 HRC according to NACE MR175/ISO 15156.

The aim of this thesis is to evaluate the Ni effect, independently of other alloying elements, on SSC by addressing separately the influence of Ni on anodic and cathodic reaction kinetics as well as its role in diffusion and hydrogen trapping in the presence and absence of applied mechanical loads. Laboratory steels where only the Ni content was varied between 0 and 5 wt.% were quenched and tempered considering the influence of %Ni in Ac1. A final microstructure close to 100% tempered martensite with similar mechanical properties between all the steels studied was obtained. It was concluded that in the simulated sour environment and at open circuit potential, nickel promotes the formation of a layer of iron and nickel sulfides that hindered the anodic kinetics. When there are applied mechanical loads, nickel favors the formation of surface trenches, a particular form of deep pits, assisted by anodic dissolution and plastic deformation, that can nucleate cracks at their tips which propagate assisted by the absorbed hydrogen in the steel, enhanced by H₂S, which inhibits the recombination of hydrogen to its gaseous form. It was determined that the threshold stress for trench formation depends on the %Ni and it is well below the yield stress. Regarding its interaction with absorbed hydrogen, it was observed that nickel retards hydrogen diffusion without substantially affecting its solubility and that it does not promote irreversible trapping in the steels studied.

Keywords: sulfide stress cracking, low alloy steels, nickel, hydrogen embrittlement, corrosion, hydrogen permeation, thiosulfate.

Publicaciones

1) “From pits to cracks: A review of 45-years of published research on surface trenches in low alloy steels exposed to H₂S - containing environments” . D.R. Chalfoun, T. Perez, M. Iannuzzi, M.A. Kappes. Conference Proceeding Paper #C2022-17957. AMPP Conference 2022, San Antonio, Texas, USA.

2) “ Hydrogen solubility, diffusivity, and trapping in quenched and tempered Ni-containing steels” . D.R. Chalfoun, M.A. Kappes, P. Bruzzoni, M. Iannuzzi. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 47, Issue 5, 15 January 2022, Pages 3141-3156.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.251>

3) “Técnicas experimentales para determinación de resistencia a Sulfide Stress Cracking (SSC) mediante el estudio de parámetros relacionados con la microestructura de aceros de baja aleación de uso en la industria del Oil & Gas (O&G)” . D. Chalfoun, M. Kappes, J.L. Otegui. “4º Congreso de Integridad y Corrosión en la Industria del Petróleo y del Gas del IAPG”, Trabajo Extendido.

4) “Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels for Oil and Gas Production: Revisiting the Effect of Ni as an Alloying Element” . D.R. Chalfoun, M.A. Kappes, M. Iannuzzi, R.M. Carranza, L.A. Aguirre, T.E. Perez. Conference Proceeding Paper #C2021-16549. NACE Corrosion Conference and Expo, 2021.

5) “Estrategias para el desarrollo de materiales para la industria del O&G del futuro: níquel como aleante en aceros de baja aleación. Parte I y II.” D.R. Chalfoun, M.A. Kappes, W. Morris, L.A. Aguirre. Revista YPF Desafíos #015 y #016, 2019.

Participación en Congresos

1) “Influencia del níquel en la fisuración bajo tensión de aceros de baja aleación en medios agrios”, D.R. Chalfoun, M.A. Kappes, W. Morris, L.A. Aguirre, J.L. Otegui, M. Iannuzzi. 20° Congreso Internacional de Materiales SAM - CONAMET, Mar del Plata, 2-6 de mayo de 2022. Presentación Oral.

2) “From pits to cracks: A review of 45-years of published research on surface trenches in low alloy steels exposed to H₂S-containing environments”, D.R. Chalfoun, T. Perez, M. Iannuzzi, M.A. Kappes, Conference Proceeding Paper C2022-17957, AMPP Annual Conference and Expo, NACE Intl., Houston, TX, USA, 6-10 marzo de 2022 (Virtual). Presentación Oral.

3) “Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels for Oil and Gas Production: Revisiting the Effect of Ni as an Alloying Element”, D.R. Chalfoun, M.A. Kappes, M. Iannuzzi, R.M. Carranza, L.A. Aguirre, T.E. Perez. Conference Proceeding Paper C2021-16549, Corrosion Conference and Expo 21, NACE Intl., Houston, TX, USA, 19-20 de Abril de 2021 (Virtual). Presentación Oral.

4) “Técnicas experimentales para determinación de resistencia a Sulfide Stress Cracking (SSC) mediante el estudio de parámetros relacionados con la microestructura de aceros de baja aleación de uso en la industria del Oil & Gas (O&G)”, D. Chalfoun, M. Kappes, J.L. Otegui. 4° Congreso de integridad y corrosión en la industria del petróleo y gas, 31 de Mayo al 2 de Junio 2021 (Virtual). Presentación Oral.

5) “Efecto del níquel en la resistencia a la fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros en aceros de baja aleación”, D.R. Chalfoun, Séptimo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales (JIM) 2019, Rosario, Santa Fe, 5 y 6 de septiembre de 2019. Trabajo premiado en la categoría de Investigación de Postgrado. Presentación de Póster.

6) “Influence of nickel content in sulfide stress cracking of low alloy steels”, D.R. Chalfoun, M.A. Kappes, J.L. Otegui, R.M. Carranza, M. Iannuzzi, M.

Valdez, T. Perez, L.A. Aguirre, LatinCorr XI Congreso Latinoamericano de Corrosión, Buenos Aires, 23-25 de octubre de 2018. Organizado por: National Association of Corrosion Engineers (NACE). Presentación Oral.

7) “Rol del níquel en la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en medios agrios de aceros de baja aleación”, D.R. Chalfoun, M.A. Kappes, R.M. Carranza, M. Iannuzzi, J.L. Otegui, L.A. Aguirre, T. Perez, M. Valdez, 18º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM - CONAMET, San Carlos de Bariloche, 1-5 de octubre de 2018. Presentación Oral.

8) “Effect of nickel content in sulfide stress cracking of low alloy steels”, M.A. Kappes, D.R. Chalfoun, R.M. Carranza, M. Iannuzzi. Materials Science and Engineering Congress (MSE) 2018, Darmstadt, Alemania, 26-28 de septiembre de 2018.

Proyectos Científico – Tecnológicos

1) Convenio SIDERCA Y-TEC UNSAM

Objetivos del proyecto: UNSAM, SIDERCA e Y-TEC estudiarán la influencia del Ni en la resistencia en medios sulfhídricos de aceros al carbono. La idea es encontrar si realmente existe un efecto negativo de la adición de níquel, en tenores mayores al 1 %, en la resistencia de aceros al carbono y de baja aleación a la fisuración en medios ricos en sulfhídrico, tales como los que pueden presentarse en la producción de gas y petróleo.

Director de la actividad: Mariano A. Kappes

Tipo de actividad: Investigación Básica

Contrapartes: SIDERCA, Y-TEC

Radicación: Centro Atómico Constituyentes, General San Martín, Buenos Aires

Investigadores que participan del proyecto y pertenecen a las carreras:

Kappes, Mariano Alberto

DNI: -29193555 CUIT/CUIL: 23-29193555-9 E-mail: kappes@cnea.gov.ar

Investigadores que participan del proyecto y no pertenecen a las carreras que se presentan a acreditación.

Otegui, José Luis

Grado académico máximo: Doctor

Categoría de investigador: Investigador Superior

Institución que categoriza: CONICET

Institución en la que se desempeña: INSTITUTO MALVINAS

Morris, Walter

Grado académico máximo: Doctor

Categoría de investigador: Investigador

Institución que categoriza: CONICET

Institución en la que se desempeña principalmente: Y-TEC

Alumnos de las carreras del ITS que participan en el proyecto:

Chalfoun, Dannisa Romina

Agentes evaluadores y financiadores: SIDERCA Y-TEC CONICET

Monto total: \$1.000.000 (pesos argentinos)

Duración del proyecto:

- Fecha de inicio: 26/02/15

- Fecha de finalización: 01/05/18

2) Estadía en Curtin Corrosion Centre, Curtin University

Descripción: Entrenamiento en Electron Backscatter Diffraction (EBSD) y realización de ensayos en Laboratorio de H₂S (Extreme Facility).

Director: Dr. Mariano Iannuzzi

Duración: 14 de Marzo de 2019 a 23 de Mayo de 2019.

Radicación: Perth, Western Australia, Australia.

La estadía pudo realizarse gracias a una beca de Movilidad otorgada por el Vicerrectorado de UNSAM (2019).

Glosario

AISI: *American Iron and Steel Institute*

APC: *Active Path Corrosion*

API: *American Petroleum Institute*

BCC: *Body Centered Cubic*

EBSD: *Electron Backscatter Diffraction*

EFC: *European Federation Of Corrosion*

FCC: *Face Centered Cubic*

HEE: *Hydrogen Environment Cracking*

HIC: *Hydrogen Induced Cracking*

HRC: *Hardness Rockwell C*

HSC: *Hydrogen Stress Cracking*

IHE: *Internal Hydrogen Embrittlement*

ISO: *International Organization For Standardization*

LASs: *Low Alloy Steels*

MEB: *Microscopía Electrónica de Barrido*

MVC: *Microvoid Coalescence*

NACE: *National Association Of Corrosion Engineers*

NILs: *Normal Interstitial Lattice Site*

O&G: *Oil And Gas*

OCTG: *Oil Country Tubular Goods*

OCP: *Open Circuit Potential*

SOHIC: *Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking*

SRB: *Sulfate-Reducing Bacteria*

SCC: *Stress Corrosion Cracking*

SSC: *Sulfide Stress Cracking*

SSRT: *Slow Strain Rate Test*

SWC: *Stepwise Cracking*

YS: *Yield Strength*

Nomenclatura

σ_{trench} : tensión umbral para la formación de trincheras

C_0 : concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales

$C_{0,r}$: concentración subsuperficial de hidrógeno en NILS y trampas de baja energía de interacción o reversibles

D_{ap} : coeficiente de difusión aparente

$D_l(T)$: coeficiente de difusión verdadero o de la red ideal, a la temperatura de interés

E_d : energía de activación de difusión de hidrógeno en NILS

E_T : energía de interacción

E_b : energía de atrapamiento

F : constante de Faraday (96485 C)

i_H : densidad de corriente de oxidación de hidrógeno

i_{HSS} : densidad de corriente de permeación correspondiente al estado estacionario

J_{HSS} : flujo de hidrógeno en estado estacionario

L : espesor de probeta

N_l : densidad de sitios intersticiales en la red

N_r : densidad de sitios de atrapamiento reversible de hidrógeno

p_{H_2S} : presión parcial de H_2S

1

Introducción

Las primeras fallas de aceros de baja aleación (*low alloy steels*, LASs) con un contenido de 9% p/p de níquel en medios agrios, con ácido sulfhídrico (H_2S ac.), ocurrieron a comienzos de 1950 e impulsaron la investigación del efecto del níquel y el de otros elementos aleantes en la resistencia a la fisuración de esos aceros. Las fallas se detectaron durante el servicio de componentes tubulares, (*Oil Country Tubular Goods*, OCTG) utilizados en la industria de la producción de petróleo y gas denominados *casing* y *tubing*, los cuales se encontraban en operación desde hacía solo seis días en pozos de petróleo con condensado de gas agrio en Canadá.¹ Los investigadores a cargo reportaron una fisura predominantemente de carácter intergranular originada en la pared interior del componente que se encontraba en contacto con dicho medio (*tubing*).^{1,2} Asimismo, estos autores determinaron que el mecanismo de falla actuante era fisuración por corrosión en presencia de sulfuros y utilizaron el término en inglés: “*Sulfide Corrosion Cracking*”.¹ Cabe destacar que en todos los casos, los aceros que dieron lugar a las fallas reportadas poseían una tensión de fluencia nominal superior a 552 MPa (80 ksi) y que la corrosión medida por pérdida de peso fue moderada (10 mils/y, equivalente a 0,254 mm/año)².

Mediante esta investigación se determinó que los materiales susceptibles a sufrir dicho fenómeno eran aceros de alta resistencia similares o superiores al grado N80 de la norma API 5CT.² Sin embargo, algunos investigadores cuestionaron la utilización del término “*Sulfide Corrosion Cracking*”, debido a que el mismo no aseguraba la diferenciación entre un mecanismo asistido por corrosión o por fragilización por hidrógeno.³ La trascendencia de estas fallas es relevante a nivel histórico debido a que, para caracterizarlas, la terminología disponible y el conocimiento acerca de ese mecanismo de falla al momento eran insuficientes. Investigaciones posteriores, determinaron que las fallas eran debidas a la fragilización por hidrógeno y se cambió su denominación por “*Sulfide Stress Cracking*” (SSC), traducido en este trabajo como fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros, para caracterizar al mecanismo por el cual se generan fisuras en aceros de cierto nivel de resistencia mecánica sometidos a esfuerzos y/o tensiones de tracción en medios acuosos que contienen H_2S .² Adicionalmente a la definición del nuevo

término, debieron desarrollarse ensayos y metodologías de estudio de este mecanismo para poder determinar las variables metalúrgicas que tenían efecto sobre el mismo.^{1,3,4} Los primeros resultados indicaron que el fenómeno también podía ocurrir en aceros con un contenido de níquel diferente a 9% p/p y en aquellos con niveles de dureza superiores a 24 HRC.¹ A su vez, se determinó que la presencia de deformación plástica aumentaba la susceptibilidad de los aceros a sufrir dicho mecanismo de fisuración, y que un ajuste en la composición química podía mejorar el desempeño de los componentes en dichos medios.¹ Por otro lado, el mismo tipo de acero expuesto bajo esfuerzos de tracción en un medio únicamente con presencia de CO₂, no presentaba fisuras.¹

Con el objetivo de correlacionar la resistencia a la fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros con sus características composicionales y microestructurales, Fraser y colaboradores realizaron un análisis estadístico a partir de ensayos de flexión en tres puntos en 104 composiciones distintas de aceros, incluyendo grados comerciales. A partir de dicho estudio se estableció que niveles altos de dureza y de resistencia mecánica, como así también un contenido elevado de níquel y/o molibdeno podrían ser perjudiciales para la resistencia a SSC.⁵ Adicionalmente, demostraron la relevancia de la microestructura de los aceros de baja aleación, debido a que la resistencia a la fisuración bajo tensión en medios con sulfuros de muestras templadas y revenidas resultó superior en comparación con otras normalizadas y con el mismo nivel de resistencia mecánica y ductilidad.^{3,5}

En 1975, NACE publica la norma NACE MR 0175, que condensa veinticinco años de investigación en dicho mecanismo de fisuración y la experiencia en servicio de aleaciones ferrosas y no ferrosas. En la misma se establecen los requerimientos composicionales y microestructurales, entre otros, para la selección de materiales metálicos resistentes a la fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros en la producción y exploración de petróleo y gas.⁶ En particular, para aceros al carbono y de baja aleación, se aceptan durezas máximas de hasta 22 HRC mientras posean menos de 1% p/p Ni y se encuentren en estado recocido, normalizado, normalizado y revenido, o templado y revenido.⁶ Dicha limitación en el contenido de níquel proviene de la investigación realizada por Treseder y Swanson en 1968 que aún perdura en las versiones más actuales de la norma.^{7,8} Sin embargo, en la bibliografía es posible encontrar resultados a favor del rol benéfico de dicho aleante en la resistencia a SSC de los aceros mencionados e inclusive, algunos estudios que sostienen que la adición de níquel hasta 1% p/p no posee un efecto significativo sobre dicho fenómeno.⁹⁻¹¹ A pesar de esta controversia, algunos autores sugieren que la optimización de la microestructura mediante

tratamientos térmicos ajustados a la composición química sería mucho más relevante que la restricción en el contenido de aleantes.^{9,12}

El principal objetivo de este trabajo es caracterizar el efecto del níquel independientemente del de otros aleantes en la resistencia a la fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros de aceros templados y revenidos. Para esto se fabricó un acero de partida con una química base con 0,16% p/p C, 1,20% p/p Mn y 0,25% p/p Si en el que se varió el níquel en 0,5 , 1, 3 y 5% p/p Ni. Adicionalmente, el contenido de azufre y fósforo fue controlado minuciosamente para disminuir el nivel inclusionario en la microestructura. Para cada composición, se optimizó el tratamiento térmico para obtener una microestructura compuesta en su totalidad de martensita revenida con una dureza menor o igual a 22 HRC, según lo requerido en la parte 2 de la norma ISO 15156 para aceros de baja aleación.¹³ Se estudió el comportamiento electroquímico a potenciales catódicos, anódicos y a circuito abierto en presencia de esfuerzos de tracción a una velocidad de deformación lenta como así también en ausencia de dichas cargas. Se utilizaron soluciones desaireadas de cloruros acidificadas con ácido acético donde el burbujeo de H₂S se reemplazó por adiciones de 0,001 M de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃). Esta sustitución se justificó a partir de investigaciones previas en las que mediante la reducción del Na₂SO₃ a H₂S a nivel local en la superficie de aceros al carbono y de baja aleación se lograba reproducir un medio agrio con una presión parcial de 0,56 kPa.^{14–16} Adicionalmente, mediante la técnica de permeación de hidrógeno con carga gaseosa, se analizó el efecto del níquel en la solubilidad y difusividad de hidrógeno en los aceros.

Esta tesis comienza con una revisión bibliográfica que incluye la descripción de los principales factores del mecanismo de SSC: aspectos del medio, características de un material susceptible y presencia de tensiones de tracción debido a tensiones residuales o a partir de cargas aplicadas. Adicionalmente, se describe con mayor profundidad la problemática asociada a este mecanismo y el contenido de níquel en los aceros de baja aleación. Se plantean las reacciones químicas que ocurren en la superficie del acero asociadas a la presencia de H₂S, como así también su efecto como un veneno de la recombinación de hidrógeno producido durante las reacciones catódicas, el cual a su vez, puede ser absorbido y difundir hacia el interior del acero. En función de los objetivos de este trabajo, en los capítulos subsiguientes se intentan responder los interrogantes de cómo afecta el contenido níquel en la corrosión y en la difusión de hidrógeno, como así también cuál es el rol de las tensiones de tracción a medida que aumenta el nivel de dicho aleante en los aceros cuando son expuestos a medios con H₂S.

1.1. Referencias

1. Vollmer, L. W. Hydrogen Sulphide Stress Corrosion Cracking of Steel. *Corrosion* 8, 326–332 (1952).
2. NACE Technical Practices Committee. Field Experience With Cracking of High Strength Steels In Sour Gas and Oil Wells. 57–60 (1952).
3. Fraser, J. P. & Treseder, R. S. Cracking of High Strength Steels In Hydrogen Sulfide Solutions. *Corrosion* 8, 342–350 (1952).
4. Schuetz, A. E. & Robertson, W. D. Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel. (1957).
5. Fraser, J. P. & Eldredge, G. G. Influence of metallurgical variables on resistance of steels to sulfide corrosion cracking. *Corrosion* 14, 45–50 (1958).
6. NACE International. MR0175 Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment. 42 (2002).
7. Treseder, R. S. & Swanson, T. M. Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels.pdf. *Corrosion* 24, 31–37 (1968).
8. ISO. ISO 15156-2: Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. 2009, (2009).
9. Mendibide, C. & Sourmail, T. Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement. *Corros. Sci.* 51, 2878–2884 (2009).
10. Craig, B. D., Brownlee, J. K. & Bruno, T. V. The Role of Nickel in the Sulfide Stress Cracking of Low-Alloy Steels. *Corrosion* 46, 142–146 (1990).
11. Craig, B. D. Review of Nickel's Role in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels. *Corrosion* 44, 776–782 (1988).
12. Snape, E. Role of composition and microstructure in sulfide cracking of steel. *Corrosion* 24, 261–282 (1968).
13. Parodi, S., Kappes, M., Otegui, J. L., Carranza, R. & Aguirre, A. Obtaining low alloy steels with different Ni contents and similar microstructures and mechanical properties. *Matéria* 23, (2017).
14. Tsujikawa, S. et al. Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. *Corrosion* 49, 409–419 (1993).
15. Kappes, M. et al. Hydrogen permeation and corrosion fatigue crack growth rates of X65 pipeline steel exposed to acid brines containing

- thiosulfate or hydrogen sulfide. *Corrosion* 68, 1015–1028 (2012).
16. Kappes, M. A., Frankel, G. S., Sridhar, N. & Carranza, R. M. Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines. *J. Electrochem. Soc.* 159, C195–C204 (2012).

2

Revisión bibliográfica

Este capítulo incluye una revisión de las publicaciones científicas y bibliografía acerca de los tipos de fallas que ocurren en componentes de acero al carbono y de baja aleación (*low alloy steels*, LASs) expuestos a soluciones acuosas que contienen sulfuro de hidrógeno (H_2S) disuelto y en particular para este trabajo, cuando sobre los mismos existen tensiones de tracción (aplicadas o residuales). Este fenómeno se denomina fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros o H_2S (*Sulfide Stress Cracking*, SSC).

En esta revisión fueron considerados principalmente los factores que influyen en este mecanismo de fisuración, según lo establecido en la norma NACE MR 0175:¹

- Composición química, resistencia mecánica, tratamiento térmico y microestructura del material;
- pH del medio,
- Concentración y presión parcial de H_2S ,
- Esfuerzos de tracción aplicados y/o tensiones residuales,
- Temperatura, y
- Tiempo de exposición.

Se realizó una comparación entre los requerimientos metalúrgicos y limitaciones en el contenido de aleantes, en especial el de níquel, para aceros al carbono y de baja aleación que operan en medios con H_2S de acuerdo a la norma norteamericana NACE MR 0175 y la europea EFC-16, como así también según el estándar internacional ISO 15156 que surge como reemplazo de estas.² Asimismo, se introducen los resultados publicados acerca del efecto del níquel en los factores metalúrgicos que afectan a la resistencia al SSC de los aceros de interés para este trabajo. Como se verá, la acción del Ni en la iniciación y propagación de fisuras por SSC en los aceros de baja aleación no se encuentra del todo esclarecida y es posible encontrar diversas posturas entre los investigadores.

Debido a que la presencia de H_2S aumenta la cantidad de hidrógeno absorbido por el material, se describen las teorías de envenenamiento de la reacción de

recombinación y la de atrapamiento de dicho elemento en los aceros. En este capítulo también se incluyen los fundamentos científicos que justifican la utilización de sales de tiosulfato como reemplazo del burbujeo de gas H_2S en soluciones acuosas. Cabe destacar que, desde el punto de vista de seguridad, la manipulación de sales de tiosulfato resulta más segura en comparación con el burbujeo de H_2S gaseoso, dado que este gas se caracteriza por ser inflamable, como así también perjudicial para la salud y hasta letal a partir de concentraciones de 100 ppm.³ Adicionalmente, el equipamiento de laboratorio necesario para operar con H_2S bajo condiciones seguras es muy costoso, mientras que las sales de tiosulfato pueden ser manipuladas en un laboratorio convencional.

2.1. Fenómenos de degradación en soluciones con H_2S en aceros al carbono y de baja aleación

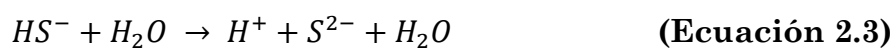
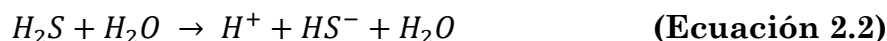
Los fenómenos de degradación asociados a la presencia de H_2S disuelto en soluciones acuosas representan una amenaza a la integridad de los componentes que son utilizados en la producción de gas y petróleo. Los mismos se pueden agrupar en dos categorías: corrosión y fisuración.

Dentro de la primera se encuentran los procesos de corrosión agria (en inglés, *sour corrosion*) y los relacionados a fisuración que incluyen: fisuración bajo tensión en presencia de H_2S o en medios agrios (*Sulfide Stress Cracking*, SSC), ampollamiento o fisuración inducida por hidrógeno, (*Hydrogen Induced Cracking*, HIC) y fisuración inducida por hidrógeno orientada por tensiones (*Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking*, SOHIC).

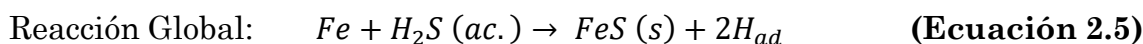
Por un lado, los procesos de corrosión agria implican la ocurrencia de las reacciones electroquímicas que conllevan a la oxidación del hierro y la posterior pérdida de espesor por corrosión generalizada y/o daño por corrosión localizada de componentes de aceros al carbono y de baja aleación, expuestos a soluciones acuosas con H_2S disuelto en ellas.⁴ Por otro lado, los procesos de fisuración pueden diferenciarse según la presencia de esfuerzos aplicados y/o tensiones residuales. En estos, las fallas están asociadas a la presencia de hidrógeno atómico adsorbido en la superficie y posteriormente absorbido en el volumen del material.⁵ Si bien los mecanismos de corrosión y fisuración mencionados parecen diferir en su naturaleza, más adelante se verá que están íntimamente relacionados.

Resulta importante aclarar que generalmente, los componentes de acero operan en medios acuosos que contienen una mezcla de CO_2 y H_2S , en los cuales debe evaluarse la proporción entre ambos gases debido a que si la misma es superior a 500 predominará la corrosión por CO_2 , denominada “*sweet corrosion*”.⁶ Pero si la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ se encuentra por debajo de 20, el mecanismo activo corresponde a *sour corrosion*.⁶

Las reacciones involucradas en la corrosión agria implican la oxidación del metal, principalmente hierro en el caso de los aceros (Ecuación 2.1). A su vez, para mantener la electroneutralidad del sistema, la reducción del protón (H^+) aportado por el medio o por la disociación del H_2S disuelto en medio ácido (Ecuación 2.2 y Ecuación 2.3) ocurre según la Ecuación 2.4.



Según las condiciones del medio, los cationes metálicos pueden combinarse con el ión sulfuro (S^{2-}) para formar un compuesto de sulfuro de hierro (FeS) como se indica en la reacción global de la Ecuación 2.5. Estos compuestos forman capas de distintas especies de sulfuros de hierro sobre la superficie metálica cuyo carácter protector y estabilidad dependerá de su naturaleza, composición y las condiciones del medio.



La reducción (o descarga) del protón (H^+) en medio ácido conlleva a la adsorción de hidrógeno elemental adsorbido (H_{ad}) en la superficie metálica, como se observa en la Ecuación 2.4. El hidrógeno adsorbido puede recombinarse de forma química (Ecuación 2.6) o electroquímica (Ecuación 2.7) para dar lugar a la liberación de moléculas de hidrógeno gaseoso (H_2) o puede

ser absorbido hacia el interior del metal (H_{ab}), tal como se observa en la Ecuación 2.8.



El H_2S actúa como un veneno para la recombinación del hidrógeno, por lo que favorece la reacción de absorción de hidrógeno en los aceros.⁶⁻⁹ Por lo tanto, el ingreso de este elemento en los componentes de acero puede ocurrir como consecuencia de la oxidación del hierro, posibilitando bajo ciertas condiciones, los distintos fenómenos de daño por hidrógeno y entre ellos, el de fisuración bajo tensión en medios con H_2S . En particular, el fenómeno de SSC es un caso de fragilización por hidrógeno y ocurre en aceros de microestructura susceptible cuando son sometidos a tensiones de tracción en un medio acuoso que contiene H_2S .^{5,7,8,10,11}

Cabe destacar que medios con presencia predominante de CO_2 , pueden tornarse agrios debido a un aumento en la actividad microbiológica de las bacterias sulfato-reductoras (*sulfate-reducing bacteria*, SRBs) que producen H_2S a partir de sulfatos presentes en el agua.¹² Esto ocurre normalmente en pozos de petróleo en los que la inyección de agua de mar es necesaria para aumentar la presión en los mismos, la cual posee alta concentración de sulfatos.¹² Sin embargo, otras fuentes de hidrógeno pueden estar relacionadas con la producción de dicho elemento en procesos de protección catódica de componentes de acero, como así también durante la fabricación, o la reparación de los mismos, i.e. soldadura.² Es importante aclarar que en ausencia de H_2S el fenómeno adopta la denominación de fisuración bajo tensión por hidrógeno, en inglés, *Hydrogen Stress Cracking* (HSC).⁵

Por otro lado, existen otros elementos que también pueden actuar como venenos catódicos y en su mayoría, pertenecen a los grupos 15 y 16 (o 5A y 6A) de la tabla periódica. En orden decreciente, según su poder de

envenenamiento, son: arsénico, selenio, telurio y azufre.¹³ La presencia de iones CN^- también puede inhibir la recombinación del hidrógeno.^{5,9}

A modo de resumen, se puede observar en el esquema de la Figura 2.1 la clasificación general según el origen de la falla de un componente de acero en presencia de soluciones acuosas de H_2S . En las secciones siguientes se hará una descripción de los fenómenos mencionados de manera separada, pero debe tenerse en cuenta que en algunos casos, los fenómenos pueden ocurrir de forma combinada y la extensión de un mecanismo u otro dependerá de factores intrínsecos del material como su composición, estado microestructural e historial de fabricación, como así también del medio en el que se encuentra en servicio (temperatura, presión parcial de H_2S , pH, etc.) y del estado de tensiones en el que se encuentra.

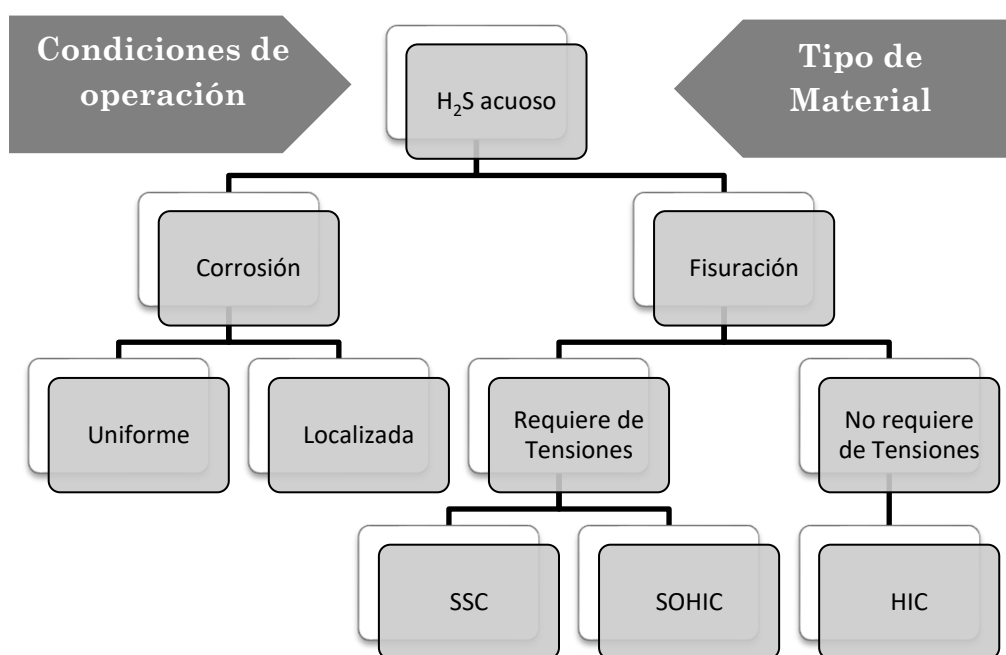


Figura 2.1. Clasificación de los fenómenos de degradación originados en aceros al carbono y de baja aleación por la presencia de H_2S en soluciones acuosas.

2.2. Corrosión agria o *sour corrosion*

Los mecanismos relacionados a la corrosión agria están asociados a la formación de capas de sulfuros de hierro sobre la superficie metálica durante los procesos de corrosión. Sin embargo, estas capas superficiales no son completamente pasivantes como en el caso de Fe_3O_4 (magnetita).^{7,12} El nivel de H_2S presente en la solución y su pH, determinarán el tipo y la extensión de sulfuro capaz de formarse en la superficie del metal.¹² Adicionalmente, debido a que estas capas poseen un potencial electroquímico más noble que el de los aceros y dado que suelen tener propiedades semiconductoras, los efectos galvánicos sobre el mecanismo de corrosión localizada se ven acentuados a través de la formación de microceldas de corrosión.^{4,12}

Cabe destacar que existe una gran variedad de sulfuros de hierro que pueden formarse de acuerdo al tipo de estructura cristalina, estequiometría, como así también en función de su solubilidad y estabilidad termodinámica en el sistema Fe-S- H_2O . A nivel general, se puede considerar que durante las etapas iniciales de corrosión del acero, es posible la formación de al menos tres fases de sulfuros de hierro.¹⁴ En primer lugar, se forma la mackinawita ($\text{FeS}_{(1-x)}$), que es un sulfuro deficiente en azufre, de estructura tetragonal que se caracteriza por ser un conductor eléctrico debido a la presencia de vacancias en su estructura. Debido a esta propiedad, sobre las mismas se favorecen las reacciones catódicas, como la descarga del protón.¹² Se considera que se forma a partir del compuesto intermedio $\text{Fe}(\text{HS})_2$ y si bien precipita como producto de corrosión multicapa, es metaestable y se oxida fácilmente cuando se expone al aire.^{4,14} La ruptura de la capa de mackinawita, promueve la reacción anódica del hierro y favorece la precipitación de las otras dos fases: sulfuro de hierro cúbico (FeS) y troilita (FeS), que es un sulfuro estequiométrico de estructura cristalina hexagonal que no conduce la electricidad dado que no presenta defectos puntuales como la mackinawita.⁴

Como se observa en la Figura 2.2, la corrosión localizada del metal resulta del agrietamiento y fractura de la capa de mackinawita, debido al daño mecánico o la disminución de su estabilidad debido a la presencia de iones agresivos como cloruros en la solución.^{12,14}

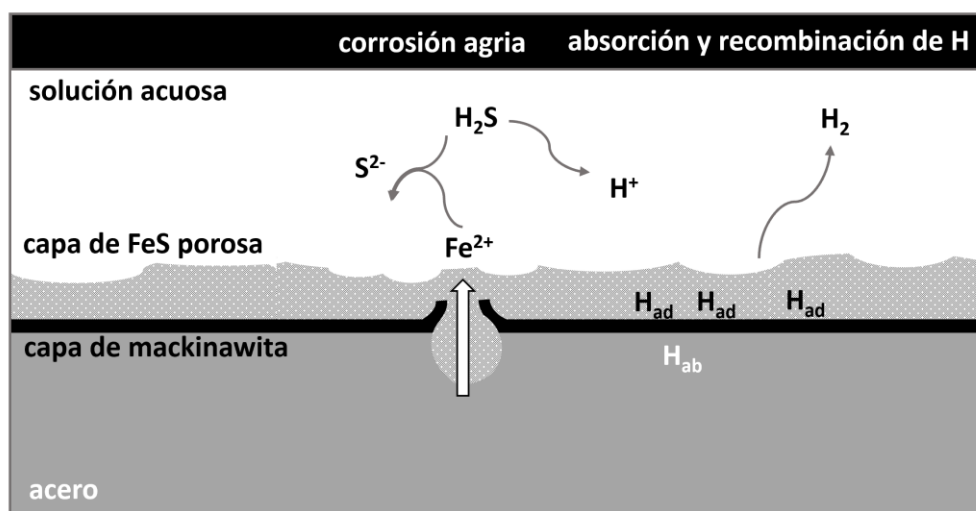


Figura 2.2. Esquema de la formación de la capa de sulfuros por corrosión agria y los procesos asociados de absorción y recombinación de hidrógeno.¹²

2.3. Ampollamiento y Fisuración inducida por hidrógeno

Estos mecanismos (en inglés, *Blistering and Hydrogen Induced Cracking*, HIC) pueden ocurrir en ausencia de cargas aplicadas, como en el caso del ampollamiento, en aceros de resistencia mecánica baja que normalmente poseen un nivel alto de inclusiones.^{5,11} En todos los casos, ocurre por la adsorción y absorción de hidrógeno atómico en un medio acuoso que contiene H_2S disuelto, como se observa en la Figura 2.2. El ampollamiento se caracteriza por la presencia de ampollas formadas por moléculas de hidrógeno acumuladas dentro del material.¹¹ Este gas se genera por la combinación del hidrógeno absorbido dentro del material dentro de trampas, tales como la interfaz entre el metal e inclusiones no metálicas.¹¹ El aumento de la presión dentro de dichas ampollas puede conducir al colapso de las mismas y posteriormente, a la fisuración del componente.¹¹

La fisuración inducida por hidrógeno (en inglés, también conocida como *Stepwise cracking*, SWC) es similar en su naturaleza al ampollamiento pero difiere en la morfología de ataque que adopta. Generalmente se detecta porque a través del espesor del componente se forman fisuras producto de delaminaciones alrededor de las inclusiones no metálicas que a medida que se conectan entre sí, promueven su propagación de forma escalonada. La

dirección principal de la fisura suele estar asociada con la dirección de laminación del material, debido a que el alargamiento de las inclusiones en dicha dirección favorece el proceso de atrapamiento del hidrógeno en ellas.⁵

Por otro lado, si además existen esfuerzos aplicados o tensiones residuales actuando sobre el material, es posible la ocurrencia de SOHIC (en inglés, *Stress-oriented hydrogen induced cracking*) conocida como fisuración inducida por hidrógeno asistida por tensiones. Este tipo de daño se caracteriza por la generación de microfisuras interconectadas perpendicularmente a la dirección de la fuerza aplicada y a lo largo del espesor del componente, donde se encuentran las inclusiones no metálicas. Las indicaciones de SOHIC suelen localizarse próximas a fases duras, por ejemplo en la zona afectada por el calor del metal base en soldaduras, como así también en aceros de resistencia mecánica baja a media, en los que la dureza es inferior a 22 HRC.⁵ Por esto, se considera que las microfisuras de SOHIC son el resultado de procesos de fisuración bajo tensión en medios con H₂S (SSC) en aceros que normalmente se consideran resistentes a dicho mecanismo (HRC < 22).⁵

Una medida muy efectiva para evitar la ocurrencia de estos fenómenos es disminuir el contenido inclusionario y la microsegregación, como así también, evitar la presencia de microestructuras de dureza alta en los aceros como producto de procesos de soldadura o por tratamientos térmicos y/o de procesos de deformación en frío realizados durante la fabricación de los componentes.⁵

2.4. Fisuración bajo tensión en medios con H₂S (SSC)

La fisuración bajo tensión en medios con H₂S es una amenaza en la industria del gas y el petróleo y ocurre en aceros de alta resistencia mecánica (aquellos que poseen valores de tensión de fluencia mayor a 700 MPa) que a su vez, se encuentran sometidos a esfuerzos de tracción o en los que existen tensiones residuales.^{10,11} De acuerdo a la norma ISO 15156-2, los aceros que tienen una tensión de fluencia mayor a 965 MPa inclusive pueden sufrir fragilización por hidrógeno en medios acuosos sin H₂S.² Sin embargo, la presencia de fases perjudiciales en su microestructura, como martensita sin revenir, puede promover la ocurrencia de SSC aún en aceros con niveles más bajos de resistencia mecánica. El resultado de este mecanismo se traduce en la pérdida de ductilidad y tenacidad a la fractura del material, y puede conllevar a la rotura frágil del componente aún, cuando este se encuentra operando a niveles de tensiones inferiores a la de fluencia.

Al igual que los fenómenos de corrosión bajo tensión (en inglés *stress corrosion cracking*, SCC), las condiciones sobre el medio, el material y el estado de tensiones deben presentarse de manera simultánea para ocurra la fisuración bajo tensión en medios con H_2S ocurra (Figura 2.3).

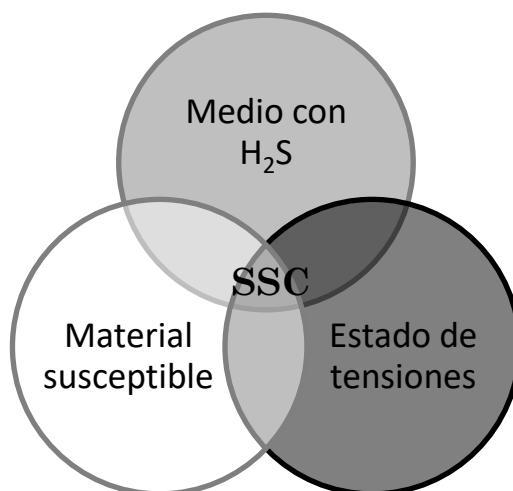


Figura 2.3. Condiciones necesarias para la ocurrencia de la fisuración bajo tensión en medios con H_2S .

La fisuración bajo tensión en medios agrios se suele considerar como un caso de fragilización por hidrógeno asistido por el medio, es decir, el hidrógeno que ingresa al material se genera como producto de reacciones en la superficie del material y por la presencia de un veneno catódico como el H_2S .^{5,8,10,11} Sin embargo, en ausencia de H_2S existen otros caminos a través de los cuales es posible el ingreso de hidrógeno a un acero de media o alta resistencia mecánica que permita su posterior fragilización.

Por un lado, las operaciones de fabricación que incluyen procesos de soldadura, electrodeposición de recubrimientos o de decapado en medios ácidos, generan hidrógeno que puede absorberse y difundir hacia el interior del metal. Posteriormente, una vez que se encuentran en operación puede ocurrir la fragilización por hidrógeno si son sometidos a esfuerzos de tracción. Por lo tanto, se conocen como daño por hidrógeno interno (*Internal hydrogen embrittlement*, IHE). Por otro lado, se denomina daño por hidrógeno asistido por el medio (*Hydrogen environment embrittlement*, HEE) cuando el fenómeno de fragilización de un componente ocurre por el ingreso de hidrógeno, mientras el mismo se encuentra bajo cargas de tracción (aplicadas y/o residuales) y expuesto a medios gaseosos que contienen H_2 o ambientes

acuosos, como así también, bajo protección catódica en medios agresivos por ejemplo, agua de mar. En ambos casos, IHE y EHE, el mecanismo de falla por fragilización por hidrógeno se clasifica como fisuración bajo tensión por hidrógeno (HSC).⁵ Cabe destacar que el fenómeno de fisuración bajo tensión en presencia de H_2S , es un caso de daño por hidrógeno asistido por el medio.

Adicionalmente, si la falla se diera en aceros expuestos a medios agresivos (sin H_2S), tanto a circuito abierto como a potenciales mayores donde pudieran ocurrir procesos de disolución anódica, el término adecuado es corrosión bajo tensión (SCC).⁵ En medios ácidos, el ingreso del hidrógeno en SCC se debe a la reacción catódica de evolución de hidrógeno en respuesta a la oxidación del metal para mantener la electroneutralidad del sistema cuando esta reacción es asistida por las condiciones del medio.⁵ En medios acuosos a pH neutro, donde el fenómeno se denomina HSC, puede ocurrir la acidificación localizada en la punta de una fisura debido a la hidrólisis de los iones metálicos originados como producto de la corrosión, lo que favorece la reacción de reducción de hidrógeno allí. En estos casos resulta difícil hacer la distinción entre fisuración bajo tensión asistida por corrosión y/o por hidrógeno.⁵ Principalmente, estos modos de daño difieren principalmente en el origen del hidrógeno, no obstante, muchas de las características referidas a los efectos del daño son similares entre HSC, SCC y SSC.

Generalmente, la morfología de daño consiste en fisuras finas y agudas orientadas perpendicularmente a la dirección de las tensiones de tracción que suelen nuclear internamente, o próximas a defectos y/o entallas superficiales que actúan como concentradores de tensiones.⁵ El aspecto de la fisuración bajo tensión en H_2S suele caracterizarse por una fisura principal que no posee ramificaciones.⁵ En aceros templados y revenidos con una tensión de fluencia elevada, la superficie de fractura suele ser intergranular, en particular, a través de bordes de granos austeníticos previos. Sin embargo, también se ha reportado que la superficie de fractura por SSC puede presentar clivaje transgranular, como en el caso de aceros con tensiones de fluencia entre 690 y 1000 MPa, que al ser expuestos a medios con H_2S y sometidos a tensiones de tracción, pueden sufrir pérdida de ductilidad y dar lugar a una superficie de fractura de carácter predominantemente transgranular.^{5,15} Esto se debe a que las propiedades mecánicas de los aceros, en particular la tensión de fluencia, en combinación con la microestructura del acero, determinarán el valor de concentración de hidrógeno crítica a partir de la cual pueden ocurrir las fallas, es decir, la susceptibilidad a sufrir fragilización por hidrógeno.¹⁵ Esta característica también dependerá de las condiciones del medio y del estado de tensiones a las que se encuentra sometido un componente. En términos generales cuanto mayor es la resistencia mecánica del acero, menor es la tolerancia al hidrógeno y por lo tanto se observa fisuración incluso a

menores actividades de hidrógeno. En la práctica es común minimizar los problemas de fragilización por hidrógeno (incluido SSC) limitando el nivel de resistencia mecánica de los aceros y controlando su microestructura en función de la severidad del medio, como se detallará en la sección siguiente.

2.4.1. Factores que afectan la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en medios con H₂S

Los aceros de baja aleación de alta resistencia mecánica son los más utilizados en la industria del O&G, debido a que permiten la reducción del espesor y del peso de los componentes. Sin embargo, en presencia de H₂S su uso se encuentra limitado debido a que el aumento de la severidad del medio conlleva al incremento de la actividad de hidrógeno en la superficie del metal, resultando en mayores limitaciones en el nivel de la resistencia mecánica de los aceros utilizados a fin de prevenir su fisuración. A continuación, se describirán los factores que afectan la severidad del medio y la susceptibilidad de un acero a SSC.

2.4.1.1. Medio acuoso conteniendo H₂S disuelto

La severidad de un medio acuoso que contiene H₂S depende, principalmente, de la presión parcial de dicho gas y del pH local, es decir, cercano a la superficie del componente. En las normas NACE e ISO, se suelen considerar cuatro zonas o dominios de operación en los que la severidad del medio incrementa con la presión parcial de H₂S y la acidez del mismo (Figura 2.4).^{1,6} Se suele denominar servicio agrio (*sour service*) en todo el rango de pH cuando la presión parcial de H₂S es mayor a 0,345 kPa (0,05 psi) e incluye a las Zonas 1, 2 y 3, siendo esta última la condición de operación más severa.^{1,2,16}

La Zona 0 se encuentra por debajo de ese límite de presión parcial y representa las condiciones operativas para las cuales la probabilidad de que ocurra SSC es despreciable, siempre que los aceros posean niveles de tensión de fluencia inferiores a 965 MPa, no contengan fases frágiles, como martensita sin revenir y los componentes se encuentren libres de entallas u otros tipos de concentradores de tensiones.^{2,16}

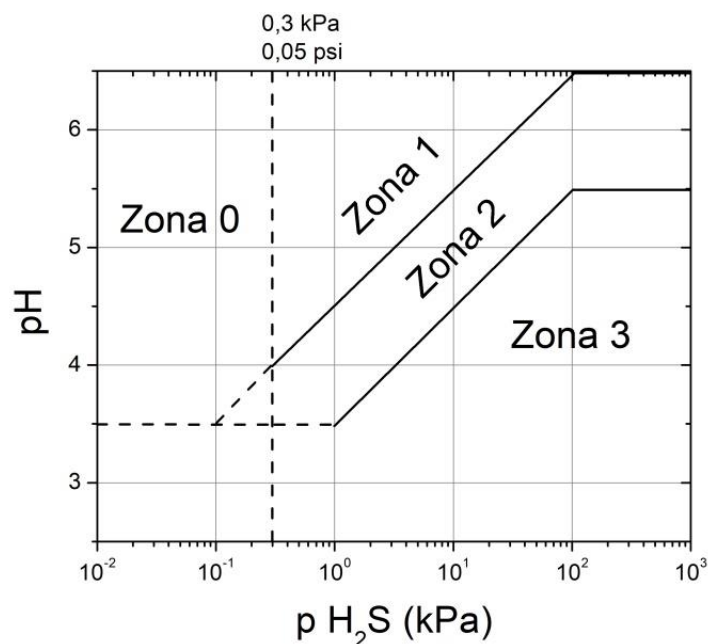


Figura 2.4. Severidad del medio de acuerdo al pH local y la presión parcial de H_2S .^{2,6}

Por otro lado, la agresividad del medio también depende de la temperatura de servicio. Se considera que a temperatura ambiente el fenómeno de SSC alcanza la máxima severidad⁵ y que esta disminuye por encima de los $65^{\circ}C$.^{2,16} A nivel microestructural la capacidad de un acero de absorber hidrógeno está relacionada con la presencia de trampas en el material, las cuales tienen un rol importante en la absorción y transporte de dicho elemento a temperaturas bajas. Fundamentalmente, las trampas de hidrógeno permiten que un acero disuelva más átomos de dicho elemento que si sólo se alojase en los sitios intersticiales tetraedrales de la red cristalina del hierro (como lo predice la termodinámica).^{17,18} La energía con que dichas trampas interactúan con el hidrógeno disminuye a medida que aumenta la temperatura y en consecuencia, también se reduce la probabilidad de ocurrencia de fallas por SSC.^{19,20} Por esta razón, al aumentar la temperatura de operación es posible utilizar aceros con niveles de tensión de fluencia cada vez mayores.² Cabe destacar que a nivel operativo, las temperaturas más bajas se encuentran en la cabeza de los pozos, donde la presión aún sigue siendo alta, y durante las paradas de las unidades.

Otros aspectos que deben considerarse incluyen la presencia y concentración de otras especies en el medio, entre ellos: iones cloruro en la fase acuosa, presión parcial de CO_2 disuelto, como así también la presencia y el nivel de agentes inhibidores de la corrosión y de oxidantes tales como azufre u oxígeno.

Por otro lado, las condiciones físicas tales como el tipo de régimen y velocidad del fluido, entre otras características hidrodinámicas, también deben ser tenidas en cuenta.

2.4.1.2. Estado de tensiones

Las tensiones de tracción aplicadas o residuales son un requerimiento para que ocurra SSC. Su intensidad como así también la velocidad a la cual son aplicadas son importantes para determinar su rol en la susceptibilidad al SSC de un componente en servicio. Por un lado, la presencia de tensiones puede aumentar la capacidad de absorción de hidrógeno como así también, afectar la naturaleza, la velocidad y la distribución de las reacciones de corrosión debido a que las capas protectoras que recubren a los metales pueden verse dañadas y causar un aumento intrínseco en la velocidad de las reacciones electroquímicas.^{21,22} Por otro lado, la deformación plástica presente en un componente como producto del trabajado en frío del mismo y/o por sollicitaciones mecánicas puede aumentar la susceptibilidad a sufrir SSC, debido a que la absorción de hidrógeno incrementa notablemente a tensiones superiores a la de fluencia, y también puede alterar la microestructura por la ocurrencia de transformación a fases frágiles y/o precipitación de partículas.^{5,21-25} Mediante deformación plástica también pueden producirse tensiones residuales en el material que se traducen en zonas de distorsión localizada cuyo alcance puede abarcar desde un grupo pequeño de átomos hasta una zona más extensa.²¹ Las mismas pueden ser de carácter macroscópico cuando ocurren como resultado de procesos de fabricación y/o tratamientos térmicos severos (por ejemplo, un proceso de estampado o un temple) o microscópico, debido a inhomogeneidades presentes originalmente en el material ya sea por cambios en la composición química o gran desorientación entre granos.²¹

2.4.1.3. Material y microestructura

Para un dado nivel de resistencia mecánica, el control del tipo de microestructura del acero en función de su composición química y tratamiento térmico determinará la resistencia a SSC del acero. Por un lado, las microestructuras compuestas por una matriz ferrítica con carburos esferoidales dispersos homogéneamente en la misma, como en la martensita revenida, poseen mejor desempeño frente a microestructuras ferrítico-perlíticas obtenidas luego de un tratamiento de normalizado y revenido donde

los carburos de hierro se encuentran con una morfología laminar.^{5,26-28} Por otro lado, la presencia de fases de gran dureza como martensita sin revenir resultan perjudiciales para la integridad de los componentes frente a la fragilización por hidrógeno, como así también aquellas zonas que puedan sufrir deformación plástica de forma localizada a solicitaciones aún por debajo de la tensión de fluencia. En estos casos, la absorción de hidrógeno por parte de estas fases incrementa debido a que fases duras y zonas con alta densidad de dislocaciones actúan como sitios especiales de atrapamiento para el hidrógeno dentro del metal y por lo tanto, son zonas preferenciales para que ocurra la fisuración.²⁹

2.5. Envenenamiento por H₂S, solubilidad, transporte de hidrógeno y mecanismos de fragilización por hidrógeno en aceros de baja aleación

A continuación, se describirán las teorías propuestas para explicar el envenenamiento que genera el H₂S en la reacción de recombinación de hidrógeno que promueve la absorción de dicho átomo en la superficie metálica. Considerando los aspectos microestructurales, se describirán los efectos de la absorción de hidrógeno en la solubilidad y en los procesos de difusión en los aceros de baja aleación. Si bien la fisuración bajo tensión en presencia de H₂S se considera un caso particular de fragilización por hidrógeno asistido por el medio, debe tenerse en cuenta que aunque existen modelos propuestos para explicar este último fenómeno, aún no se cuenta con una teoría de aplicación universal.²⁰

2.5.1. Envenenamiento por H₂S

En un medio sin H₂S (u otro veneno), la reacción de recombinación a H₂ (Ecuaciones 2.6 y 2.7) es más favorable que la absorción del hidrógeno en la superficie metálica (Ecuación 2.8).³⁰ Esto se debe a que el transporte de los átomos de hidrógeno adsorbidos para formar H₂ es más rápido que el que podría ocurrir dentro del material metálico.³⁰ Sin embargo, la velocidad de recombinación de hidrógeno puede verse disminuida si la reacción de reducción del protón a H_{ad} es el paso limitante, por ejemplo, a diferencias

pequeñas de potenciales catódicos.⁸ Por otro lado, la recombinación de hidrógeno puede ser impedida en cierto nivel por la adición de un veneno.^{8,30,31}

El poder de envenenamiento del H_2S y su capacidad de promover la absorción de hidrógeno en el acero ha sido estudiado por diferentes autores.^{8,22,24,30,31} Por un lado, un aumento en la concentración de H_2S se traduce en una mayor pérdida de ductilidad de los aceros estudiados.^{8,24} Por otro lado, Kawashima *et al.* reportan que la fragilización de los aceros en medios con H_2S ocurre principalmente a un pH por debajo de 6 y a su vez, la máxima pérdida de ductilidad se presenta a un pH de 4,67.⁸ Adicionalmente, Snape determina experimentalmente por extracción al vacío que la absorción de hidrógeno aumenta abruptamente a un pH menor a 4,5 y Treseder reporta que la resistencia al SSC disminuye si el pH es menor a 4 en soluciones con H_2S .^{22,24} En este rango de pH, la especie estable es el H_2S disuelto en la solución, mientras que la concentración de las formas disociadas, tales como HS^- y S^{2-} , es despreciable considerando las constantes de disociación ácida del ácido débil, tal como se observa en la Figura 2.5. Por esta razón, en esta revisión se describirán principalmente aquellos mecanismos que consideran al H_2S como la especie responsable del envenenamiento y su rol en las reacciones de descarga y recombinación del hidrógeno, como así también su absorción en la superficie metálica.^{8,30,31}

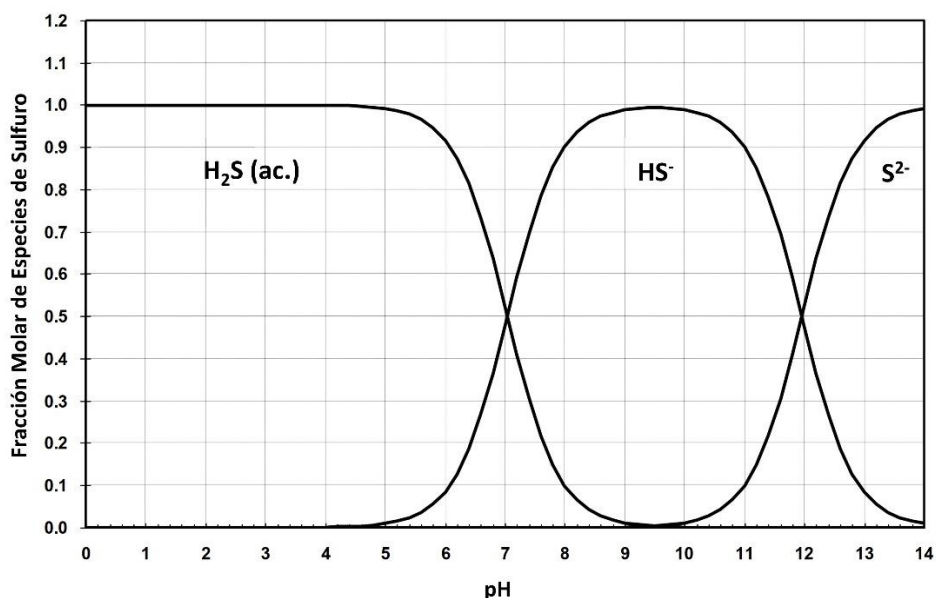


Figura 2.5. Mapa de estabilidad de las especies H_2S , HS^- y S^{2-} de acuerdo al pH de un sistema cerrado a 25°C .³²

Kawashima *et al.* proponen que el mecanismo por el cual el hidrógeno ingresa al acero en vez de recombinarse a H_2 en medios con H_2S , es la reducción del protón del medio promovida por dicho gas cuando se encuentra adsorbida (H_2S_{ad}) en la superficie metálica.⁸ La base de esta proposición se realiza mediante ensayos de polarización y de permeación bajo cargas de hidrógeno realizados a diferentes niveles de densidad de corriente catódica y modelizando el proceso de acuerdo a la cinética de la absorción y a la variación de concentración de dicho elemento según el potencial y el pH.⁸ A partir de este análisis, se observa que el aumento de la concentración de H_2S no modifica las pendientes de Tafel de la rama catódica. Sin embargo, la diferencia de potencial respecto del potencial de circuito abierto (*open circuit potential*, OCP) necesaria para alcanzar una misma densidad de corriente catódica disminuye con el aumento del nivel de H_2S en la solución.⁸ Por ejemplo, para electrodos de hierro de alta pureza se observa que en una solución libre de H_2S se alcanza una densidad de corriente de $0,1 \text{ A/cm}^2$ a un potencial de -820 mV_{ECS} , mientras que en soluciones con una concentración de 10^{-5} M y 10^{-2} M de H_2S , dicho valor de densidad de corriente se obtiene a -800 y -770 mV_{ECS} , respectivamente.⁸

En el modelo de Kawashima se propone que inicialmente el H_2S es adsorbido en la superficie metálica y a la vez, puede reaccionar con un electrón hidratado de acuerdo con la siguiente reacción:



La siguiente reacción, responsable de la disminución en la diferencia de potencial medido, involucra a los protones adsorbidos en la superficie del acero:



Donde el H_2S actúa como un puente-ligando para que ocurra la reducción del hidrógeno, dando lugar a:



Si bien la presencia de H_2S en una solución ácida disminuye la diferencia de potencial catódico necesaria para la ocurrencia de la reducción del protón a hidrógeno, el compuesto $H_2S \cdots H_{ad}$ podría dificultar el transporte de los átomos de hidrógeno adsorbidos para la formación de H_2 , como así también,

impedir esta reacción mediante el bloqueo de los sitios de recombinación en la superficie metálica.³¹ Según el modelo de Kawashima, el rol del H_2S como puente-ligando es promover la reducción (o descarga) del protón sobre la superficie metálica debido a que facilita la transferencia de electrones a través de la doble capa eléctrica entre el metal y la solución, y a su vez, promueve la adsorción y posterior absorción en la superficie del acero (Ecuación 2.8).^{8,31} Este último proceso permite la difusión de hidrógeno hacia el interior del material.

Iyer y Pickering proponen un modelo consistente con el de Kawashima que podría explicar el máximo de susceptibilidad del fenómeno de fragilización a pH cercanos a 4,6. Dichos autores sugieren que la recombinación química entre átomos H_{ad} se ve impedida cuando aumenta la relación de concentración entre $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{H}^+]$, tanto porque disminuye la velocidad de difusión de los átomos de H_{ad} o debido a que una mayor concentración de H_2S favorece el bloqueo de los sitios potenciales de recombinación en la superficie metálica.³¹ Por lo tanto, a una dada concentración de H_2S y a valores de pH mayores a 3, de acuerdo a datos experimentales, la recombinación electroquímica podría ganar relevancia, y promover la absorción de hidrógeno bajo dichas condiciones.³¹ A su vez, estos investigadores sostienen que dado que a nivel local la reducción (o descarga) del protón (Ecuación 2.4) puede resultar en un aumento del pH, no puede descartarse por completo que las especies disociadas HS^- y S^{2-} no intervengan en las reacciones de adsorción y absorción del hidrógeno en el acero.³¹ Adicionalmente, debe tenerse en cuenta que estos mecanismos se proponen sólo para potenciales catódicos, en los que la oxidación del metal y la formación de capas de sulfuros no son considerados en el análisis.

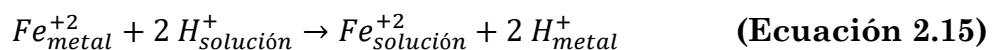
Sin embargo, otros autores analizaron el efecto del envenenamiento por H_2S a potenciales de circuito abierto, considerando la reacción de oxidación del hierro y la formación de capas superficiales que podrían alterar los mecanismos de absorción de hidrógeno en la superficie metálica.^{9,30} Entre ellos, Berkowitz sugiere que a OCP, el H_2S promueve la corrosión del acero y a partir de los electrones generados por la reacción anódica del hierro, es posible el aumento de la cinética de la reacción de descarga de hidrógeno, el cual acaba siendo absorbido en la superficie metálica.⁹ Según este autor, el efecto de envenenamiento de la recombinación de hidrógeno y el incremento de la absorción de hidrógeno están dados principalmente por los productos de corrosión que se depositan sobre la superficie y la modificación de esta, más que por la presencia de H_2S en la solución. Cabe destacar que los compuestos de Fe y S son insolubles aún a valores de pH bajos, mientras que los óxidos de hierro no son estables termodinámicamente en dichas condiciones.³⁰ Adicionalmente, Berkowitz comparara el flujo de hidrógeno obtenido por

permeación electroquímica en medios con y sin H_2S en una muestra de acero despasivada y en otra recubierta de óxido formado durante el revenido.³⁰ Las muestras en ambas condiciones superficiales, en presencia de dicho gas en una solución acidificada de cloruros a OCP, presentaron valores de densidad de corriente de permeación en estado estacionario de dos órdenes de magnitud mayor a las medidas en medios sin H_2S , correspondientes a un 75% de la corriente de corrosión medida a OCP. El autor atribuye esto a la generación de una superficie activa en el lado de carga de la membrana debido a la despasivación inducida por la corrosión en presencia de H_2S , la cual inhibe la recombinación de hidrógeno y favorece la absorción hacia el interior del material.³⁰

Finalmente, mediante ensayos de permeación “física”, es decir midiendo la presión de H_2 efundido desde las paredes de un serpentín de acero hacia el interior del alojamiento del mismo sumergido en una solución ácida con H_2S , Crolet y colaboradores proponen que el efecto del H_2S no es el de envenenar la recombinación de hidrógeno sino el de promover la reacción catódica protónica.^{33–35} Esta reacción, a su vez, sería la responsable de cargar de hidrógeno al metal mediante un mecanismo de transferencia directa de un H^+ hacia el interior del mismo.³⁴ Crolet propone que la especie adsorbida sobre la superficie metálica son los iones HS^- , provenientes de la primera disociación del H_2S , y que un H^+ hidratado de la solución migra hacia la vecindad de dicho adsorbato formando un compuesto, H_2S_{ads} (Ecuación 2.12). Debido a su inestabilidad, el nuevo adsorbato se descompone de acuerdo con la reacción de la Ecuación 2.13 donde uno de sus H^+ es absorbido por el metal y a la vez, es restituido a su condición inicial para continuar con la catálisis de la reacción catódica protónica:



Siendo la reacción global:



Por un lado, este mecanismo asume que un átomo de hidrógeno disuelto en un metal debe encontrarse como un catión y un electrón deslocalizado. Por este motivo, la reacción de transferencia directa (Ecuación 2.14) mediante el

pasaje de un protón hidratado en solución a un protón apantallado de electrones en el metal, es energéticamente más favorable que el mecanismo clásico de envenenamiento, dado que no requiere del paso intermedio de reducción electrónica del protón y la posterior adsorción a la superficie del metal. Por otro lado, la ocurrencia de este mecanismo depende de la estabilidad química (según las condiciones de pH) y electroquímica de una monocapa de HS^- adsorbido en el electrodo. Se encuentra que a potenciales muy negativos, dicho adsorbato compite por la superficie con el OH^- producto de la reacción de reducción del agua, e inclusive se observa experimentalmente que los niveles de fragilización por hidrógeno disminuyen en ensayos realizados a potenciales menores a $-1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.³³ Cabe destacar que los resultados de los ensayos de permeación física realizados por Crolet, suponen un alejamiento de la hipótesis del H_2S como veneno de la recombinación de hidrógeno. En estos se evidencia la efusión del hidrógeno ya absorbido por metal hacia la solución, el cual puede desorberse y recombinarse químicamente para formar H_2 .³³ Si bien esta teoría causó en la bibliografía un impacto menor que la teoría clásica de envenenamiento de la reacción de combinación de hidrógeno, aporta predicciones importantes sobre la formación de gradientes de hidrógeno y el efecto sobre el atrapamiento y la concentración de hidrógeno crítica necesaria para la nucleación de fisuras como se verá en las secciones siguientes.

2.5.2. Solubilidad, atrapamiento y concentración crítica de hidrógeno

En condiciones de equilibrio termodinámico y a condiciones normales de presión y temperatura (25°C y presión de hidrógeno de 1 atm), la solubilidad del hidrógeno en el hierro es muy baja. Sin embargo, se observa en la Figura 2.6 que la misma aumenta gradualmente con la temperatura. En particular, a partir de la transformación de fase de ferrita- α (BCC) a austenita (FCC) se registra un incremento considerable de la solubilidad.¹⁷ Si se continua aumentando la temperatura, ocurre el cambio de fase a ferrita- δ (BCC) para el cual se observa que la isobara de solubilidad de la ferrita- δ (BCC) podría considerarse una extensión de la observada en la fase de baja temperatura.¹⁷ Esto se encuentra en línea con la variación del parámetro de red del hierro con la temperatura, para el que se observa que luego de la transformación de austenita a ferrita- δ el comportamiento es semejante al de la ferrita- α .¹⁷ Esta relación entre la solubilidad y el tipo de estructura cristalina se puede considerar asociada al volumen de los sitios intersticiales de cada

estructura.¹⁷ Por último, para el hierro en estado líquido se observa que la solubilidad de dicho elemento es mucho mayor que en el estado sólido.

Los sitios intersticiales octaédricos de número de coordinación (NC) 6, suelen alojar átomos cuyo radio respecto del de los de la red cristalina es de 0,59, mientras que los tetraédricos, NC = 4, disuelven átomos más pequeños cuya relación de radios es alrededor de 0,41.¹⁷ En particular, para los átomos de hidrógeno y hierro se verifica una relación de radios atómicos, $r_H/r_{Fe} = 0,42$ y experimentalmente, las mediciones de solubilidad de hidrógeno realizadas a altas temperaturas, indican que los sitios preferenciales donde se halla el H son los tetraédricos.^{17,18} En las estructuras BCC, el sitio octaédrico que se forma entre dos átomos del centro de dos celdas, aun siendo más voluminoso que los de menor NC, suele presentar asimetría, por lo que la estabilidad de la estructura en presencia de H es mayor cuando este átomo se aloja en los sitios tetraédricos.¹⁷ Los intersticios tetraédricos se conocen como “sitios intersticiales normales de la red” o NILS por sus siglas en inglés (*Normal Interstitial Lattice Site*).

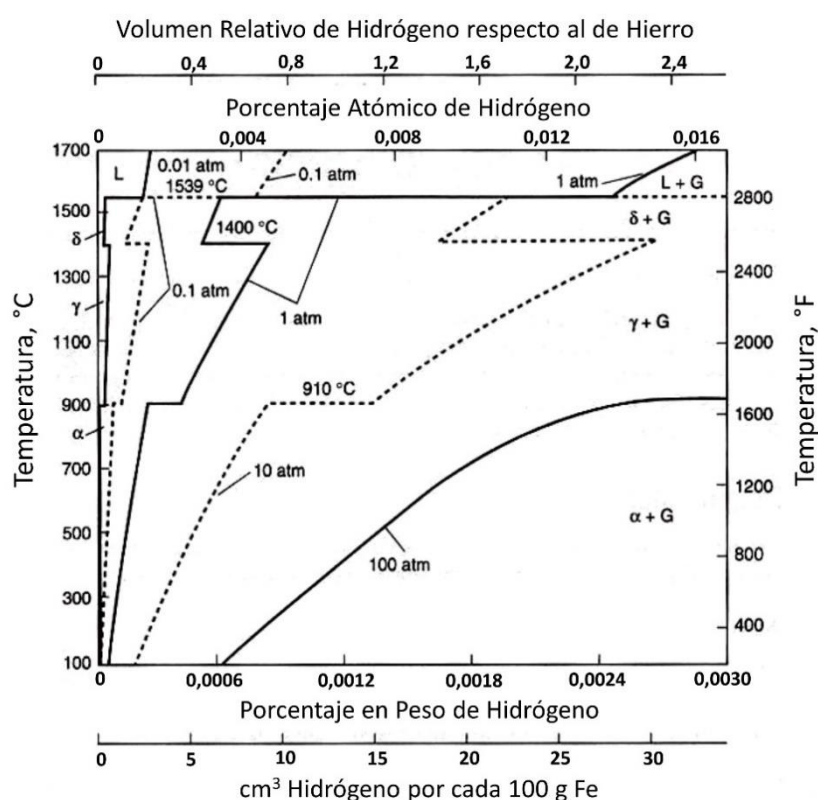


Figura 2.6. Isobaras de variación de la solubilidad de hidrógeno en hierro de acuerdo a la temperatura.³⁶

La concentración de hidrógeno en una red cristalina ideal, c_0 , en equilibrio con hidrógeno gaseoso a 1 atm se puede calcular a partir de la ley de acción de masas de la reacción de la ecuación 2.16, en función de la actividad de hidrógeno (a_H) y la fugacidad del hidrógeno gaseoso (f). La misma puede expresarse en función de la constante de equilibrio de solubilidad, K_{eq} , para toda presión y temperatura (T en K), donde ΔG^0 es el cambio de energía libre de Gibbs estándar para la reacción y R la constante de los gases ideales (Ecuación 2.17).



$$K_{eq} = \frac{a_H}{f^{1/2}} = \exp \left(-\frac{\Delta G^0}{RT} \right) \quad \text{(Ecuación 2.17)}$$

La Ecuación 2.17 da lugar a la ley de Sieverts (Ecuación 2.18), donde k es una constante que depende de la temperatura^[1]. A su vez, puede utilizarse la expresión aproximada de ley de Sieverts para bajas presiones de H_2 y reescribirse de acuerdo a lo propuesto por Hirth a partir de resultados de cálculos estadísticos y ensayos de permeación disponibles en la bibliografía, como se observa en la Ecuación 2.19:¹⁸

$$c_0 = k(T) \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad \text{(Ecuación 2.18)}$$

$$c_0 = 1.85 \times 10^{-3} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H_S}{RT} \right) \quad \text{(Ecuación 2.19)}$$

La Ecuación 2.19 expresa como la fracción atómica de hidrógeno disuelto en hierro (c_0), en equilibrio, aumenta con la temperatura a presiones de hasta 200 atm. A presiones superiores la presión debe ser reemplazada por la fugacidad. Adicionalmente, se supone constante al cambio en la entalpía molar de solución, $\Delta H_S = 28.6$ kJ/mol, y la temperatura se expresa en grados

¹ Debe tenerse en cuenta que la ecuación 2.18 expresada en función de la concentración y la presión del H_2 es una aproximación a baja presión (<200 atm) de la ley de Sieverts, que en forma más precisa debe escribirse en función de la actividad de hidrógeno y la fugacidad del H_2 .

Kelvin (K).¹⁸ Cabe destacar que aún para altas temperaturas, las isobaras de la Ecuación 2.19 arrojan concentraciones muy bajas de hidrógeno. Sin embargo, a temperaturas cercanas a la ambiente y en experimentos de difusión de hidrógeno a través de una membrana de acero, se observa que la concentración de hidrógeno, calculada a través de mediciones de la permeabilidad, no se condice con la concentración de hidrógeno de equilibrio, c_0 .³⁷ Adicionalmente, la concentración varía con el nivel de deformación en frío del material y con el tipo de medio, e inclusive puede alcanzar un valor de concentración estacionario o de saturación, c_s , mayor a c_0 .³⁷ Los primeros en notar este efecto fueron Darken y Smith, quienes también reportaron que el tiempo de evacuación de la mitad del hidrógeno incorporado era mayor que el necesario para absorberlo, como así también, que ese retraso se acentuaba cuando el material se encontraba deformado en frío.³⁷ Estos autores sugieren que el hidrógeno podría haber quedado atrapado en el material debido a la presencia de imperfecciones en el mismo y que su difusividad dependía de estas características.³⁷ En estos sitios especiales o zonas localizadas, llamadas trampas, el hidrógeno puede permanecer durante más tiempo que en un NIS debido a su mayor energía de interacción con dicho elemento.¹⁹ Los defectos como vacancias, impurezas, bordes de grano, dislocaciones, precipitados coherentes o incoherentes de una segunda fase, como así también la interfaz entre precipitado y matriz, pueden actuar como trampas de hidrógeno en el acero.^{19,38}

2.5.2.1. Consideraciones acerca de las trampas de hidrógeno

Las interacciones entre el hidrógeno y las discontinuidades existentes en la red cristalina pueden conllevar a la iniciación de fisuras y el crecimiento de estas hasta un tamaño crítico hasta alcanzar la propagación inestable de las mismas y conllevar a la falla de un componente. Por lo tanto, el estudio de dichas interacciones según las características de las discontinuidades de la microestructura resulta fundamental para analizar el deterioro en las propiedades mecánicas que, a su vez, puede promover el daño por hidrógeno.

La efectividad de una trampa radica en que la probabilidad de que ocurra un salto del átomo de hidrógeno hacia la misma debe ser mayor que para que lo haga desde esta última a un sitio normal de la red.¹⁹ En una red cristalina perfecta, la probabilidad de saltos es la misma para cualquier sitio. Sin embargo, existen dos motivos por los cuales puede variar la energía requerida para un salto en una red cristalina:¹⁹

- i. Presencia de fuerzas que interactúan atractivamente con los átomos de hidrógeno, ya sea por el apantallamiento generado por electrones en la red cristalina o por su tamaño, en tanto que favorecen una dirección preferencial en los saltos, como se observa en el esquema i. de la Figura 2.7.
- ii. Distorsión física de la red cristalina, como en ii. de la Figura 2.7, donde la probabilidad de salto de un átomo que se encuentra en B es mayor si lo hace hacia el sitio A.

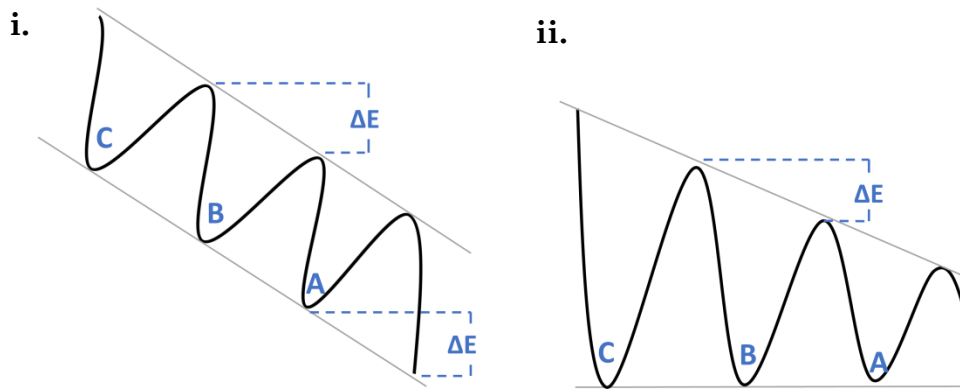


Figura 2.7. Esquemas de una red cristalina donde existe una dirección preferencial de salto desde la posición B hacia A i) por presencia de fuerzas atractivas y ii) por distorsión de la red.¹⁹

Pressouyre y Bernstein clasifican a las trampas de hidrógeno según su origen en atractivas, físicas o mixtas, siendo este último el caso más común.

Las trampas atractivas pueden deberse a gradientes del potencial químico debido a la presencia de fuerzas electrónicas, a campos de tensiones y/o a variaciones de temperatura.¹⁹ En el primer caso, debido al apantallamiento del hidrógeno en el mar de electrones que supone el enlace metálico, la presencia de un átomo con un déficit de electrones respecto al hierro generará una fuerza de atracción hacia el H para mantener la electroneutralidad local. A su vez, si en el material hay átomos cuyo tamaño es menor al del hierro, se pueden generar tensiones de tracción en la red hacia las cuales el hidrógeno se verá atraído. Adicionalmente, podrán existir fuerzas atractivas hacia zonas donde la temperatura sea mayor debido a que esta implica un aumento de la solubilidad del hidrógeno.¹⁹

Las trampas físicas son aquellas discontinuidades presentes en la microestructura que conllevan a su distorsión tales como cavidades, bordes de grano, interfaces precipitado/matriz y el núcleo de las dislocaciones de borde.¹⁹

Cabe mencionar que en algunos casos, las fuerzas de interacción podrían tener carácter repulsivo y las trampas físicas a su vez, podrían comportarse como obstáculos para la difusión del hidrógeno.¹⁹ En este caso, las imperfecciones de la red se denominan “antitrampas” y corresponden de modo análogo y opuesto a lo descrito anteriormente. Por ejemplo, átomos con exceso de electrones respecto al hierro o aquellos que por su gran tamaño generan tensiones de compresión en la estructura cristalina pueden alejar a los átomos de hidrógeno por lo que se denominan repelentes.¹⁹ Por otro lado, un precipitado incoherente que no disuelve hidrógeno o una discontinuidad en la cual el hidrógeno carece de movilidad, son obstáculos. Estos últimos, si bien pueden retrasar la difusión del hidrógeno, no lo disuelven en la red cristalina.

Sin embargo, las trampas y antitrampas suelen presentar una combinación de carácter atractivo o repulsivo y físico, como por ejemplo en el caso de átomos de distinto tamaño que se agregan a la red y que a su vez, generan fuerzas electrónicas.¹⁹ Podría considerarse que un átomo de cromo en una red cristalina de hierro ejercería una fuerza mayoritariamente atractiva y que debido a los tamaños atómicos similares, el nivel de distorsión impartido en la red es despreciable. Del mismo modo, un átomo de níquel podría ejercer una fuerza principalmente repulsiva. En la Figura 2.8 se encuentra un esquema para cada caso mencionado.

Adicionalmente, las trampas pueden ser móviles, como en el caso de las dislocaciones, o estáticas, y si se considera su poder de atrapamiento, las mismas se clasifican en reversibles e irreversibles.^{19,29} A una dada temperatura, una trampa en la que el hidrógeno permanece durante un tiempo suficientemente largo, puede considerarse irreversible.¹⁹ Por lo general, son sitios que poseen alta energías de interacción, $|E_T| \geq 58$ kJ/mol y por lo tanto, son considerados sumideros de hidrógeno.^{39,40} Por otro lado, las trampas reversibles pueden actuar como fuentes o sumideros durante el transporte de hidrógeno en una red cristalina de hierro.²⁹ A modo de ejemplo, los bordes de grano de bajo ángulo suelen considerarse trampas reversibles ($E_T = 26$ kJ/mol) y los de alto ángulo al tener una energía de interacción entre 53 y 59 kJ/mol se podrían clasificar como irreversibles.³⁹

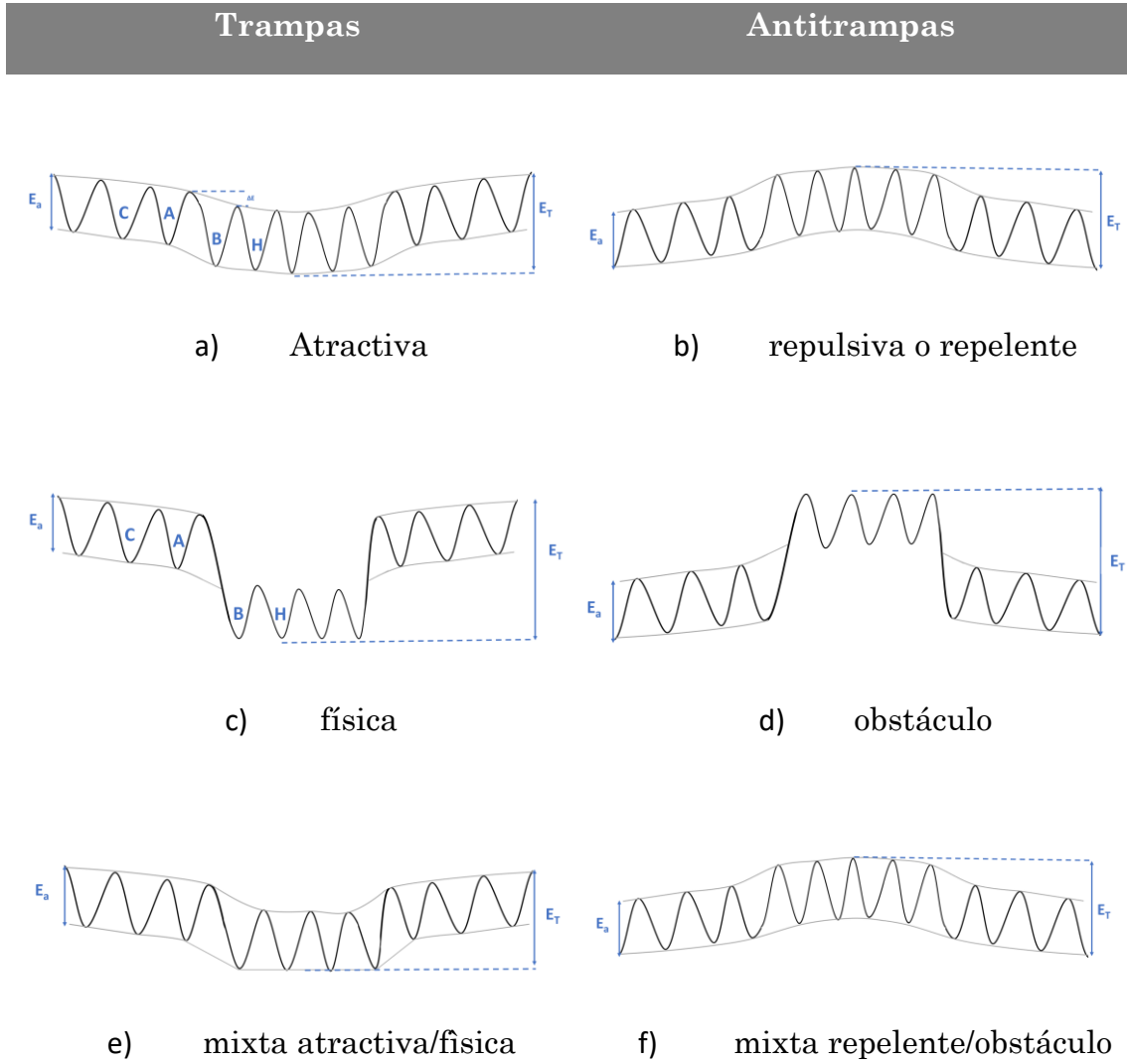


Figura 2.8. Esquema de trampas y antitrampas, donde E_a es la energía de activación para el salto entre NILS y E_T , es la energía de interacción.¹⁹

Formalmente, el carácter reversible/irreversible de las trampas puede expresarse como la probabilidad de escape del hidrógeno de dicho defecto, p_e , y puede escribirse de acuerdo a la Ecuación 2.20:¹⁹

$$p_e = K_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_T}{RT} \right) \quad \text{(Ecuación 2.20)}$$

Donde K_0 es una constante de frecuencia, E_T es la energía de interacción del hidrógeno con la discontinuidad, la cual tiene en cuenta la energía de activación para que ocurran la difusión entre sitios normales de red, E_d , y la energía de atrapamiento $|E_b|$, R es la constante de los gases ideales y T es la

temperatura en K. La probabilidad de escape disminuye (o el carácter irreversible de la trampa aumenta) en el caso de imperfecciones cuya energía de interacción con el hidrógeno es alta, como así también para temperaturas bajas.¹⁹

El efecto de las trampas sobre la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno se relaciona con la concentración crítica, C_{cr} de dicho elemento para que ocurra la nucleación de una fisura. Dicha concentración crítica corresponde a la cantidad de hidrógeno localizada en una imperfección, a partir de la cual, puede producirse la nucleación y la propagación de una fisura de acuerdo al nivel de tensiones a los que se encuentra sometido un componente. La C_{cr} depende del poder de atrapamiento de dicha imperfección, de la cantidad de hidrógeno que es capaz de disolver, como así también de la densidad y la distribución en la microestructura, como así también del campo de tensiones que genera en la red cristalina.²⁹ Por lo tanto, la presencia de trampas irreversibles en el material podría resultar beneficiosa si la carga de hidrógeno ocurre durante un evento único, por ejemplo: en un proceso de soldadura, dado que al actuar como sumideros de hidrógeno impide que este se encuentre disponible para difundir hacia potenciales sitios de nucleación de fisuras evitando que se alcance allí la C_{cr} necesaria para la iniciación y propagación de grietas.^{29,40}

2.5.3. Efecto del atrapamiento en la difusión y solubilidad de hidrógeno

La mayor probabilidad de que un átomo de hidrógeno se dirija hacia una trampa durante su recorrido, sumado al mayor tiempo de permanencia en ellas, no permite usar las leyes de Fick derivadas de considerar un movimiento aleatorio de los átomos en la red. Por lo tanto, para describir el efecto de las trampas en el transporte de hidrógeno es necesario modificar dichas leyes para caracterizar adecuadamente el sistema, particularmente, a bajas temperaturas. McNabb y Foster desarrollaron una teoría de atrapamiento en la que proponen la existencia de una clase de trampas en la red cristalina de hierro que permite formular un sistema de ecuaciones lineales para resolver el problema de difusión.⁴¹ A su vez, utilizando dicha teoría para el estado estacionario y bajo ciertas consideraciones acerca de cómo se ocupan dichas trampas, Oriani obtiene un coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , que depende de las características de la red cristalina como así también, del carácter de las trampas y adicionalmente, describe el problema de difusión inclusive a nivel experimental.⁴²

2.5.3.1. Teoría de atrapamiento y desarrollo de McNabb y Foster

Originalmente, McNabb y Foster propusieron la existencia de tres tipos de sitios especiales de acuerdo a su poder de atrapamiento:⁴¹

- i. aquellos donde la interacción con el hidrógeno es despreciable, y no retrasan la difusión,
- ii. sitios en los que la energía de atrapamiento es lo suficientemente grande para considerar que los átomos que interactúan con estos sitios no se encuentran disponibles para ser parte del proceso de difusión, y
- iii. trampas donde la energía de interacción con el hidrógeno es intermedia, por lo que puede permanecer un tiempo considerable en ellas como para afectar la difusión.

Las trampas de esta última clase se denominan activas y se puede caracterizar según la siguiente reacción, donde X representa una trampa vacía y H_X una trampa ocupada por un átomo de hidrógeno:



Debido a la naturaleza de las trampas activas, el hidrógeno puede egresar de las mismas, con una probabilidad media de escape, p_e , que depende únicamente de la temperatura y la naturaleza de dichos sitios (Ecuación 2.20). La cantidad de átomos de hidrógeno escapando de las trampas activas por unidad de tiempo en un volumen δV puede escribirse en función de la cantidad de trampas activas por unidad de volumen, N_X , y la fracción de dichas trampas que se encuentra ocupada por átomos de hidrógeno, θ_X . Por lo tanto, se puede calcular una velocidad de escape en función de los parámetros mencionados:⁴¹

$$v_e = p_e N_X \theta_X \delta V \quad \text{(Ecuación 2.22)}$$

De la misma manera, para una concentración de átomos de hidrógeno, C_L , difundiendo en un volumen, δV , existe una velocidad de ingreso hacia las trampas activas proporcional a la probabilidad media de captura, k , y a la cantidad de trampas vacías, $N_X(1 - \theta_X)$:

$$v_c = k C_L N_X (1 - \theta_X) \delta V \quad \text{(Ecuación 2.23)}$$

Si se considera que las trampas del grupo ii no participan en el proceso de difusión, y que las trampas activas aceptan un solo átomo de hidrógeno y adicionalmente, se tiene en cuenta que:

1. la concentración de hidrógeno total en el entorno de un punto x para un dado tiempo, t , posee una contribución dada por una función de concentración de hidrógeno difusible, $C_L(x, t)$ y otra debido a una función de la cantidad de trampas activas ocupadas, $N_X \theta_X(x, t)$.
2. El aumento de la velocidad con que varía la concentración total de hidrógeno está dado por la suma del flujo correspondiente a la población de átomos de hidrógeno difusible a través de cada elemento de área y por unidad de tiempo.
3. El flujo por área calculado puede reemplazarse por la variación del flujo de átomos de hidrógeno por unidad de volumen, es decir, su divergencia.

Se obtiene la siguiente ecuación para cualquier volumen V , que considera un término adicional debido al atrapamiento:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_X \frac{\partial \theta_X}{\partial t} = \text{div} (D_L \text{grad } C_L) \quad \text{(Ecuación 2.24)}$$

Donde D_L es el coeficiente de difusión del hidrógeno en una red de hierro sin imperfecciones.

Por otro lado, se puede calcular la velocidad de atrapamiento de las trampas activas, considerando que estas son de un solo tipo, dada por la diferencia entre la velocidad de captura y escape, donde:

$$\frac{\partial \theta_X}{\partial t} = k C_L (1 - \theta_X) - p \theta_X \quad \text{(Ecuación 2.25)}$$

El sistema de ecuaciones constituido por las expresiones 2.24 y 2.25 puede adimensionalizarse, obteniéndose:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \tau} = \nabla^2 u \quad \text{(Ecuación 2.26)}$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \lambda u - \mu w - v u w \quad \text{(Ecuación 2.27)}$$

Si C_0 es la concentración inicial de hidrógeno en la muestra y L el espesor de la muestra a través del cual difunden los átomos, los siguientes cambios de variables quedan definidos:

$$\begin{aligned} u &= C_L/C_0 & w &= N_X \theta_X/C_0 & \tau &= D_L t/L^2 \\ \lambda &= N_X k L^2/D_L & \mu &= p L^2/D_L & v &= C_0 k L^2/D_L \end{aligned}$$

En función de la relación entre C_0 y N_X se pueden diferenciar dos casos de estudio para el proceso de difusión:

1. $C_0 \gg N_X$: el efecto del atrapamiento es despreciable y se utilizan las leyes de difusión según Fick.
2. $C_0 \ll N_X$: la presencia de trampas activas efectivamente altera el proceso de difusión y es posible utilizar el siguiente sistema de ecuaciones lineales dado que el término vuw de la Ecuación 2.27 se torna despreciable para bajos niveles de ocupación de las trampas:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \tau} = \nabla^2 u \quad \textbf{(Ecuación 2.28)}$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \lambda u - \mu w \quad \textbf{(Ecuación 2.29)}$$

Mediante las Ecuaciones 2.28 y 2.29, se puede resolver el problema de difusión para muestras con distintas geometrías. Cabe destacar que, en el primer caso, $C_0 \gg N_X$, se utiliza el coeficiente de difusión D_L correspondiente al de una red cristalina sin defectos.

Por otro lado, utilizando las Ecuaciones 2.26 y 2.27 para modelar el estado estacionario, se puede postular que:

1. Cuando u y w no dependen del tiempo, $\nabla^2 u = 0$ y el perfil de distribución de la concentración de hidrógeno difusible durante el equilibrio como así también el flujo durante el estado estacionario, no dependen de la presencia de trampas ni de su naturaleza, sino de la concentración inicial de hidrógeno en la muestra.
2. Cuando se igualan las velocidades de captura y de escape de hidrógeno, la concentración de hidrógeno de equilibrio depende de la capacidad de atrapamiento de las trampas activas: $w = \lambda u/(\mu + vu)$.

Expresado en las variables originales: $\theta_x = \frac{kC_L}{p+kC_L}$

Esta condición puede ocurrir cuando la difusión ocurre a través de una membrana lo suficientemente ancha para asegurar que las poblaciones de hidrógeno difusible y atrapada disponen del tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. En este caso, se resuelve el sistema de ecuaciones lineales en condiciones de estado estacionario y se obtiene que el coeficiente de difusión del sistema en presencia de trampas depende de la cantidad y naturaleza de las trampas activas. Adicionalmente, equivale a una fracción (< 1) del coeficiente de difusión que se obtendría si la difusión ocurriera sólo a través de sitios intersticiales tetraédricos a una dada temperatura (D_L):

$$D = D_L \frac{1}{1+N_x \left(\frac{k}{p}\right)} \quad \text{(Ecuación 2.30)}$$

2.5.3.2. Teoría de equilibrio local y desarrollo de Oriani

El equilibrio entre las poblaciones de hidrógeno difusible y atrapado durante el estado estacionario se denomina “equilibrio local”. Esta condición fue extendida por Oriani para obtener un coeficiente de difusión aparente en presencia de trampas activas si las mismas presentan un bajo nivel de ocupación.⁴² Asimismo, permite calcular la concentración total de hidrógeno en presencia de trampas, $C_T = C_L + C_x$.⁴²

Oriani asume que la densidad de trampas es mucho menor que la de sitios intersticiales de la red, $N_x \ll N_L$, y no afectan la sección a través de la cual difunden los átomos de hidrógeno en equilibrio. Por lo tanto, el flujo a través de dicha sección puede expresarse por la primera ley de Fick en función de la concentración de hidrógeno en los sitios de red:

$$J = -D_L \frac{dC_L}{dx} \quad \text{(Ecuación 2.31)}$$

De acuerdo a los resultados experimentales, el interés se encuentra en correlacionar el flujo medido con la concentración total de hidrógeno. Lo cual es posible expresar mediante un coeficiente de difusión aparente D_{ap} que considere el efecto del atrapamiento:

$$J = -D_{ap} \frac{dC_T}{dx} \quad \text{(Ecuación 2.32)}$$

Oriani define una constante de equilibrio dada por la relación entre la actividad de hidrógeno en los sitios especiales y en los de red, $K = a_x/a_L$. Asumiendo que no hay interacción entre los sitios ocupados, la actividad de hidrógeno puede reemplazarse por la fracción de sitios ocupados respecto de los sitios libres para cada población de átomos de hidrógeno, expresado en forma general como : $a_i = \frac{\theta_i}{1-\theta_i}$, en donde i representa a los sitios de red (L) o a los sitios especiales (x).

Adicionalmente, se asumen concentraciones pequeñas de hidrógeno en los NILS y la fracción de sitios de red ocupados puede considerarse $\theta_L \ll 1$. Por lo tanto, la constante de equilibrio resulta:

$$K = \frac{1}{\theta_L} \left(\frac{\theta_x}{1-\theta_x} \right) \quad \text{(Ecuación 2.33)}$$

Dado que las Ecuaciones 2.31 y 2.32 son equivalentes, según:

$$D_{ap} = D_L \frac{dC_L}{dC_T} \quad \text{(Ecuación 2.34)}$$

Trabajando matemáticamente la Ecuación 2.34 considerando las expresiones para C_T y K , que $C_L = N_L \theta_L$ y $C_x = N_x \theta_x$, el coeficiente de difusión aparente resulta una fracción del coeficiente de difusión en una red sin defectos, D_L . Dicha fracción queda determinada por la relación entre la concentración de hidrógeno difusible y atrapado como así también por el nivel de ocupación de las trampas:

$$D_{ap} = D_L \frac{C_L}{C_L + C_x(1-\theta_x)} \quad \text{(Ecuación 2.35)}$$

Asimismo, la concentración total de hidrógeno disuelto puede expresarse como:

$$C_T = N_L \theta_L + N_x \theta_x \quad \text{(Ecuación 2.36)}$$

A partir de las Ecuaciones 2.35 y 2.36, se observa que en presencia de trampas la difusividad del hidrógeno disminuye y la solubilidad del hidrógeno incrementa, respectivamente. De esta manera, se podría explicar que el

aumento de solubilidad de hidrógeno observado por Darken y Smith en los aceros deformados en frío se debió a la presencia de mayor densidad de dislocaciones, como así también que el mayor tiempo necesario para la evacuación de este ocurrió debido al mayor tiempo de permanencia en las mismas.

Por último, cabe destacar que los repelentes y obstáculos al no disolver el hidrógeno, no modifican la solubilidad, pero si influyen en el retraso de la difusión a lo largo de la red. Sin embargo, en las mediciones experimentales no resulta fácil diferenciar los efectos de las trampas atractivas y las repulsivas.¹⁹

2.5.4. Mecanismos de fragilización por hidrógeno propuestos

Se han propuesto diversos mecanismos atomísticos para describir cómo ocurre la fragilización por hidrógeno en materiales como los aceros, donde dicho elemento no forma hidruros.^{20,43} Si bien los mismos continúan discutiéndose debido a las limitaciones experimentales existentes para demostrar su validez, entre los más aceptados, se encuentran:

1. **Mecanismo de Descohesión Asistida por Hidrógeno o HEDE (*Hydrogen Enhanced Decohesion*):** propuesto por Troiano en la década de 1950, se basa en que la presencia de hidrógeno disuelto disminuye la cohesión de la matriz, dada por la fuerza del enlace metálico entre los átomos de hierro de la red cristalina.⁴⁴ Por lo tanto, la tensión necesaria para propagar una fisura disminuye con el aumento de la concentración de hidrógeno en la red. Esta puede ocurrir a nivel local debido a fuerzas atractivas dentro de la red y/o distorsión física de la misma, es decir, por la presencia de trampas en la microestructura que interactúan con el hidrógeno aumentando su tiempo de residencia allí en comparación con los sitios normales de red (NILS, *normal interstitial lattice site*), como se observa de forma esquemática en la Figura 2.9.⁴⁵ Por ejemplo, en la punta de una fisura predomina un estado triaxial de tensiones, y como consecuencia de la deformación plástica localizada alrededor de la misma, la concentración de hidrógeno puede incrementarse allí hasta alcanzar su valor crítico. De esta forma, la propagación de dicha fisura se ve favorecida aún para bajos niveles de tensiones a raíz del debilitamiento que ocurre en la red.^{20,43,46}

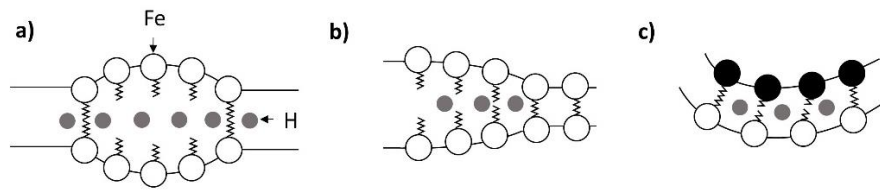


Figura 2.9. Representación esquemática del mecanismo de HEDE en el que se debilitan los enlaces interatómicos de a) la red cristalina por hidrógeno disuelto en la misma, b) por hidrógeno absorbido, c) hidrógeno atrapado en la interfase matriz/precipitado.⁴⁵

2. **Mecanismo de Plasticidad Local Asistida por Hidrógeno o HELP (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*):** propuesto por Beachem en 1972, cuyo fundamento consiste en que el hidrógeno disuelto en la red promueve la plasticidad a nivel microscópico promoviendo la propagación subcrítica de una fisura que resulta en una superficie de fractura del tipo frágil a nivel macroscópico.^{20,43} En particular, en este modelo la acumulación de hidrógeno en vez de anclar las dislocaciones mediante la interacción con el campo de tensiones asociado a las mismas, promueve su movimiento que a la vez, resulta en mayor plasticidad incluso a tensiones menores a la de fluencia (Figura 2.10).⁴⁷ Según la concentración de hidrógeno disuelto en la punta de la fisura y el factor de intensificación de tensiones, el modo de fractura puede deberse a coalescencia de micro-hoyuelos, como así también presentar características de cuasi-clivaje o aspecto intergranular.²⁰

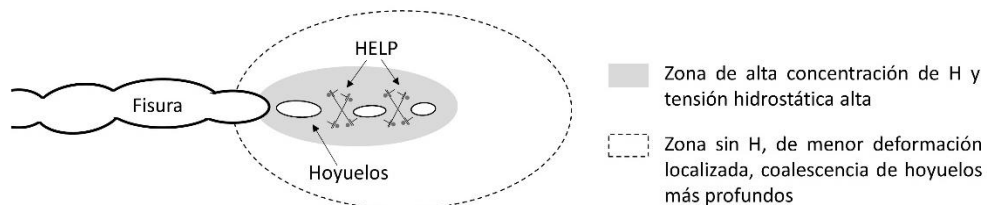


Figura 2.10. Mecanismo de HELP en el que se observa que el hidrógeno asiste al movimiento de dislocaciones que da lugar a plasticidad localizada en la zona próxima a la punta de la fisura.⁴⁵

3. **Mecanismo de Emisión de Dislocaciones Inducida por Adsorción o AIDE (*Adsorption Induced Dislocation Emission*):** propuesto por Lynch en 1976, sugiere que el hidrógeno absorbido favorece el debilitamiento de los enlaces de la red cristalina dando lugar a la emisión de dislocaciones desde la punta de las fisuras donde la concentración de dicho elemento es mayor.^{43,45} La fisura avanza principalmente por la emisión de dislocaciones, como así también por la coalescencia de nano-hoyuelos que favorece a la formación de un frente de fisura agudo, como se observa en la Figura 2.11.⁴⁵

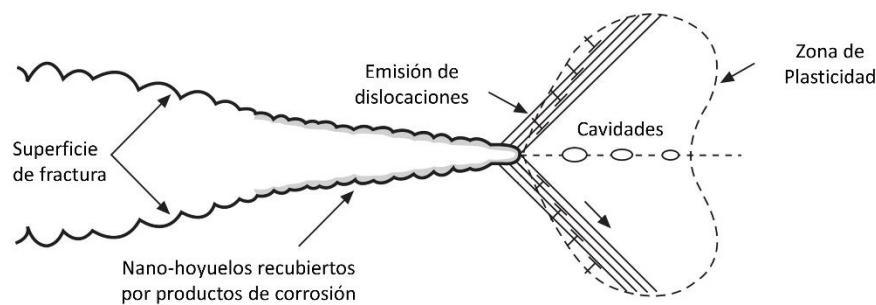


Figura 2.11. Mecanismo de AIDE en el que la fisura crece por la nucleación de dislocaciones asistida por el hidrógeno adsorbido y la coalescencia de hoyuelos (cavidades) en la zona de plasticidad localizada en la punta de la misma.⁴⁵

A pesar de las diferencias mecanísticas, los tres modelos mencionados se basan en que una mayor concentración de hidrógeno absorbido y disuelto en la red es el principal factor que promueve la propagación de las fisuras.

2.6. Requerimientos para los aceros de baja aleación que operan en medios con H₂S

La norma ISO 15156-2 establece los requerimientos metalúrgicos de los aceros al carbono y de baja aleación para producción de O&G de acuerdo a la severidad de un medio que contiene H₂S.² En el Anexo A de dicha norma se determina que un acero al carbono o de baja aleación resistente a SSC debe encontrarse en estado recocido, normalizado, normalizado y revenido, o templado y revenido, y que luego del mismo debe poseer un nivel de dureza

inferior o igual a 22 HRC (248 HV, 237 HB).² Respecto a la composición química, en la norma se limita el contenido de níquel a un valor máximo de 1% p/p.² Adicionalmente, se excluyen los aceros de corte libre por poseer niveles altos de azufre y fósforo.²

Sin embargo, mediante calificaciones exhaustivas previas y documentadas adecuadamente, de acuerdo a los lineamientos especificados en el Anexo B, la norma permite el uso de componentes con niveles de durezas de hasta 30 HRC. Para llevar a cabo estas calificaciones es necesario conocer las condiciones de pH local y de presión parcial de H₂S del medio, como así también sus posibles variaciones en el tiempo.²

A modo de ejemplo, aceros de baja aleación con Cr y Mo, templados y revenidos, con un nivel de dureza de hasta 27 HRC pueden ser utilizados en medios correspondientes a la Zona 2 (ver Figura 2.4 o Figura 2.12).² Por otro lado, los aceros utilizados para ductos cuentan con requerimientos estrictos de composición química para no comprometer la soldabilidad de los mismos, aceptándose valores de tensión de fluencia mínima especificada (*specified minimum yield strength*, SMYS) de hasta 450 MPa, mientras que los niveles de dureza en soldadura no deben exceder los 280 HV (27 HRC).²

Los límites y consideraciones en procesos de soldadura, deformación en frío, mecanizado de roscas y estampado para la identificación de los componentes, como así también los tipos de recubrimientos que pueden ser aplicados en los mismos, son incorporados dentro de los requisitos establecidos en el Anexo A de la norma ISO 15156-2. En líneas generales, se deben evitar procesos que den lugar a microestructuras duras o a entallas superficiales, como así también aquellos que permitan el ingreso de hidrógeno, como en el caso de los de electrodeposición de recubrimientos metálicos.²

La norma ISO 15156-2 también incluye una guía de los grados comerciales de aceros para componentes tubulares (*casing y tubing*), conocidos también como OCTG (*oil country tubular goods*), que se consideran resistentes a SSC y a su vez, son aceptados para ser utilizados en la producción de gas y petróleo debido a que cumplen los requerimientos establecidos en la sección A.2 del Anexo A de la norma, también conocida como Opción 1. Dichos aceros de grados comerciales ISO o API no requieren calificaciones previas si operarán a presiones parciales de H₂S (pH₂S) mayores o iguales a 0,345 kPa según la temperatura de acuerdo a la profundidad del pozo y a tensiones de no más del 80% de la SMYS. Cabe destacar que por debajo de dicha presión parcial la norma no establece lineamientos estrictos debido a la baja severidad del medio, a menos que se utilicen materiales susceptibles a SSC, como en el caso de aceros de alta tensión de fluencia. Por otro lado, se encuentran los aceros

de grados propietarios diseñados para operar en condiciones específicas y desarrollados por los fabricantes de acuerdo a lo que exige la Opción 2 de la norma internacional, considerando los requerimientos de los Anexos A y B de la norma ISO 15156-2 como así también estándares internos, los cuales suelen ser aún más estrictos. Los grados ISO/API^[2] recomendados por A.2 y los requerimientos que deben cumplir los grados propietarios para componentes tubulares de acero se encuentran en la Tabla 2.1 (correspondiente a la tabla A.3 de la norma ISO 15156-2).

Los grados propietarios se fabrican bajo consideraciones rigurosas de composición química y procesamiento, a partir de las cuales se garantizan la limpieza del acero, el tamaño de grano (ASTM 7 o más fino), la homogeneidad microestructural y la estabilidad del componente frente a tensiones residuales originadas durante el temple, debido a que estas se eliminan mediante tratamientos térmicos posteriores.⁴⁸ Adicionalmente, estos aceros son sometidos a los ensayos de calificación requeridos por el Anexo B para asegurar la resistencia al SSC, como así también a una inspección exhaustiva por ensayos no destructivos de la totalidad de los componentes. La ventaja de este tratamiento de los grados propietarios frente a los grados API comerciales es que los mismos pueden ser sometidos a cargas de hasta el 85% SMYS e inclusive, 90% de la SMYS según se especifique.⁴⁸

Como se vio, el desempeño de un acero se encuentra íntimamente ligado al tipo de medio al que estará expuesto. A modo de guía, los aceros de resistencia mecánica mayor a 550 Mpa (80 ksi) pueden clasificarse en función de su tensión de fluencia de acuerdo a los dominios del diagrama pH-ppH₂S, tal como se observa en la Figura 2.12. Sin embargo, para garantizar la operación en campo de un componente de acero de manera segura, deberán verificarse cuidadosamente las cláusulas correspondientes según la norma ISO 15156.

Por otro lado, los requisitos que deben cumplir los aceros resistentes a SSC utilizados en las plantas de refinación de petróleo y procesamiento de gas se encuentran especificados en la norma NACE MR 0103.³² Si bien los agentes agresivos encontrados en esta industria, es decir, H₂S, pH, temperatura, cloruros, entre otros, son similares a los encontrados en la industria de extracción de gas y petróleo, el estándar NACE MR 0103 hace mayor hincapié en la soldabilidad de los aceros y en medidas de prevención de otras formas de daño por hidrógeno, como el ampollamiento por H₂S y la fisuración inducida por hidrógeno (HIC). Esto se debe a que en plantas de refinación de petróleo y procesamiento de gas se utilizan aceros con valores de resistencia mecánica y dureza menores que en las de exploración y producción de petróleo

[2] Se consideran los grados API según la Norma API 5CT: “Especificación para *Casing y Tubing*”⁴⁹, equivalentes a los de la norma ISO 11960.

y gas. Cabe destacar que en esta norma, el énfasis de los requisitos sobre la composición química se encuentra únicamente sobre aceros de corte libre, donde se debe evitar aquellos que contengan adiciones deliberadas de plomo, selenio y azufre, con el objetivo de disminuir el contenido de inclusiones en los aceros. Por otro lado, la norma MR 0103 acentúa los recaudos sobre los procedimientos de soldadura y postsoldadura de componentes, los cuales son mandatorios.

A lo largo de este trabajo, se hará mención a los aceros utilizados en la industria del O&G para referirse a los componentes que se encuentran operando en el ámbito de la exploración, producción y transporte (*upstream*), debido a que por su mayor resistencia mecánica y dureza son los más susceptibles al fenómeno de SSC.

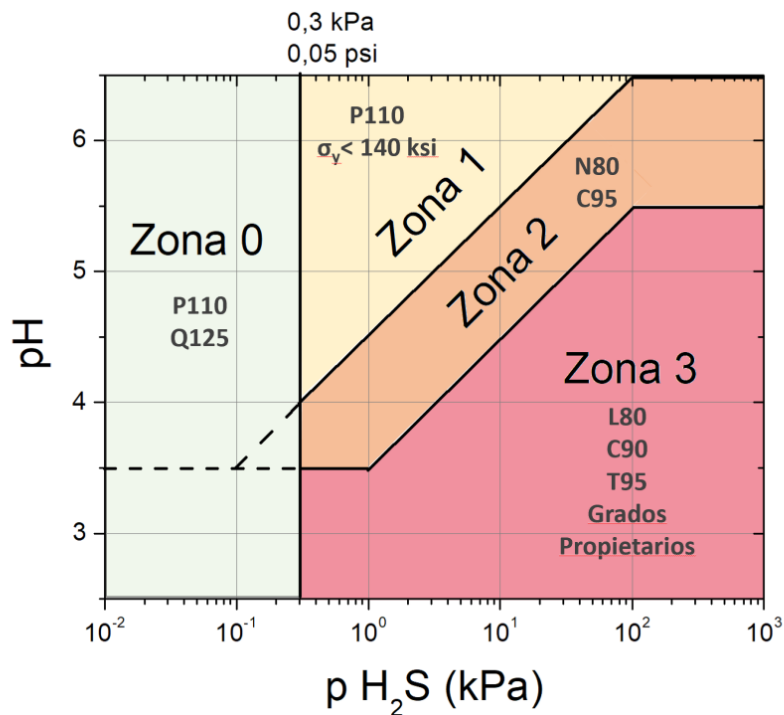


Figura 2.12. Clasificación de los aceros en función de su resistencia mecánica y la severidad del medio.^{2,48,49}

Tabla 2.1. Aceros de grados comerciales según API 5CT y de grados propietarios para servicio agrio ($pH_2S \geq 0,345$ kPa).²

Temperatura (T) mínima de operación permitida para SSC	Tensión de Fluencia (σ_y) a T 25°C						Grados Proprietarios (GP)	
	<552 Mpa (<80 ksi)	552 Mpa (80 ksi)	621 Mpa (90 ksi)	655 Mpa (95 ksi)	758 Mpa (110 ksi)	862 Mpa (125 ksi)		
$\geq 65^\circ\text{C}$	H40 J55 K55 M65	L80 tipo 1 ^a N80 tipo Q ^b	C90 tipo 1	T95 tipo 1 C95	-	No hay grados en API CT	GP Cr-Mo LAS HRC < 26 (A.2.2.3.3. y que cumpla Anexo B)	Cr-Mo LAS Q&T con $\sigma_{y,m\acute{a}x} < 760$ Mpa y HRC < 30 (A.2.2.3.2. y que cumpla Anexo B)
$\geq 80^\circ\text{C}$		L80 tipo 1 N80	C90 tipo 1	T95 tipo 1	P110	No hay grados en API CT		LAS Q&T con $\sigma_{y,m\acute{a}x} < 965$ Mpa
$\geq 107^\circ\text{C}$		L80 tipo 1	C90 tipo 1	T95 tipo 1	-	Q125 tipo Q		-

Referencias:

^a Tipo 1 se refiere a estado normalizado o normalizado y revenido

^b Tipo Q se refiere a estado templado y revenido

Notar que si las temperaturas mínimas de operación son mayores a 107°C , es posible utilizar aceros con tensiones de fluencia de hasta 125 ksi (862 Mpa) dado que disminuye la probabilidad de que ocurra fragilización por hidrógeno porque la interacción con las trampas se ve reducida con la temperatura.

2.7. Efecto del níquel en la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en H_2S de aceros de baja aleación

El efecto del níquel como elemento aleante en la susceptibilidad al SSC de los aceros de baja aleación es controversial desde la ocurrencia de las primeras fallas por dicho mecanismo en los pozos de petróleo de Canadá en 1950.²³ Diversos autores han estudiado cómo afecta el níquel a la resistencia al SSC pero los resultados divergen entre sí y no son concluyentes.^{24,26,27,50–58} La principal motivación en comprender su rol en la fisuración bajo tensión en H_2S radica en la posibilidad de expandir el espectro de condiciones operativas

dado que la incorporación de dicho elemento mejora la resistencia al impacto de los aceros a bajas temperaturas.^{5,12,50,59}

En esta sección se incluye un recorrido por los hitos que determinaron el límite máximo de 1% Ni p/p establecido en la norma ISO 15156. Adicionalmente, se describe el efecto del níquel en la susceptibilidad a SSC cuando dicho elemento es agregado como aleante en los aceros teniendo en cuenta los aspectos microestructurales, electroquímicos, como así también los relacionados con el atrapamiento y transporte de hidrógeno y la presencia de tensiones.

2.7.1. Antecedentes históricos: primeras fallas en servicio y el origen de la limitación en el contenido de níquel

Las primeros reportes de fallas por fisuración en medios con H₂S indican que las mismas ocurrieron en dos componentes tubulares de acero con 9% p/p Ni normalizados y revenidos, instalados desde hacía sólo seis días en pozos de gas con condensado agrio en Alberta, Canadá.²³ La composición química y propiedades mecánicas de dichos componentes se encuentran en la Tabla 2.2. Por un lado, se contaba con un historial libre de fallas en componentes con la misma composición química en servicio en otros pozos con condiciones severas. Por otro lado, la superficie de estos componentes no presentaba indicios de corrosión. El análisis de las fallas de los aceros con 9% p/p Ni concluyó que el mecanismo actuante era fisuración por corrosión asociada a la presencia de H₂S.²³ De acuerdo a ensayos posteriores este fenómeno, descrito por primera vez por L.W. Vollmer, no era necesariamente exclusivo de los aceros aleados con níquel sino que estaba relacionado con durezas mayores a 24 HRC y en algunos casos, la susceptibilidad a sufrir dicho fenómeno aumentaba con la presencia de deformación plástica en el material.²³ La repercusión de la investigación de L.W. Vollmer originalmente publicada en el Boletín de Minería y Metalurgia de Canadá derivó en la edición de un volumen especial de la revista *Corrosion* en 1952 denominada “Simposio de Fisuración por Corrosión en H₂S” (en inglés, *Sulfide Corrosion Cracking*) y en la creación de un comité de especialistas para investigar este mecanismo.⁶⁰

En 1957, una investigación a cargo de Schuetz y Robertson indicó que el fenómeno actuante en las fallas de aceros expuestos a medios con H₂S se debía principalmente a la absorción de hidrógeno, presente en el medio o generado por las reacciones de corrosión, en combinación con la presencia de tensiones en el material.⁶¹ Este trabajo estableció las bases sobre las cuales se redefinió

al mecanismo de falla como Fisuración Bajo Tensión en Medios con H₂S (*Hydrogen Sulfide Stress Cracking*, conocido actualmente como *Sulfide Stress Cracking*, SSC).

Hasta ese momento, los investigadores trabajaban sobre dos hipótesis para explicar las fallas por SSC:^{23,61}

1. la presencia de una red de martensita en aceros normalizados que proporcionaba un camino para la propagación de las fisuras, y
2. la transformación por deformación de austenita retenida a martensita y la disminución de solubilidad de hidrógeno entre las fases austenita y ferrita podría conducir a una sobresaturación de ese elemento en la red martensita generando fisuración. Cabe destacar que si bien el fenómeno de fragilización por hidrógeno era conocido y se encontraba bajo estudio, recién en la década de 1980 Pressouyre publica la teoría de atrapamiento de hidrógeno en aceros en donde se propone el término de concentración crítica de hidrógeno²⁹.

Tabla 2.2. Características de los aceros que fallaron en los pozos de gas agrio en Canadá²³

Acero	Composición química [%p/p]							Propiedades mecánicas (l ₀ =5,1 cm)			
	C	Mn	Si	Ni	Cr	S	P	σ_y [Mpa]	σ_{UTS} [Mpa]	HB	Ductilidad [%]
#1	0,095	0,300	0,230	8,910	0,070	0,027	0,025	700	834	250	28
#2	0,094	0,360	0,210	8,990	0,110	0,026	0,035	836	912	260	28

Paralelamente, el grupo de Fraser, Treseder y colaboradores investigaba los factores metalúrgicos que repercutían en la resistencia al SSC de aceros comerciales y de laboratorio. Para ello, propusieron un ensayo de flexión en tres puntos a deformación constante a una tensión máxima de 825 Mpa en la fibra externa de una gran cantidad de probetas extraídas de componentes tubulares, las cuales se exponían a soluciones acuosas con H₂S durante varias semanas.²⁸ En algunos casos, estos especímenes contenían en su zona central dos orificios mecanizados de 1 mm de diámetro que actuaban como concentradores de tensiones.^{24,28} A partir de un estudio estadístico de los especímenes que presentaban fisuras luego de estos ensayos y de la deflexión

medida, era posible calcular el valor de tensión crítica, S_c (en $\text{psi} \times 10^{-4}$), para el cual la probabilidad de falla era del 50%.²⁴ A partir de la correlación de los valores de S_c obtenidos y el desempeño de los mismos aceros en servicio, se estableció un valor límite inferior de $S_c = 10$, por debajo del cual se consideraba que el material era susceptible a la fisuración bajo tensión en medios con H_2S .²⁴ Si bien el objetivo de estos ensayos era establecer un orden de mérito del desempeño de los aceros, en los cálculos de la tensión crítica no se tenían en cuenta los efectos de concentración de tensiones de los orificios centrales y en la mayoría de los casos, la tensión nominal a la que se sometían las probetas (825 Mpa) era superior a la tensión de fluencia de los aceros analizados.²⁴

Entre 1952 y 1968, este grupo analizó más de 100 aceros de distinta composición, microestructura y resistencia mecánica con la metodología experimental descrita. Dentro de las contribuciones más significativas, Fraser y colaboradores establecen en primer lugar, que la susceptibilidad a SSC incrementa con la resistencia mecánica del acero.²⁸ En segundo lugar, a un mismo nivel de dureza, demuestran que los aceros templados y revenidos presentan mejor resistencia al SSC que aquellos normalizados y revenidos.²⁸ Respecto al efecto de la composición, Treseder y colaboradores sugieren que un contenido mayor a 1% p/p Ni en aceros con durezas menores a 235 HB arrojaba tensiones críticas, S_c , por debajo del valor óptimo y en un rango de 2 hasta 8 $\text{psi} \times 10^{-4}$.²⁴ Los autores atribuyeron el aumento de la susceptibilidad a SSC al contenido de níquel en las aleaciones, dado que los valores de S_c para aceros SAE 4140 (< 0,25 % p/p Ni) eran notablemente superiores a los obtenidos para los SAE 4340 (1,65 – 2,00 % p/p Ni) como se observa en el gráfico de la Figura 2.13 a niveles de dureza por debajo de 235 HB (247 HV = 21,7 HRC).²⁴ Finalmente, los autores no incluyen una explicación racional para el efecto del níquel, aparentemente perjudicial, en la fisuración bajo tensión de LAS en medios con H_2S .

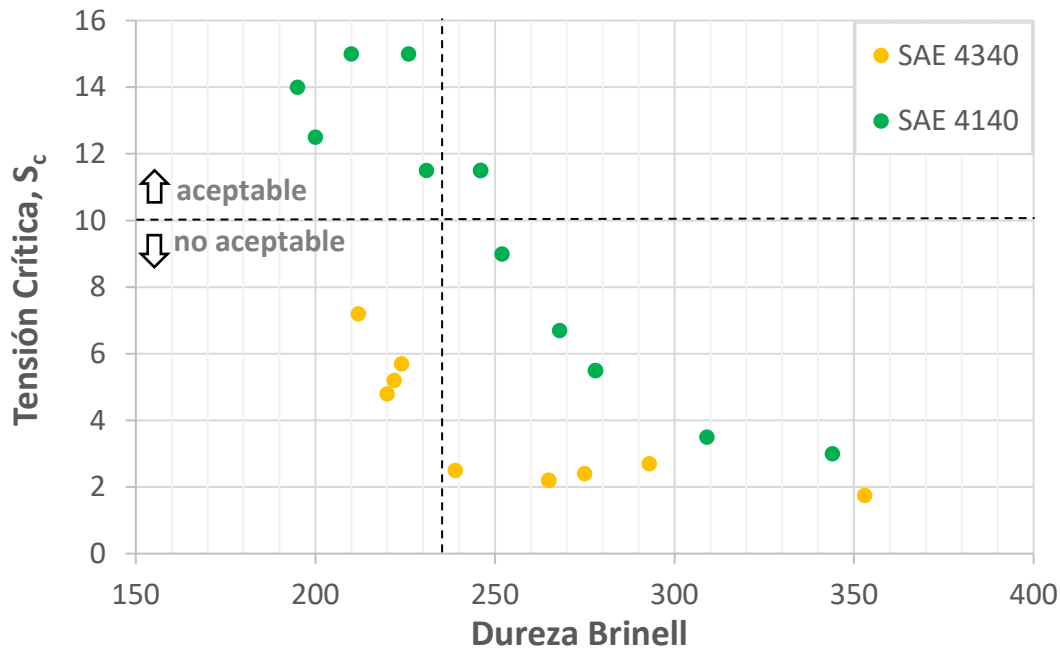


Figura 2.13. Tensión crítica obtenida por ensayos de flexión en tres puntos en función de la dureza para aceros SAE 4340 y SAE 4140 bajo distintos tratamientos térmicos.²⁴ Las líneas de trazo representan los límites en la tensión crítica ($S_c = 10$) y dureza (235 HB).

2.7.2. Limitación al contenido de níquel: repercusiones

El trabajo de Treseder y Swanson que propone que la presencia de níquel podía aumentar la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en H_2S de los aceros de baja aleación fue rápidamente argumentado por otros investigadores.²⁴ Entre ellos E. Snape, cuestionó en primer lugar que la presencia de orificios centrales en las probetas podría dar lugar a solicitaciones de hasta cinco veces el valor de la tensión de fluencia de los aceros, las cuales no fueron tenidas en cuenta en los cálculos de S_c .^{24,26} Mientras que respecto al contenido al níquel, al tratarse de un elemento estabilizador del campo austenítico, las temperaturas críticas superior Ac_3 e inferior Ac_1 podrían disminuir con un incremento de ese elemento. En consecuencia, en un tratamiento de revenido es posible que por error se supere la temperatura crítica inferior Ac_1 , o eutectoide, causando la formación de una fracción de austenita que durante el enfriamiento final podía transformarse a martensita (sin revenir), perjudicando el desempeño del material en medios con H_2S . Snape consideraba que en vez del níquel, la presencia de esta microestructura susceptible era la responsable de los altos niveles de dureza, como así también de los valores de tensión crítica de hasta

2 psi $\times 10^{-4}$ reportados en los aceros SAE 4340 templados y revenidos, en algunos casos hasta 704°C.²⁶

Cabe destacar que la determinación del efecto del níquel, entre otros aleantes, sobre las temperaturas críticas fue investigado empíricamente por Andrews a partir de una base de 150 aceros de hasta 0,6% p/p C, 5% p/p Cr y 5% p/p Ni.⁶² En particular, por cada unidad de Ni en la composición (en % p/p) determinó una reducción de 16,9°C en la temperatura A_{c1} .⁶²

Por lo tanto, en aceros SAE 4340 en los que el contenido de Ni se encuentra entre 1,50 y 2,00 % p/p, la temperatura crítica inferior A_{c1} puede disminuir de 723°C hasta 689°C. Considerando el efecto de todos los aleantes, para el acero SAE 4340 revenido a 704°C por Treseder y Swanson, la ecuación de Andrews arroja valores entre 700°C y 694°C para la temperatura eutectoide. Desde el punto de vista microestructural, optimizar la composición química y los tratamientos térmicos para evitar la presencia de fases perjudiciales resultaría más relevante que limitar el contenido del níquel independientemente de estos otros aspectos.

2.7.3 Estándares y normalización de ensayos de laboratorio

A partir de las investigaciones llevadas a cabo por el comité de especialistas, en 1975 se publica la primera norma, NACE MR 0175, que establece los requerimientos que deben cumplir los materiales ferrosos y no ferrosos utilizados en la industria de la producción de gas y petróleo que serán expuestos a medios con H_2S . De este estándar se desprenden los requerimientos de la norma ISO 15156-2 para aceros de baja aleación mencionados anteriormente, en los cuales se incluyen el límite máximo de 1% p/p en el contenido de níquel y un valor de dureza menor a 22 HRC para asegurar una buena resistencia al SSC.¹

En 1977 NACE publica la primera versión de la norma NACE TM 0177 que unifica los ensayos en laboratorio para determinar la resistencia a la fisuración bajo tensión en H_2S . La misma incluye la descripción de cuatro métodos de ensayo para probetas sometidas a medios acuosos en donde se burbujea una mezcla gaseosa de N_2 y H_2S cuyas proporciones dependen de la presión parcial de este último gas con que se requiera realizar el ensayo.⁶³ Los ensayos se clasifican según:⁶³

1. **Método A:** consiste en ensayos sobre probetas de tracción sometidas a carga constante por debajo de la tensión de fluencia durante al menos 720 horas para asegurar la resistencia al SSC.

2. **Método B:** ensayo de flexión en tres puntos de un lote de probetas suficientemente grande para obtener una estadística de la tensión crítica para la cual se observa una probabilidad de falla del 50% a partir de la deflexión de la probeta.
3. **Método C:** se utiliza para ensayar tubos o probetas planas que son deformadas en forma de C sujetadas por un tornillo pasante en los extremos, a partir del cual se obtiene la tensión circunferencial máxima para la cual no se registran fallas luego de 720 horas.
4. **Método D:** ensayos de probetas de fractotenacidad que contienen una pre-fisura, la cual se solicita a deflexión constante mediante una cuña metálica (del mismo acero de la probeta) con el objetivo de medir la capacidad de arresto de fisuras. Es el único ensayo de la norma que se independiza de la etapa de iniciación de fisuras ya que se pre-fisura la probeta previo a introducir la cuña y a exponerla al medio corrosivo durante al menos 14 días.

El alcance y las limitaciones de estos ensayos, como así también los parámetros que se analizan en cada método se describen en el Capítulo 5 de esta tesis.

En 1995, la Federación Europea de Corrosión publica el estándar EFC-16 que condensa los requerimientos sobre los aceros que serán utilizados en la industria de producción de gas y petróleo en medios que contienen H_2S . En 2003, se publica la norma ISO 15156, de carácter internacional, con el objetivo de unificar criterios entre NACE MR 0175 y EFC-16. Ese mismo año, NACE publica la norma MR 0103 con los requisitos necesarios para los materiales que operan en medios acuosos con H_2S en la industria de la refinación de petróleo. Dentro de estos requisitos, el contenido de níquel no es restringido. En la Figura 2.14 se observa una línea de tiempo con los eventos más importantes relacionados al mecanismo de SSC desde la ocurrencia de las primeras fallas hasta la actualidad.

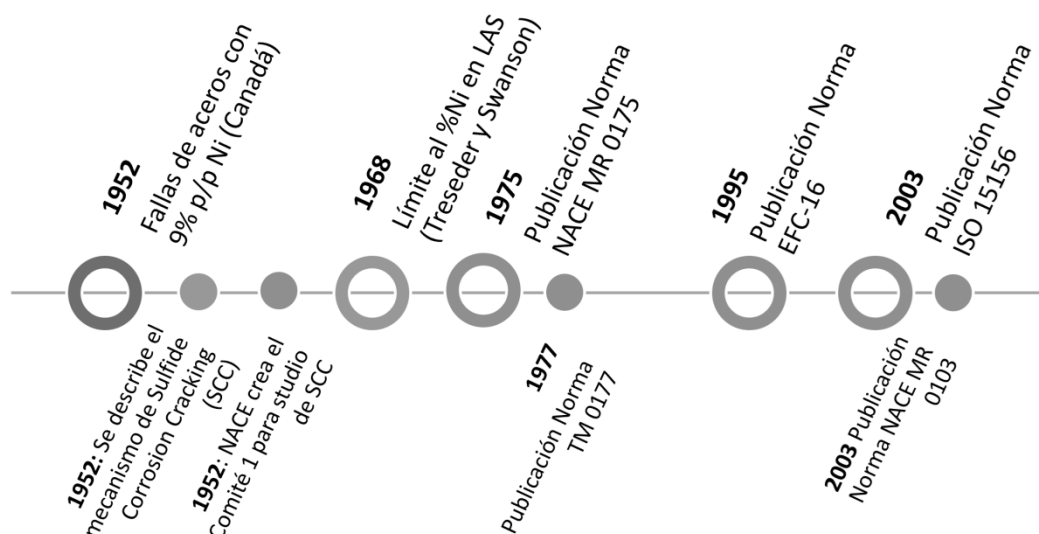


Figura 2.14. Línea de tiempo de los hitos más significativos en la historia del mecanismo de la fisuración bajo tensión en medios con H₂S.

Una comparación de los requisitos para los aceros de baja aleación según las normas NACE MR 0175, EFC-16 e ISO 15156-2 se encuentran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Comparación de los requisitos de las normas para aceros de baja aleación en medios con H₂S.

	NACE MR 0175 (Última Ed. Rev. 2002)	EFC 16 (3ª Ed. Rev. 2009)	ISO 15156-2 (3ª Ed. Rev. 2015)
Nivel de dureza	22 HRC máximo Si es mayor a 22 HRC y no está cubierto por el estándar debe presentarse a votación por un comité especialista.	22 HRC (248 HV ó 237 HB) Siempre que el material presente microestructura homogénea. Para el caso de LAS al Cr y Mo acepta hasta 26 HRC.	Opción 1: 22 HRC máximo Opción 2: hasta 30 HRC cumpliendo los ensayos de calificación según Anexo B.

Tabla 2.3 (cont). Comparación de los requisitos de las normas para aceros de baja aleación en medios con H₂S.

Microestructura	No hace referencia.	Restringe la presencia de microestructuras perjudiciales mediante el control de la homogeneidad y ausencia de martensita sin revenir.	No hace referencia.
Tratamientos térmicos ^a	Recocido Normalizado Normalizado y revenido (Normalizado, opcional) austenizado, templado y revenido. Si el componente es deformado en frío hasta un nivel de 5% medido en la fibra más externa del mismo, debe ser aliviado térmicamente de acuerdo al código ASME, S.VIII, Div. 1, a menos que se realice el alivio de tensiones a 595°C como mínimo.	Para componentes OCTG recomienda Templado y Revenido. Si el componente es enderezado en frío (por debajo de 510°C) debe ser aliviado térmicamente al menos a 480°C. También establece requerimientos de alivio térmico para el caso de componentes deformados en frío.	Recocido Normalizado Normalizado y revenido (Normalizado, opcional) austenizado, templado y revenido.
Composición química	< 1% p/p Ni Exceptúa a los aceros de corte libre.	En caso de soldadura, se pueden utilizar electrodos consumibles con 2,2% p/p Ni como máximo, siempre que se verifiquen los requerimientos de dureza. Si bien exceptúa a los aceros de corte libre si su dureza es menor a 160 HB, no recomienda su uso para servicio agrio (zonas 1, 2 y 3)	< 1% p/p Ni Exceptúa a los aceros de corte libre.

^a Se incluyen únicamente los requerimientos para tratamientos térmicos del material base. Los tratamientos necesarios para soldaduras no fueron considerados en esta revisión.

2.7.4. Efecto del níquel en la iniciación y propagación de fisuras por SSC

La controversia generada por la restricción del contenido de níquel basada en los ensayos de Treseder impulsó diversas investigaciones.^{26,27,55,56,64,65} En esta sección se describirán los mecanismos propuestos para explicar el efecto del níquel en la resistencia a la fisuración bajo tensión de LAS en presencia de H₂S. Debe tenerse en cuenta que los aceros utilizados no sólo contenían níquel, sino también otros elementos aleantes como cromo, molibdeno y vanadio, y en algunos casos en rangos de composición variable. Por lo tanto, las relaciones entre el níquel y dichos elementos puede influir en los resultados reportados.

2.7.4.1. Efecto del níquel en la iniciación de fisuras

La iniciación de fisuras por el mecanismo de fragilización por hidrógeno en un acero de baja aleación depende del tiempo necesario para alcanzar la concentración crítica de hidrógeno en las zonas de microestructura susceptible a una dada temperatura.²⁶ La presencia de precipitados y segundas fases, como la martensita sin revenir, actúan como trampas de hidrógeno.

En aceros con níquel, un tratamiento térmico de revenido realizado incorrectamente podría dar como resultado martensita sin revenir, cuya presencia aún en muy pequeñas cantidades es suficiente para deteriorar la resistencia a la fisuración.²⁶ Snape demuestra que en aceros de laboratorio con 2,5% p/p Ni templados y revenidos a temperaturas superiores a su Ac₁ para obtener martensita sin revenir, la tensión máxima a la que no presentan riesgo de fisuración bajo tensión en medios con H₂S es cercana al 30% de su tensión de fluencia (555 Mpa).²⁶ Por otro lado, un acero con el mismo nivel de níquel, templado y revenido para obtener una microestructura homogénea de martensita revenida, con una tensión de fluencia de 476 Mpa resiste a la fisuración aún en presencia de deformación plástica por encima de la fluencia.²⁶

Cabe destacar que la diferencia en resistencia mecánica entre ambos materiales es debida a la presencia de martensita sin revenir. La presencia de esta fase perjudicial puede ser mitigada mediante la aplicación de un segundo revenido para obtener martensita revenida.²⁶ Sin embargo, en aceros que contienen cromo, molibdeno y vanadio, donde es necesario revenir a

temperaturas cercanas a la A_{c1} para disminuir la dureza, aumenta el riesgo de obtener martensita sin revenir.^{22,24}

Además de los efectos microestructurales sobre las temperaturas críticas, la presencia del níquel puede influir sobre el fenómeno de corrosión agria. Diversos autores han sugerido que dicho elemento promueve la iniciación de fisuras a partir de la formación de picaduras/cavidades profundas o trincheras (en inglés, *fissures* o *trenches*) en aceros normalizados, templados y revenidos con hasta 5% p/p Ni, expuestos a medios con H_2S a potenciales anódicos o a circuito abierto y a tensiones por debajo de la de fluencia.^{28,53,55–57,65–67} Aunque la formación de estas cavidades se ha observado en aceros sin níquel, se considera que depende, principalmente, de la severidad del medio y del nivel de tensiones aplicado, como así también de la resistencia mecánica del acero y del tiempo de exposición.⁶⁷

Dichas cavidades o trincheras pueden actuar como concentradores de tensiones y favorecer la iniciación de fisuras bajo tensión por H_2S .^{28,65} Muchos autores han reportado la presencia de fisuras agudas a partir del fondo de dichas indicaciones.^{28,54,55,65,66} En base a estas observaciones, Yamane y colaboradores propusieron un mecanismo denominado “corrosión por camino activo” (en inglés, *active path corrosion*, APC) en el que la formación de cavidades controla la iniciación del fenómeno de fisuración bajo tensión en medios con H_2S , mientras que la propagación de las fisuras es un proceso que se debe a fragilización por hidrógeno. En la Figura 2.15 se observa una representación esquemática del mecanismo de APC.

Sin embargo, algunos investigadores también han sugerido que el níquel podría formar capas de sulfuros que restringen la entrada de hidrógeno a medida que las mismas crecen con el tiempo.⁶⁵ Este efecto “protector” fue evidenciado mediante ensayos de permeación de hidrógeno realizados en probetas de 2 mm de espesor de acero templado y revenido, con y sin níquel, utilizando una celda de carga conteniendo una solución acidificada, con cloruros, saturada con H_2S de un lado de la probeta y del otro, se oxidó el hidrógeno en una celda con NaOH 1N a un potencial de +200 mV_{ECS}. La concentración de hidrógeno fue calculada a partir del flujo de hidrógeno y el coeficiente de difusión en las condiciones iniciales y al cabo de una semana. En ese período se observó una disminución en la cantidad de hidrógeno absorbido del 60%, 63% y 77% para aceros con contenidos de níquel de 0,04%, 0,79% y 1,77% p/p, respectivamente.⁶⁵ Cabe destacar que los aceros analizados además contenían 0,65% p/p Cr y 0,19% p/p Mo. Los autores sugieren que el efecto protector de las capas de sulfuro podría estar relacionado con un aumento en la velocidad de formación de las mismas debido a la presencia del níquel.⁶⁵

Debe tenerse en cuenta que en condiciones donde estas capas no pueden crecer, por ejemplo bajo protección catódica de los componentes, algunos investigadores sugieren que la presencia del níquel como aleante en el acero podría promover la entrada del hidrógeno.⁶⁵ Sin embargo, otros autores sostienen que la absorción y difusión de hidrógeno no se ven alteradas con el contenido de níquel.^{54,55}

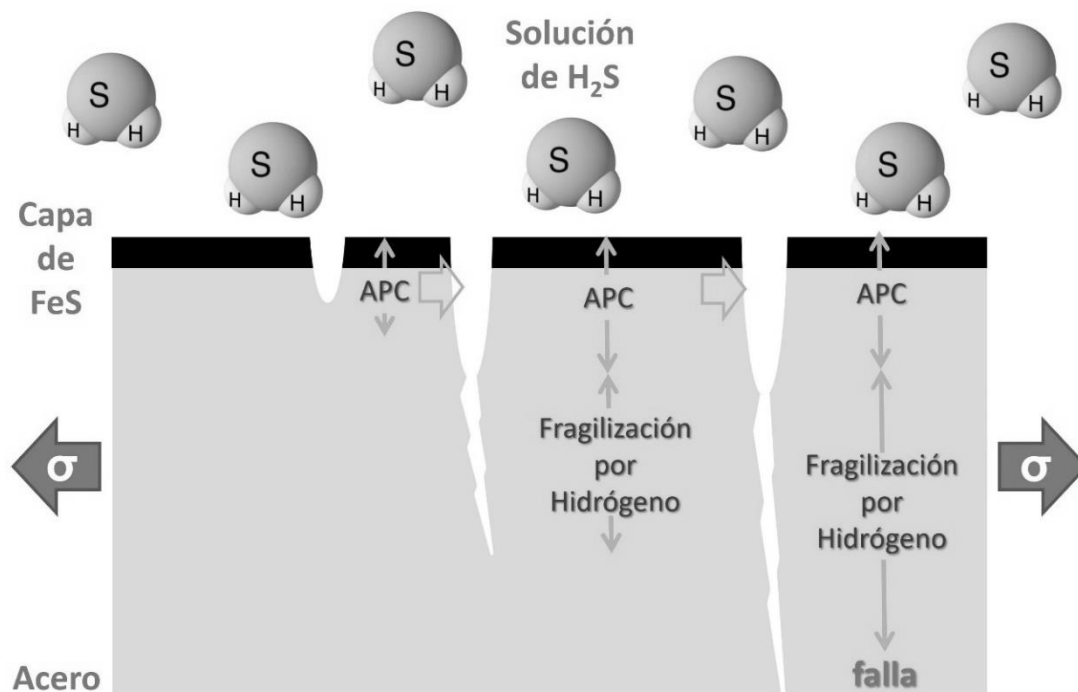


Figura 2.15. Representación esquemática del mecanismo de SSC en el que las cavidades actúan como iniciadores de fisuras que propagan por fragilización de hidrógeno.

2.7.4.2. Efecto del níquel en la propagación de fisuras

La propagación de fisuras es un proceso discontinuo en los mecanismos que involucran carga de hidrógeno y tensiones.²² En estos, el avance de una fisura depende del tiempo necesario para que el hidrógeno difunda hacia la zona de triaxialidad debido a la presencia de concentradores de tensiones, dando lugar a superficies de fractura características del proceso de cuasi-clivaje transgranular en aceros de resistencia mecánica intermedia.²² Snape demostró que el mecanismo de propagación de fisuras es independiente del

proceso de carga de hidrógeno en el acero, ya sea por la aplicación de una corriente catódica o por corrosión del acero en un medio con H_2S .²² En este último caso, la formación de picaduras y cavidades en la superficie del acero puede dar lugar a concentradores de tensiones que conllevan al material a un estado triaxial de tensiones alrededor de los mismos. Adicionalmente, debido a las reacciones de hidrólisis de los productos de corrosión y la consecuente acidificación dentro de la picadura, puede ocurrir el aumento de la cantidad de hidrógeno disponible allí que puede ser absorbido por la punta de la fisura.^{22,68}

En ensayos realizados de acuerdo al método D, para probetas de aceros templados y revenidos por debajo de A_{c1} con contenido de níquel variable algunos autores reportan que a una misma tensión de fluencia, un aumento de níquel se refleja en una mejora de la fractotenacidad medida como un aumento leve en K_{ISSC} , inclusive en aceros con 1,77% p/p Ni y 3% p/p con tensiones de fluencia de 770 MPa y 765 MPa, respectivamente.^{54,55,65} Por otro lado, Yamane sugiere que en aceros de hasta 1% p/p Ni, el contenido de este elemento no afecta la propagación de fisuras, aunque reporta una disminución del K_{ISSC} medido experimentalmente de acuerdo al método D, cuando aumenta la presión parcial de H_2S .⁵⁵ Los ensayos de fractotenacidad realizados por Payer, demuestran que aceros comerciales con 2,85% p/p Ni tratados mediante temple y doble revenido presentan valores de K_{ISSC} similares a los de aceros sin níquel con microestructura de martensita revenida ($\sim 40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$).⁵⁶ Adicionalmente, para aceros con la misma composición química y 2,11% p/p Ni, un segundo tratamiento de revenido mejora notablemente la fractotenacidad ($\sim 32 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$) respecto de la obtenida para un temple y revenido simple ($\sim 27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$). Sin embargo, aceros con la misma composición química, templados y revenidos a temperaturas cercanas a A_{c1} mostraron una disminución del 36% en K_{ISSC} respecto del acero con el doble revenido ($\sim 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$).

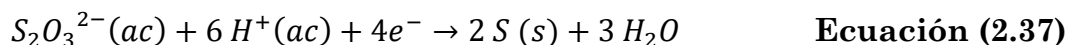
Por lo tanto, la microestructura tendría mayor efecto en la propagación de fisuras que el contenido de níquel. Si se asume que la propagación de fisuras se encuentra controlada por un proceso de difusión de hidrógeno, entonces, la influencia de la microestructura cobra una relevancia preponderante.²⁶ En este sentido, las microestructuras de carburos esferoidizadas absorben menos hidrógeno, tienen mayor difusividad y son menos susceptibles a sufrir fragilización que los aceros ferrítico-perlíticos y la martensita sin revenir.²⁶ La presencia de esta última fase es la que mayor deterioro causa en la resistencia al SSC.^{54,56,65} Yoshino y colaboradores, reportan que esto ocurre a partir de un nivel superior a 5% (en volumen) de martensita fresca en el componente, lo que a su vez, promueve la fisuración intergranular (por bordes de granos austeníticos previos) característica de la fragilización por hidrógeno

en aceros de alta resistencia mecánica.⁵⁴ De acuerdo a Yoshino, esto podría ocurrir dado que los listones de martensita dentro de un grano impiden la deformación plástica en él mientras que en los bordes del mismo se favorece el endurecimiento por deformación.⁵⁴

2.8. Reemplazo del burbujeo con H₂S por sales de tiosulfato

La adición de sales de tiosulfato (S₂O₃²⁻) a soluciones de cloruros acidificadas fue propuesta originalmente por Tsujikawa y colaboradores como alternativa al burbujeo de H₂S para investigar el comportamiento a la fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros de aceros de baja aleación.⁶⁹

Los ensayos realizados por Tsujikawa y colaboradores verificaron que, a circuito abierto, el tiosulfato reacciona sobre la superficie del acero en medio ácido generando una capa compuesta de mackinawita y pirrotita similar a la que se encuentra en presencia de H₂S.⁶⁹ Estos autores proponen que debido a que el tiosulfato es un ion metaestable, se puede reducir a azufre según la Ecuación 2.37. A su vez, el azufre puede reducirse a H₂S en la vecindad del electrodo de acero de acuerdo a la reacción 2.38.



Respecto a la optimización de la cantidad necesaria de tiosulfato, Tsujikawa *et al.* comprobaron mediante ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta (*slow strain rate test*, SSRT) en aceros al carbono y en LAS templados y revenidos, que la mayor pérdida de ductilidad por SSC se alcanzaba cuando se utilizaba una concentración de 10⁻³ M de Na₂S₂O₃ en una solución base con 5% p/p NaCl acidificada con 0,5% p/p de ácido acético^[3].⁶⁹ Dicho nivel de fragilización era comparable al obtenido en ensayos de SSRT con una solución de agua de mar artificial saturada con H₂S a 1 atm.⁶⁹ A su vez, los autores midieron la máxima concentración de hidrógeno absorbido en ensayos de

^[3] La solución con 5% p/p NaCl y 0,5% p/p HAc saturada con H₂S a 1 atm se conoce como NACE TM 0177 A, tiene un pH de 2,7 y es la requerida por la norma NACE TM 0177 para medir la resistencia a SSC en ensayos de laboratorio de acuerdo a los métodos A, C y D.⁶³

permeación utilizando la misma solución base mencionada cuando contenía 10^{-3} M de $K_2S_2O_3$, lo cual podría justificar el mayor grado de fragilización observado para esa condición.⁶⁹

En una revisión reciente de este método alternativo al burbujeo de H_2S , Kappes determinó la relación entre la concentración de tiosulfato y la presión parcial de dicho gas si se burbujea una mezcla de N_2 y H_2S a 1 atm a $25^\circ C$ en una celda de corrosión con un electrodo de trabajo de acero expuesto a circuito abierto.⁷⁰ Para ello consideró que el H_2S generado en el estado estacionario en la celda a partir de una solución base NACE TM 0177 A con adiciones de tiosulfato entre 10^{-1} y 10^{-4} M y burbujeo constante de N_2 , podía ser medido indirectamente a través del S^{2-} retenido en una trampa de 0,01 M NaOH colocada en la salida de gases de la celda.⁷⁰ En particular, trabajando con la solución NACE TM 0177 A a presión atmosférica, este autor reporta que la concentración de H_2S en la superficie del acero en presencia de una concentración de tiosulfato de sodio de 10^{-3} M, equivale a la que se obtendría en la misma solución si se burbujea una mezcla de 0,56 kPa de H_2S en N_2 . Mediante ensayos de permeación electroquímica de acero al carbono, Kappes *et al.* determinan que para el mismo rango de concentraciones de tiosulfato mencionado, la concentración máxima de hidrógeno absorbido se obtiene cuando $[Na_2S_2O_3] = 10^{-3}$ M.⁷¹ Adicionalmente, se obtienen valores de densidad de corriente estacionaria similares al contrastar el transitorio de permeación obtenido con el correspondiente al de una solución NACE TM 0177 A saturada con H_2S a una presión parcial de 0,56 kPa.⁷¹ Si bien cuando $[Na_2S_2O_3] = 10^{-2}$ M en la solución NACE TM 0177 se reporta una equivalencia con una presión parcial de 1,5 kPa de H_2S en términos de concentración de H_2S sobre la superficie del acero, el transitorio de permeación obtenido para dicha solución resulta casi despreciable.^{70,71} Esto podría deberse a la formación de capas de sulfuros de gran espesor que impiden la absorción de hidrógeno en la superficie metálica.^{71,72}

2.9. Motivación de esta tesis

La revisión bibliográfica de este capítulo tiene como objetivo introducir el tema de esta tesis, pero además, pone de manifiesto que aún persisten preguntas sin responder cuando se intenta racionalizar el efecto del níquel en la resistencia a la fisuración en medios con sulfuros de los aceros de baja aleación.

Por lo tanto, la motivación de este trabajo es intentar clarificar qué rol cumple el níquel en la iniciación y propagación de fisuras de SSC. Para ello se analizó el tipo de capas de sulfuros que se forman en aceros con níquel, debido a que en la bibliografía no se encuentra descripto en profundidad para dichos materiales. Adicionalmente, se determinó si en presencia de dichas películas se favorecen los procesos de corrosión localizada que pueden dar lugar a la iniciación de fisuras. También se realizaron ensayos de permeación de hidrógeno bajo carga gaseosa, en ausencia de dichas capas de sulfuros, para caracterizar la difusividad y la solubilidad de dicha especie en función del contenido de níquel en los aceros. Aunque en la comunidad científica se acepta que el proceso de propagación de fisuras de SSC es un caso de fragilización de hidrógeno, algunos autores suponen que el mismo podría estar asistido anódicamente^{30,66}. Por lo tanto, se realizaron ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta en tres condiciones electroquímicas: a potenciales anódicos, para favorecer la disolución del metal, y catódicos, para asegurar la evolución de hidrógeno, como así también de circuito abierto. Cabe destacar que a OCP la velocidad de las reacciones anódicas se iguala a la de las catódicas, y que además representa la condición operativa del lado interior de los componentes ya que la protección catódica puede aplicarse únicamente en el exterior de los mismos. La elección de dicha técnica permitió que por un lado, ocurra la difusión de hidrógeno desde la superficie de las probetas hasta el interior de las mismas, la cual se complementó a partir del análisis de la cinética del transporte de dicho elemento en función del contenido de níquel de cada aleación. Por el otro lado, la velocidad lenta de deformación también permitió que ocurran las reacciones de oxidación y la formación de la capa de sulfuros en la superficie de las probetas ensayadas. De esta manera, con la combinación de ensayos de corrosión, permeación de hidrógeno y de tracción a velocidad de deformación lenta a distintos potenciales electroquímicos, se intenta aclarar el mecanismo de fisuración asistido por el medio en presencia de sulfuros de aceros de baja aleación en función de su contenido de níquel.

Esta investigación fue realizada gracias al soporte financiero de las empresas YPF Tecnología, Tenaris y General Electric, con el aval de CONICET, y en conjunto con la Universidad de Ciencia y Tecnología de Noruega y el Centro de Corrosión de la Universidad de Curtin, lo que demuestra que resolver estas cuestiones posee interés tecnológico y científico, a nivel global.

2.10. Referencias

1. NACE International. MR0175 Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment. 42 (2002).
2. ISO. ISO 15156-2: Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. 2009, (2009).
3. OSHA. Hydrogen Sulfide OSHA Fact Sheet. (2005).
4. Kvarekvål, J. & Moloney, J. Sour corrosion. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission (Elsevier Ltd, 2017). doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00006-1
5. Becker, W. T. & Shipley, R. J. Hydrogen Damage and Embrittlement. in ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention (eds. Becker, W. T. & Shipley, R. J.) 11, 809–822 (ASM International, 2002).
6. Perez, T. E. Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials. Energy Mater. 2014, Conf. Proc. 65, 565–574 (2014).
7. Foroulis, Z. A. Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution. Mater. Corros. 31, 463–470 (1980).
8. Kawashima, A., Hashimoto, K. & Shimodaira, S. Hydrogen Electrode Reaction and Hydrogen Embrittlement of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Solutions. Corrosion 32, 321–331 (1976).
9. Berkowitz, B. J. & Heubaum, F. H. Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels. Corrosion 40, 240–245 (1984).
10. Craig, B. Hydrogen Damage. in ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection (eds. Cramer, S. D. & Covino, B. S. J.) 367–380 (2003).
11. Elboujdaini, M. Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking. Uhlig's Corros. Handb. Third Ed. 448, 183–194 (2011).
12. King, R. A. 11 – Sulfide stress cracking. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies (Elsevier Ltd, 2017). doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00011-5
13. Marsh, P. G. & Gerberich, W. W. Stress-Corrosion Cracking of High Strength Steels (Yield Strengths Greater Than 1240 MPa). in Stress-Corrosion Cracking. Materials Performance and Evaluation (ed. Jones, R. H.) 63–90 (ASM International, 1992).
14. Shoesmith, D. W., Taylor, P., Bailey, M. G. & Owen, D. G. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. J. Electrochem. Soc. 127,

1007–1015 (1980).

15. Gerberich, W. W., Livne, T., Chen, X. F. & Kaczorowski, M. Crack growth from internal hydrogen-temperature and microstructural effects in 4340 steel. *Metall. Trans. A* 19, 1319–1334 (1988).
16. EFC, E. F. of C. Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production. (Maney Publishing, 2009).
17. Smialowski, M. Hydrogen in steel: effect of hydrogen on iron and steel during production, fabrication and use.
18. Hirth, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metall. Trans. A* 11, 861–890 (1980).
19. Bernstein, I. M. & Pressouyre, G. M. The Role of Traps in the Microstructural Control of Hydrogen Embrittlement of Steels. in *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* (eds. Oriani, R. A., Hirth, J. P. & Smialowski, M.) 641–685 (Noyes Publication, 1985).
20. Jarvis, A. R. & Bulloch, J. H. The Effect of Nickel Content on the Environmental Assisted Cracking (EAC) Behaviour of Low Alloy Steels in Sour Environments - A Review. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 49, 271–307 (1992).
21. Harwood, J. J. The Influence of Stress on Corrosion. *Corrosion* 6, 249–259, 290–307 (1950).
22. Snape, E. Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels. *Corrosion* 23, 154–172 (1967).
23. Vollmer, L. W. Hydrogen Sulphide Stress Corrosion Cracking of Steel. *Corrosion* 8, 326–332 (1952).
24. Treseder, R. S. & Swanson, T. M. Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels.pdf. *Corrosion* 24, 31–37 (1968).
25. Hudgins, C. M., McGlasson, R. ., Mehdizadeh, P. & Rosborough, M. Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon And Alloy Steels. *Corrosion* 22, 238–251 (1966).
26. Snape, E. Role of composition and microstructure in sulfide cracking of steel. *Corrosion* 24, 261–282 (1968).
27. Kaneko, T. & Ikeda, A. Influence of Small Amounts of Nickel Addition on Sulfide Stress Cracking Susceptibility in Low Alloy Steel. *Trans. ISIJ* 28, 575–577 (1988).
28. Fraser, J. P. & Treseder, R. S. Cracking of High Strength Steels In Hydrogen Sulfide Solutions. *Corrosion* 8, 342–350 (1952).
29. Pressouyre, G. M. Trap theory of Hydrogen embrittlement. *Acta Metall.*

- 28, 895–911 (1980).
30. Berkowitz, B. J. The Role of H₂S in the Corrosion and Hydrogen Embrittlement of Steel. *J. Electrochem. Soc.* 129, 468 (1982).
 31. Iyer, R. N. & Pickering, H. W. Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20, 299–338 (1990).
 32. NACE International. ANSI/NACE Standard MR0103-2012 Standard Material Requirements Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environments. (2012).
 33. Crolet, J. L. & Maisonneuve, G. Construction Of a Universal Scale of Severity For Hydrogen Cracking. in *Corrosion 2000* (2000).
 34. Crolet, J. L. & Bonis, M. R. Revisiting Hydrogen in Steel, Part I: Theoretical Aspects of Charging, Stress Cracking and Permeation. in *Corrosion 2001* 1–10 (2001).
 35. Crolet, J. L. & Bonis, M. R. Revisiting Hydrogen in Steel, Part II: Experimental Verifications. in *Corrosion* 1–10 (2001).
 36. Interrante, G. & Pressouyre, G. M. Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels. in (ed. ASM) (1982).
 37. Darken, L. S. & Smith, R. P. Behavior of Hydrogen in Steel During and After Immersion in Acid. *Corrosion* 5, 1–16 (1949).
 38. Kedzierzawski, P. Hydrogen Trapping in Iron and Iron Alloys. in *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* (eds. Oriani, R. A., Hirth, J. P. & Smialowski, M.) (Noyes Publication, 1985).
 39. Pressouyre, G. M. A clasiffication of hydrogen traps in steel. *Metall. Trans. A* 10A, 1571–1573 (1979).
 40. Turnbull, A. Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping. *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 16961–16970 (2015).
 41. McNabb, A. & Foster, P. K. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels. *Trans. Am. Inst. Mining, Metall. Eng.* 227, 618–627 (1963).
 42. Oriani, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metall.* 18, 147–157 (1970).
 43. Gangloff, R. P. Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys. in *Comprehensive Structural Integrity* (eds. Milne, I., Karihaloo, B. & Ritchie, R. O.) 1–194 (Elsevier Science, 2003).
 44. Troiano, A. Delayed Failure of High Strength Steels. *Corrosion* 15, 57–62 (1959).

45. Lynch, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corros. Rev.* 30, 105–123 (2012).
46. Bernstein, I. M. & Pressouyre, G. M. The Role of Traps in the Microstructural Control of Hydrogen Embrittlement of Steels. in *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* (eds. Oriani, R. A., Hirth, J. P. & Smialowski, M.) (Noyes Publication, 1985).
47. Beachem, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen ‘Embrittlement’). *Metall. Trans.* 3, 437–451 (1972).
48. Vallourec. Sour Service Grades: The Worst Enemies of H₂S. *Diciembre* 2013 1–5 (2013).
49. API. API 5CT Specification for Casing and Tubing. (2012).
50. Kappes, M., Iannuzzi, M., Rebak, R. B. & Carranza, R. M. Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels. *Corros. Rev.* 32, 101–128 (2014).
51. Krishnan, K. Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength, Low Alloy Steels with varying Nickel content. in *Corrosion Conference Paper* N° 12900 (2019).
52. Craig, B. D. Review of Nickel’s Role in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels. *Corrosion* 44, 776–782 (1988).
53. Craig, B. D., Brownlee, J. K. & Bruno, T. V. The Role of Nickel in the Sulfide Stress Cracking of Low-Alloy Steels. *Corrosion* 46, 142–146 (1990).
54. Yoshino, Y. & Minozaki, Y. Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Nickel Steels. *Corrosion* 42, 222–233 (1986).
55. Yamane, Y. et al. Effect of Ni on Sulfide Stress Corrosion Cracking in Low Alloy Steels. in *Corrosion* 1–12 (1986).
56. Payer, J. H., Pednekar, S. P. & Boyd, W. K. Sulfide Stress Cracking Susceptibility of Nickel Containing Steels. *Metall. Trans. A* 17, 1601–1610 (1986).
57. Erlings, J. G., de Groot, H. W. & Nauta, J. The Effect of Slow Plastic and Elastic Straining on Sulphide Stress Cracking and Hydrogen Embrittlement of 3.5%Ni Steel and API 5L X60 Pipeline Steel. *Corros. Sci.* 27, 1153–1167 (1987).
58. Husby, H., Wagstaff, P., Iannuzzi, M., Johnsen, R. & Kappes, M. Effect of nickel on the hydrogen stress cracking resistance of ferritic/pearlitic low alloy steels. *Corrosion* 74, 801–818 (2018).
59. Iannuzzi, M., Barnoush, A. & Johnsen, R. Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production. *npj Mater. Degrad.*

- 1, (2017).
60. NACE Technical Practices Committee. Field Experience With Cracking of High Strength Steels In Sour Gas and Oil Wells. 57–60 (1952). doi:10.5006/0010-9312-8.10.351
 61. Schuetz, A. E. & Robertson, W. D. Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel. (1957).
 62. Andrews, K. W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. J. Iron Steel Inst. 203, 721–727 (1965).
 63. NACE International. TM 01-77 (2016) Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S. (2016).
 64. Craig, B. D. The Effect of Nickel on Hydrogen Cracking Resistance in Low Alloy Steels — A Review. Corrosion 38, 457–463 (1982).
 65. Asahi, H. & Ueno, M. Effects of Ni Addition on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Tempered Martensite Steels. ISIJ Int. 34, 290–294 (1994).
 66. Dunlop, A. K. Stress Corrosion Cracking of Low Strength, Low Alloy Nickel Steels in Sulfide Environments. Corrosion 34, 88–96 (1978).
 67. Colwell, J. A., Payer, J. H. & Boyd, W. K. Performance of Steels in High Pressure Environments Containing Low H₂S Concentrations. in Corrosion 1986 168/14 (1986).
 68. Galvele, J. R. Electrochemical Aspects of Stress Corrosion of Steels in Alkaline Solutions. in Modern Aspects of Electrochemistry (ed. White, R. E.) 27, 233–356 (Springer, 1995).
 69. Tsujikawa, S. et al. Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. Corrosion 49, 409–419 (1993).
 70. Kappes, M. A., Frankel, G. S., Sridhar, N. & Carranza, R. M. Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines. J. Electrochem. Soc. 159, C195–C204 (2012).
 71. Kappes, M. et al. Hydrogen permeation and corrosion fatigue crack growth rates of X65 pipeline steel exposed to acid brines containing thiosulfate or hydrogen sulfide. Corrosion 68, 1015–1028 (2012).
 72. Kappes, M., Frankel, G. S., Sridhar, N. & Carranza, R. M. Corrosion behavior of carbon steel in acidified, thiosulfate-containing brines. Corrosion 68, 872–884 (2012).

3

Efecto del níquel en el comportamiento electroquímico de aceros al carbono

La formación de capas de sulfuro de hierro podría tener un rol importante en la corrosión localizada que sufren los aceros debido a la baja solubilidad que poseen las mismas en presencia de soluciones ácidas con H_2S .¹ A su vez, la adición de níquel como elemento aleante en los aceros de baja aleación podría alterar tanto el comportamiento electroquímico del material a circuito abierto, como a potenciales anódicos y catódicos e influir en la fisuración bajo tensión en medios con sulfuros, debido a que dicho elemento es conocido por promover la recombinación de hidrógeno.² Adicionalmente, la utilización de sales de tiosulfato como método alternativo al burbujeo de H_2S fue propuesta a comienzos de la década de 1990 y si bien fue estudiada para aceros al carbono, no se encuentra en la bibliografía una caracterización electroquímica del sistema cuando el material posee más de 1% p/p Ni.^{3,4} En este capítulo se incluye un estudio del efecto del níquel en el comportamiento electroquímico de aceros al carbono y de baja aleación. Para ello, se utilizaron técnicas de polarización potenciodinámicas a potenciales anódicos y catódicos como así también, medición de la evolución del OCP (*open circuit potential*) durante 72 horas. En todos los casos se utilizó la solución NACE TM 0177 A con y sin adiciones de tiosulfato, inicialmente desaireada con N_2 . Se caracterizó la capa de sulfuros con microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDS) y difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante. Los resultados obtenidos se contrastaron con los reportados por otros autores en soluciones con H_2S , y simuladas con tiosulfato.

3.1. Introducción

La corrosión del acero en medios ácidos con H_2S da lugar a la formación de capas de sulfuro de hierro cuyas propiedades protectoras dependen del tipo de sulfuro, su cinética de formación y su posibilidad de reparación, como así también de las condiciones del medio, como por ejemplo: concentración de H_2S , presencia de iones agresivos, pH, temperatura y de las características

hidrodinámicas de la solución.¹ Adicionalmente, mediante los diagramas de equilibrio de Pourbaix es posible conocer las especies termodinámicamente estables en una dada región según ciertos rangos de potencial y pH. En las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se incluyen los diagramas de equilibrio de potencial *versus* pH a 25°C para los sistemas H₂S-H₂O, Fe-H₂O y Fe-H₂S-H₂O, respectivamente. En todos ellos, las líneas de trazo corresponden a las reacciones catódicas de reducción de hidrógeno y del oxígeno, en condiciones estándar de presión y temperatura, de acuerdo a:



En el diagrama correspondiente a H₂S-H₂O, se observa que el dominio de estabilidad del H₂S es a pH ácido (menor a 8) y en un amplio rango de potenciales. En esa misma región de pH, el hierro metálico es estable a potenciales menores a -0,6 V_{ENH}, mientras que a potenciales más nobles, es posible la ocurrencia de la reacción de oxidación de Fe a Fe²⁺. Adicionalmente a mayores potenciales y a medida que la acidez disminuye, es posible la formación de óxidos protectores en la superficie metálica, como el caso de Fe₃O₄ para pH neutros y alcalinos. Cuando se estudia el sistema combinado Fe-H₂S-H₂O, se obtiene que para soluciones con pH menor a 5, a medida que el potencial es cada vez más noble la formación de FeS₂ es cada vez más favorable.¹ Al aumentar el pH por encima de dicho valor, se observa que es posible la presencia de otras especies de sulfuro, de mayor valencia, y que dan lugar a la formación de FeS en la superficie del acero.¹ A su vez, si el potencial continúa creciendo, es posible incluso la formación de óxidos de hierro, cuya estabilidad dependerá del pH del medio.¹ Debe tenerse en cuenta que los dominios de estabilidad de estos diagramas fueron calculados para una actividad unitaria tanto para el H₂S como para los productos de su reacción de disociación, HS⁻ y S²⁻, por lo que una concentración menor de dicha especie, podría reflejarse en una reducción de los rangos de pH y potencial donde estas especies son estables.¹ En particular, en soluciones de petróleo crudo y salmuera con más de 515 ppm de H₂S, se forman capas duras y adherentes que protegen la superficie del componente de acero, mientras que por debajo de dicha concentración pierden su capacidad protectora debido a que las mismas adquieren una consistencia gelatinosa y disminuye su adherencia a la superficie metálica.⁵

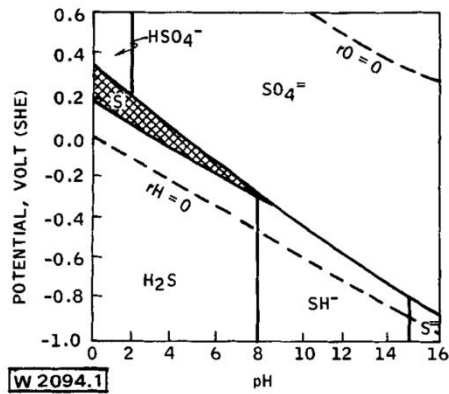


Figura 3.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ a 25°C .¹

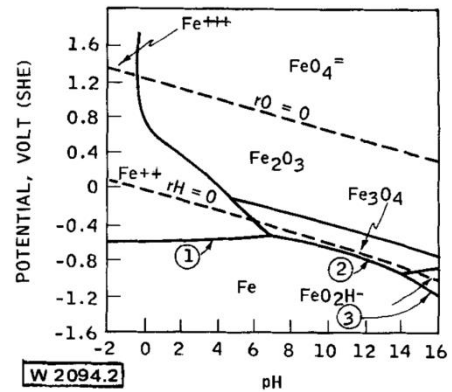


Figura 3.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ a 25°C .¹

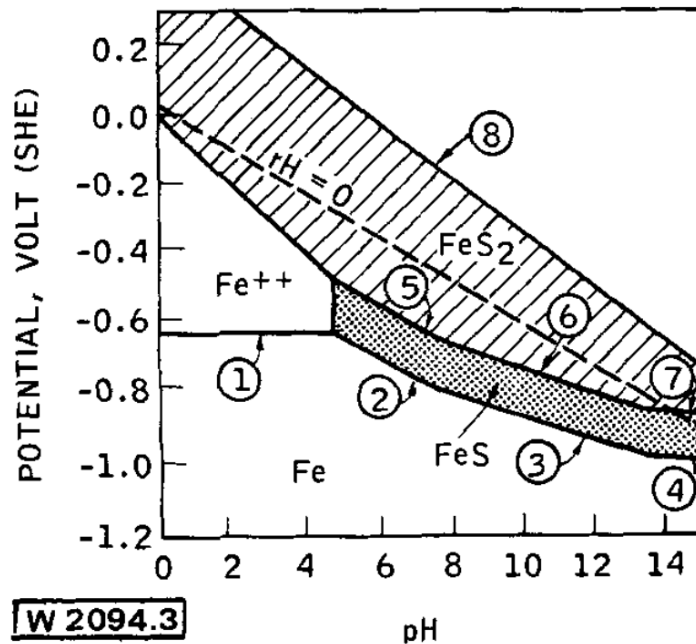


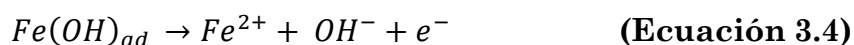
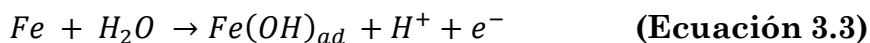
Figura 3.3. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ a 25°C .¹

Cabe destacar que si bien a pH bajos las capas de sulfuro no son solubles, no se consideran pasivantes como las de magnetita (Fe_3O_4) o hematita (Fe_2O_3) aunque según su naturaleza, pueden proteger a la superficie metálica si las mismas se forman rápidamente y si además, poseen la capacidad de autorepararse cuando son dañadas.¹ Por lo tanto, en medios ácidos con H_2S donde es posible la formación de capas de sulfuro, el acero puede experimentar un bajo nivel de disolución por corrosión. Los mecanismos de corrosión posibles en presencia de capas se describen según el tipo de

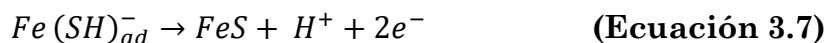
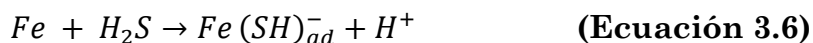
transporte de las especies desde la solución hacia el metal.⁶ Por un lado, la oxidación del metal puede deberse a un proceso de permanente crecimiento y redisolución de la capa formada.^{1,6} Por otro lado, la corrosión puede ocurrir si existen defectos en la capa de sulfuros, como por ejemplo: poros, que permiten el transporte entre la superficie metálica y el medio.^{1,6} En el primer caso, si el sulfuro formado posee baja solubilidad en la solución, disminuirá el nivel de corrosión experimentado por el metal y es posible que el mecanismo de corrosión por difusión a través de poros en la capa se vea favorecido.^{1,6}

Está aceptado que las reacciones de formación las capas de sulfuro pueden ocurrir por:¹

- i. Disolución del Fe y precipitación del sulfuro de hierro:



- ii. Formación directa de la capa a partir de la quemisorción del HS⁻ y descarga anódica del hierro:⁷



3.1.1. Tipos de sulfuros de hierro

En medios ácidos se observa que el sulfuro termodinámicamente estable es FeS₂, sin embargo, experimentalmente se encuentra que el compuesto depositado es de la forma general FeS.¹

En la Tabla 3.1 se listaron los compuestos identificados en la bibliografía como productos de corrosión entre el H₂S y el hierro en diversas condiciones de temperatura y pH.

Tabla 3.1. Propiedades y características de los sulfuros de hierro identificados como productos de corrosión en el sistema Fe-H₂S-H₂O.

Denominación	Fórmula ⁸	Estructura cristalina ^{5,7,8}	Tipo de conductor ⁸	Constante de Solubilidad ⁸ (K _{sp} a 25°C)
FeS amorfo	Fe(HS) ₂ , FeS _x	nanocristalina	-	1,4 x 10 ⁻¹⁷
Precipitado de color negro que actúa como precursor para la formación de mackinawita ⁸				
Mackinawita	FeS _(1-x) ⁷ , Fe _(1+x) S donde 0,057 < x < 0,064 ⁵ o 0,005 < x < 0,025 ⁸ , FeS ⁹	tetragonal	metálico	2,9 x 10 ⁻¹⁸
Se obtiene sólo en presencia de agua en el sistema Fe-H ₂ S ⁵ como el primer producto de corrosión ^{8,10} y debido a su composición no estequiométrica presenta defectos en su estructura que aumentan su conductividad por lo que se considera que promueve la reacción catódica del H ⁺ . ⁸ Otros autores sugieren que los monosulfuros de hierro formados por solución sólida a alta temperatura poseen mayor contenido de cationes metálicos en su estructura que la mackinawita. Por esta razón, se suele afirmar que esta posee gran cantidad de vacancias, que se encuentra ávida de cationes y que es un compuesto no estequiométrico cuando efectivamente posee una proporción Fe-S de 1:1 y sus propiedades conductoras se deben a la deslocalización de electrones “d” responsable de la formación de enlaces metálicos. ⁹				
FeS cúbico	FeS	cúbica	metálico tipo- p	-
No se observa en la naturaleza como tal dado que es un compuesto metaestable que se genera principalmente a partir de la reacción que ocurre entre el hierro y el H ₂ S a pH entre 2 y 6 a temperaturas menores a 92°C ⁹ y se considera que su formación ocurre como un producto intermedio entre la mackinawita y la pirrotita. ⁵				
Troilita	FeS	hexagonal	metálico	6,2 x 10 ⁻¹⁷
Es un compuesto estequiométrico por lo que la ausencia de defectos podría volverlo menos conductor que la mackinawita. ⁸ Es termodinámicamente estable pero su cinética de formación es lenta ⁸				
Pirrotita	Fe _(1-x) S, Fe ₇ S ₈	hexagonal monoclínica	metálico tipo- p	2,7 x 10 ⁻¹⁹
Su formación puede ocurrir de manera espontánea sobre el Fe en medios acuosos con H ₂ S o a partir de la mackinawita ⁸				
Smythita	Fe ₉ S ₁₁ , Fe ₇ S ₈	hexagonal		-
En soluciones con CO ₂ , puede formarse junto a la siderita (FeCO ₃) a partir de la mackinawita ⁸				
Greiguita	Fe ₃ S ₄	cúbica	semi-metálico	3,0 x 10 ⁻⁵⁵
A temperatura ambiente, se forma por la sulfidación de la mackinawita ¹¹ y por la descomposición de la smythita a altas temperaturas ⁸				
Marcasita	FeS ₂	ortorrómbica	semiconductor	5,6 x 10 ⁻³¹
Se forma a partir de la reacción de la mackinawita y el azufre elemental, posiblemente proveniente de la oxidación del H ₂ S por presencia de O ₂ . ¹¹				
Pirita	FeS ₂	cúbica	semiconductor	5,0 x 10 ⁻³¹
Resulta de la reacción entre una solución en presencia de iones polisulfuro S _n ²⁻ con una sal ferrosa o la mackinawita.				

En dicha tabla se incluyen sus propiedades más importantes, a partir de las cuales se observa que son compuestos capaces de conducir la electricidad como así también poco solubles a temperatura ambiente.^{1,5,7,8,10} En particular, en aquellos en los que relación de masas entre el Fe y el S si bien no es estequiométrica es cercana a 1, se observa que la pirrotita $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, es el sulfuro más insoluble.

3.1.2. Corrosión en presencia de sulfuros de hierro

Debido a que las capas de sulfuro de hierro son capaces de conducir la electricidad, las mismas pueden intervenir en el comportamiento electroquímico general del sistema $\text{Fe-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$. Esto se demostró por las altas velocidades de corrosión medidas para el hierro al colocar capas de sulfuro de hierro en contacto físico con la superficie del acero, como así también, al conectar eléctricamente y de forma indirecta a ambos materiales a través de un cable.⁵ A partir de esto, se sugirió que la disolución del hierro podría ocurrir por corrosión galvánica dado que el potencial de los compuestos de sulfuro de hierro es más noble que el del metal, por lo que, promoverían las reacciones catódicas de reducción del H^+ , H_2S y del ácido acético (HAc), entre otros, en su superficie.⁵ Por lo tanto, la velocidad de corrosión, estará controlada por la movilidad y la difusión del ion Fe^{2+} a través de la capa de sulfuro de hierro.⁸ Inclusive, si la capa no es continua en toda la superficie metálica o, si una capa protectora es porosa y/o se agrieta, podrían formarse celdas de corrosión a nivel local con el hierro como ánodo.^{5,8,12} En la práctica, se han encontrado superficies de componentes de acero en servicio agrio atacadas por picaduras que cuando fueron analizadas, demostraron que a su alrededor ocurría corrosión uniforme debido a que estas zonas se encontraban cubiertas por capas protectoras o en ellas se evidenciaba la presencia de hidrocarburos.⁸

Adicionalmente, a partir de observaciones realizadas en laboratorio, se observa que las capas formadas suelen estar compuestas por más de una fase de sulfuro de hierro, y para una dada condición de pH y temperatura, la corrosividad de las mismas depende principalmente de los tipos de especies presentes.^{5,7,8,10} Mediante la síntesis de sulfuros de hierro a partir de compuestos químicos depositados posteriormente sobre sustratos de hierro a 25°C , se midió durante cuatro semanas por pérdida de peso el efecto de los mismos sobre la corrosión del metal, observándose el siguiente orden de mayor a menor corrosividad: pirita, smythita, greiguita, mackinawita y pirrotita; el cual concuerda con el enriquecimiento del contenido de azufre en

los mismos.¹⁰ Otras observaciones realizadas sobre el efecto de estos sulfuros sobre la corrosión del hierro incluyen que a tiempo inicial se miden tasas altas de corrosión que disminuyen con el tiempo de exposición, lo que podría estar relacionado con que a medida que transcurre el tiempo de exposición, las capas formadas sufren transformaciones en su estequiometría y en sus estructuras cristalinas.^{5,8,10} Esto se verifica por la obtención de curvas de polarización características de procesos de corrosión electroquímica controlada por transporte de masa, que se apartan del comportamiento lineal E vs. i asociado con el fenómeno de transferencia de electrones.⁸ En aceros expuestos a soluciones con H_2S a $21^\circ C$ y en un rango de pH entre 2 y 7, se observa que una capa de mackinawita, $FeS_{(1-x)}$, puede formarse por precipitación o directamente por reacción en estado sólido sobre la superficie del metal.^{7,8} Si bien a $pH = 7$ esta capa se mantiene adherida e intacta sobre la superficie metálica, en un rango de pH entre 3 y 5 la misma puede agrietarse.⁷ En este caso, es posible la disolución del hierro del sustrato y la consecuente formación de capas por precipitación de FeS cúbico y de troilita, FeS .⁷ A presiones parciales de H_2S de hasta 2000 kPa y a pH menores a 5, se observa que la secuencia de formación de sulfuros es mackinawita $\rightarrow FeS$ cúbico $\rightarrow$ troilita $\rightarrow$ pirrotita $\rightarrow$ pirita, para un rango entre $80^\circ C$ y $180^\circ C$, mientras que a temperatura ambiente, la misma se reduce a los primeros tres compuestos.^{7,8} Esto da lugar a una estructura de sulfuros de hierro multicapa, los cuales se forman por la disolución de la capa existente seguida por la precipitación de una nueva capa sobre ella o en la superficie del acero.^{7,8}

3.1.3. Efecto de los cloruros en la corrosión del hierro

La velocidad de corrosión del hierro aumenta abruptamente con la concentración de cloruros en soluciones ácidas con H_2S .¹ Adicionalmente, en soluciones neutras y alcalinas se observa que la velocidad del fluido incrementa el nivel de corrosión.¹ De acuerdo a Foroulis, la mayor velocidad de corrosión podría deberse a que los iones Cl^- y el HS^- compiten entre sí por ser adsorbidos en la superficie metálica, inhibiendo y/o alterando la formación de la capa FeS de manera uniforme sobre la superficie metálica y favoreciendo la ocurrencia de corrosión localizada, como así también, aumentando la conductividad eléctrica de la solución.¹

3.2. Objetivos

El objetivo de esta sección es analizar el efecto del Ni en el comportamiento electroquímico de los aceros al carbono en salmueras ácidas con sulfuros y en la formación de capas de sulfuros, como así también, caracterizarlas y evaluar cualitativamente su carácter protector del acero. Adicionalmente, dado que en los ensayos de polarización y medición electroquímica utilizados, se sustituyó el burbujeo de H_2S en el medio con adiciones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ hasta alcanzar una concentración de 10^{-3} M , se comparan los resultados obtenidos con los disponibles en la bibliografía utilizando el mismo método de reemplazo y con otros realizados en medios acuosos con H_2S .

3.3. Procedimiento Experimental

3.3.1. Aleaciones y tratamientos térmicos

Las aleaciones utilizadas en este trabajo fueron diseñadas a partir de un acero al carbono base para el cual, en función de su composición química y tratamiento térmico de templado y revenido (TyR), fue posible obtener una microestructura compuesta por martensita revenida en su totalidad ($\approx 100\%$) con una dureza menor o igual a 22 puntos en la escala Rockwell C (HRC).

Las condiciones para la fabricación de un acero de composición química base, incluyeron:

- 1) Contenidos de C y Mn suficientes para mejorar la templabilidad de la aleación base, sin que impacten sobre otras propiedades, por ejemplo, soldabilidad. Se consideró un contenido de Si típicamente utilizado en aceros al carbono calmados (0,25% en peso);
- 2) Reducción de los niveles de impurezas de S y P que pudieran dar lugar a la precipitación de inclusiones no metálicas y microsegregación hacia borde de grano, respectivamente, que conllevan a una disminución en la resistencia a la fisuración inducida por hidrógeno;
- 3) Adición de Ni para evaluar su efecto independientemente del de otros aleantes (Cr, Mo, V, etc.) que si bien aumentan la templabilidad, podrían interferir en el estudio del efecto exclusivo del Ni en estas aleaciones;
- 4) Un espesor del material fabricado adecuado para permitir la obtención de muestras de dimensiones normalizadas para ensayos de tracción cuya microestructura sea cercana al 100% de martensita revenida.

Se fabricaron aleaciones de laboratorio con un contenido variable de níquel entre 0 y 5% p/p a partir de cinco lingotes de 45 kg obtenidos por fundición por inducción al vacío, que luego fueron forjados y laminados en caliente hasta obtener placas con un espesor de 10 mm.

Los tratamientos térmicos se realizaron de acuerdo con Parodi *et al.*, quien determinó por calorimetría diferencial de barrido las temperaturas superior (Ac_3) e inferior (Ac_1) críticas para los aceros de este trabajo e indicó una secuencia de normalizado, temple y revenido por debajo de la Ac_1 ajustada según el contenido de Ni para obtener niveles de dureza menor o igual a 22 HRC, según lo requerido por la norma ISO 15156-2.^{13,14} El tratamiento de normalizado se realizó en una mufla instrumentada con una termocupla tipo K, a 900°C durante 30 minutos y el enfriamiento se realizó al aire, con el objetivo de homogeneizar la microestructura de laminación en caliente de partida. Luego, las muestras se austenizaron a 900°C durante 30 minutos y fueron templadas en un baño de agua, hielo y sal a $T < 0^\circ\text{C}$ cuya temperatura fue controlada a lo largo de todo el proceso. El tratamiento de revenido se realizó durante un período de una hora a 550°C en todos los aceros, excepto para el de mayor contenido de níquel, que se condujo a 575°C. En todos los casos, el tiempo del tratamiento térmico se consideró a partir de que la termocupla en contacto con las muestras metálicas indicara la temperatura especificada en cada etapa. Cabe destacar que las temperaturas de revenido utilizadas se encontraron por debajo de las temperaturas críticas inferiores reportadas por Parodi *et al.* y las calculadas con la fórmula empírica de Andrews.^{13,15} Por otro lado, si bien la coexistencia de manganeso, silicio y fósforo podría dar lugar a fragilización por revenido debido a segregación de impurezas en borde de grano cuando los aceros son expuestos a temperaturas entre 350°C y 550°C por un tiempo prolongado, el factor J (o de Watanabe) de estas aleaciones, $J [\% \text{ p/p}] = (\%Mn + \%Si)(\%P + \%Sn) \times 10^4$, se encuentra entre 7 y 10% p/p.¹⁶ Mientras que el factor X (o de Bruscato), $X [\text{ppm}] = (10\%P + 5\%Sb + 4\%Sn + As) \times 10^{-2}$, que pondera la tendencia a la fragilización por revenido según una ponderación del nivel de impurezas, se encuentra dentro de un rango entre 0,4 y 0,7 ppm para los aceros de este trabajo.¹⁶ Se considera que un acero es inmune a dicho mecanismo de fragilización cuando $J < 100 \%$ p/p y $X < 15 \text{ ppm}$.^{16,17}

En la Tabla 3.2 se presentan los niveles de dureza Rockwell C (HRC) obtenidos de acuerdo con la composición química de los aceros estudiados como así también, la tensión de fluencia obtenida como $R_{p0,2\%}$ y la elongación plástica medida en ensayos de tracción al aire.

La microestructura resultante para estos aceros fue estudiada en un trabajo anterior, donde se determinó que la misma correspondía a una matriz

ferrítica con partículas de cementita (Fe_3C) distribuidas en los granos y bordes de grano de la misma.¹³ En una etapa previa al presente trabajo, mediante difracción de rayos X con un ánodo de Co- α se consideró que la presencia de fases perjudiciales en la microestructura final, tal como austenita retenida, era despreciable.

En todos los casos, las muestras se prepararon a partir de barras de sección rectangular y de 50 a 80 mm de longitud, mecanizadas a partir de las placas de 10 mm de espesor originales, las cuales posteriormente fueron tratadas térmicamente. Durante estos procedimientos, al realizarse los tratamientos térmicos al aire, ocurrieron procesos de oxidación y decarburización en la superficie de las muestras, con una profundidad de ataque medida por caracterización metalográfica de 100 μm , por lo que en cada una de sus caras se removió mecánicamente al menos 500 μm de espesor para evitar la presencia de defectos superficiales no deseados. Las barras luego fueron cortadas para obtener las muestras de geometría prismática de 15x10x20mm que se utilizaron en los ensayos descriptos a continuación.

Tabla 3.2. Composición química y propiedades mecánicas de los aceros utilizados.

N°	Composición Química [% p/p]					[ppm]		Propiedades Mecánicas		
	C	Mn	Si	Ni	Fe	S	P	Dureza [Rockwell C]	R_p 0,2% [MPa, (ksi)]	Elongación Plástica ($l_0 = 25,4 \text{ mm}$)
1	0,16	1,24	0,25	--	Bal.	8,9	4,4	< 20	604 (88)	0,22
3	0,17	1,22	0,25	0,48	Bal.	8,9	6,4	< 20	614 (89)	0,20
4	0,16	1,22	0,25	0,97	Bal.	7,7	4,5	21	609 (88)	0,19
7	0,16	1,32	0,22	3,06	Bal.	8,6	5,6	21	630 (91)	0,20
8	0,16	1,31	0,24	5,04	Bal.	8,8	6,3	20	608 (88)	0,26

3.3.2. Ensayos electroquímicos

Los ensayos de polarización electroquímica y evolución de OCP se realizaron en una celda de corrosión, de acuerdo con la norma ASTM G5, de tres electrodos y con dos puertos adicionales, uno para el burbujeo de N_2 y otro

para la salida de gases.¹⁸ Esta última, como se observa en la Figura 3.4, se conectó a una trampa de NaOH 0,1M con el objetivo de neutralizar el H₂S formado por la reducción del tiosulfato. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel en solución de KCl saturada (ECS) y un contraelectrodo de grafito encapsulado dentro de un compartimento con vidrio poroso en la parte inferior para permitir la conducción iónica con la solución, asegurar la electroneutralidad del sistema y evitar cualquier tipo de contaminación originada por los productos de las reacciones que ocurren en su superficie durante ensayos de polarización. El electrodo de trabajo de altura ajustable se fabricó a partir de muestras prismáticas con un orificio roscado en la cara superior para el acople de una varilla de acero inoxidable que actuó como conexión eléctrica y que también se encapsuló para evitar la formación de cuplas galvánicas no deseadas entre ambos. Las muestras se desbastaron mecánicamente con papel de SiC hasta granulometría 600. Mediante la aplicación de un recubrimiento epoxi de 24 horas de curado se dejó un área expuesta de 1 a 1,5 cm² en contacto con la solución de la celda.

En todos los casos se utilizó una solución base con 5% p/p de NaCl y 0,5% p/p de ácido acético glacial (HAc), denominada en este trabajo como NACE TM 0177 A por ser preparada de acuerdo a esta norma, desaireada con N₂ y con un pH de 2,7 a 25°C y presión atmosférica.¹⁹ La misma se preparó a partir de 50 g NaCl y 4,8 ml de HAc, ambos reactivos de grado analítico, en 945 g de agua destilada y deionizada. El burbujeo de H₂S que requiere la norma fue sustituido por adiciones de tiosulfato de sodio hasta alcanzar una concentración de 10⁻³ M S₂O₃²⁻ en la solución base. Este nivel de tiosulfato permite obtener en la superficie expuesta del electrodo de trabajo una concentración local de H₂S equivalente al de una solución NACE TM 0177 A en la que se burbujea una mezcla de N₂ y H₂S con una presión parcial de 0,56 kPa (8,12 ppm H₂S).²⁰ La concentración de tiosulfato se eligió basándose en estudios anteriores en los que la mayor pérdida de ductilidad en ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta como así también, la máxima densidad de corriente de absorción de hidrógeno en ensayos de permeación de aceros al carbono fueron medidas para [S₂O₃²⁻] = 10⁻³ M.^{3,21} Esto se llevó a cabo agregando 5 ml de una solución 0,2 M Na₂S₂O₃ por litro de solución base NACE TM 0177 A desaireada previamente. A lo largo de este trabajo, se hará referencia a esta solución como NACE TM 0177 A sustituida.

Los ensayos electroquímicos descriptos a continuación se realizaron por duplicado para asegurar la repetibilidad de los resultados.

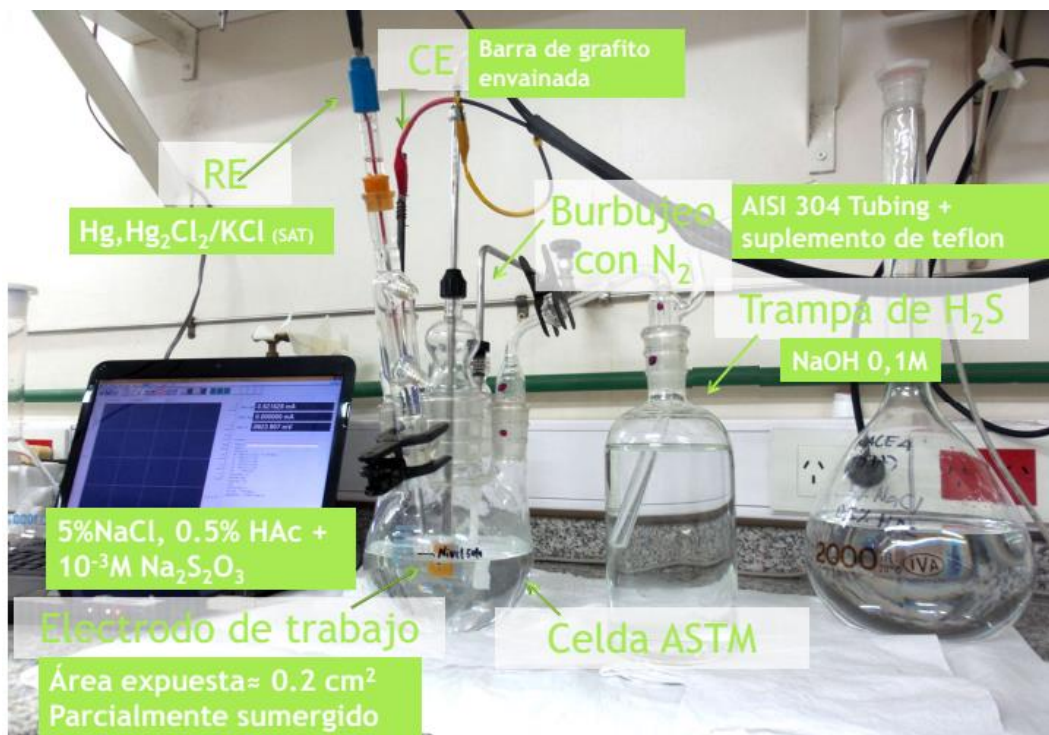


Figura 3.4. Configuración experimental de los ensayos electroquímicos.

3.3.2.1. Evolución temporal del OCP durante 72 horas

Se sumergieron probetas de acero al carbono con distinto contenido de níquel en solución NACE TM 0177 A sustituida durante 72 horas y se midió la evolución del potencial a circuito abierto durante ese período de tiempo. El pH se midió al término de cada ensayo y se obtuvieron valores entre 2,8 y 3,1 en todos los casos. Inmediatamente después de extraer las muestras, se rociaron cuidadosamente con alcohol etílico al 96%, se secaron con una corriente de N₂ gaseoso para evitar la posible oxidación de los compuestos de azufre formados en la superficie y se preservaron en un desecador.

La naturaleza de las capas de producto de corrosión formadas durante la exposición prolongada en las muestras sin níquel y con 5% p/p Ni fueron analizadas con difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante a un ángulo de 1° con un paso de 0,02° y un tiempo de permanencia de 0,975 segundos por cada paso, utilizando una fuente de radiación de Cu. De la misma manera se obtuvieron los espectros de difracción para muestras “blanco” de ambos aceros, es decir, sin sumergir en la solución NACE TM 0177 A sustituida. Los espectros fueron analizados con el programa *X'pert Highscore Plus* y fueron

comparados entre sí para determinar las fases y compuestos presentes en cada material luego de 72 h de exposición a la solución.

El aspecto de dichas capas se caracterizó con microscopía electrónica de barrido (MEB) y se realizó un análisis cualitativo de su composición por espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDS). Con estas mismas técnicas se analizó la superficie metálica luego de remover la capa de productos de corrosión mediante inmersión de las muestras durante 30 segundos en una solución de HCl inhibida a temperatura ambiente. Esta solución de limpieza se preparó a partir de 20 g de Sb_2O_3 y 50 g de SnCl_2 por litro de HCl.²² Adicionalmente y con el fin de comprobar la inocuidad de la solución de limpieza, se compararon las superficies de muestras del mismo material antes y después de la inmersión en la misma. Mediante observación al MEB se comprobó que esta solución no alteraba la superficie de las muestras.

3.3.2.2. Polarización electroquímica potenciodinámica

Se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica para caracterizar el efecto del níquel a potenciales anódicos y catódicos. Estos se condujeron luego de que cada muestra permaneciera a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A sustituida durante 24 horas. Se utilizó una velocidad de barrido de 10 mV/min y los barridos en las direcciones nobles y activas se realizaron de manera separada en las muestras para evitar resultados erróneos debido a las alteraciones producidas en la superficie. Adicionalmente, se realizaron polarizaciones catódicas y anódicas luego de una hora y 24 horas de exposición, respectivamente, en una solución NACE TM 0177 A desaireada sin adición de sales tiosulfato. En todos los casos, se comenzó el barrido a partir de ± 20 mV respecto del OCP, hacia potenciales más nobles en el caso de la polarización anódica, y hacia potenciales más activos para la polarización catódica.

3.4. Resultados

3.4.1. Evolución temporal del OCP durante 72 horas

Durante la evolución temporal del potencial a circuito abierto se observa que luego de 72 horas de exposición a una solución NACE TM 0177 A base con y sin adiciones de 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, se identificaron dos zonas. La primera, denominada Etapa I, con una duración entre 5 y 20 horas según el contenido de níquel, para la que ocurrieron variaciones de hasta 60 mV_{ECS} en el potencial, debido a que el mismo aumentó desde su valor inicial hasta un valor máximo. En ambos medios, el valor del potencial inicial aumentó con el %Ni del acero, mientras que el tiempo necesario para alcanzar dicho máximo disminuyó con el incremento de níquel. Sin embargo, en la solución base sin tiosulfato, se midieron los potenciales iniciales de circuito abierto más altos para los aceros, inclusive para el que no contenía níquel. Estos valores corresponden a -583,0 mV_{ECS}, -569,5 mV_{ECS} y -553,9 mV_{ECS}, para aceros con 0, 0,5 y 5% p/p Ni, respectivamente. Mientras que en presencia de tiosulfato, se obtuvieron potenciales iniciales de -679,2 mV_{ECS}, -665,6 mV_{ECS} y -589,9 mV_{ECS} para aceros con 0, 0,5 y 5% p/p Ni, respectivamente. El comportamiento del OCP durante la primera hora de exposición a ambos medios y para esas tres aleaciones se observa en la Figura 3.5.

Se consideró que la Etapa II tuvo lugar luego de la estabilización del máximo de potencial y hasta las 72 horas de finalización del ensayo dado que no se observaron variaciones significativas en las mediciones, como se puede ver en el gráfico de la Figura 3.6, para las cinco aleaciones utilizadas en este trabajo, por duplicado, expuestas a solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$. Se verificó una buena repetibilidad de los potenciales medidos, dado que se obtuvieron variaciones del orden de los 10 mV entre los ensayos por duplicado. Cabe destacar que una vez alcanzado el valor máximo de OCP, en el medio sin tiosulfato, el potencial disminuyó hasta estabilizarse alrededor del valor inicial. En la solución sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, el potencial se mantuvo en un valor estable cercano al máximo y se registraron disminuciones graduales del potencial hasta terminar el ensayo, aunque para los aceros con más de 1% p/p Ni se observaron escalones abruptos en las mediciones. En ambos casos, estas disminuciones no se consideraron significativas debido a que oscilaron entre los 5 y 15 mV respecto del valor máximo de potencial obtenido al comienzo de la Etapa II.

En ambos medios utilizados, se observó que el aumento del níquel en la aleación incrementaba el potencial a circuito abierto inicial, el valor máximo

medido al comienzo de la Etapa II, como así también, el potencial alcanzado al cabo de 72 horas. Se monitoreó la superficie de las probetas durante el ensayo en el medio con tiosulfato y se registró que luego de sumergidas, la misma adquiría un aspecto opaco. Asimismo, se observó que este cambio ocurría de inmediato en las probetas sin níquel, mientras que podía tomar entre 10 a 30 minutos si la aleación tenía 0,5% p/p Ni o 5% p/p Ni, respectivamente. En simultáneo, y principalmente en la superficie de las probetas con menor contenido de níquel, se observó el aumento de la producción de burbujas de H_2 . En las imágenes de la Figura 3.7. se aprecia el aspecto de las superficies al cabo de una hora de exposición para a) 0%, b) 0,5% y c) 5% p/p Ni, y en particular, la probeta con mayor contenido de níquel presentó su superficie totalmente opaca pero sin evidencia de burbujas.

Al término de los ensayos de medición de OCP en el medio con 10^{-3} M de tiosulfato, se observó la formación de una capa de producto de corrosión de color negro sobre la superficie de todas las probetas. Mediante el monitoreo de los cambios experimentados en la superficies, se determinó que dicha capa de productos de corrosión requería 24 horas para cubrir totalmente el área expuesta. Un aumento del níquel en el material dio lugar a capas continuas y con mejor adherencia a la superficie. Sin embargo, la capa del acero sin níquel era fácilmente removible durante el lavado y el secado de la probeta previo a su preservación en desecador, por lo que se tuvieron especiales cuidados durante su manipulación. En las imágenes de las Figura 3.8 a 3.12 se puede apreciar el aspecto de dicha capa en función del contenido de níquel del acero, como así también el de la superficie, una vez que se removieron los depósitos con la solución de limpieza de HCl inhibido. En algunos casos se estudiaron las secciones transversales de las muestras con microscopía óptica, sin embargo, no se observaron ni fisuras ni cavidades profundas por debajo de la capa. Adicionalmente, y para complementar este estudio, se presenta la microestructura de estas aleaciones, compuesta en todos los casos por granos austeníticos previos (PAGs) que durante el revenido dieron lugar a una matriz ferrítica y cementita precipitada en borde de PAGs y de anteriores listones de martensita, como así también, en su interior. Estas micrografías se obtuvieron mediante un ataque químico con Nital 2%.

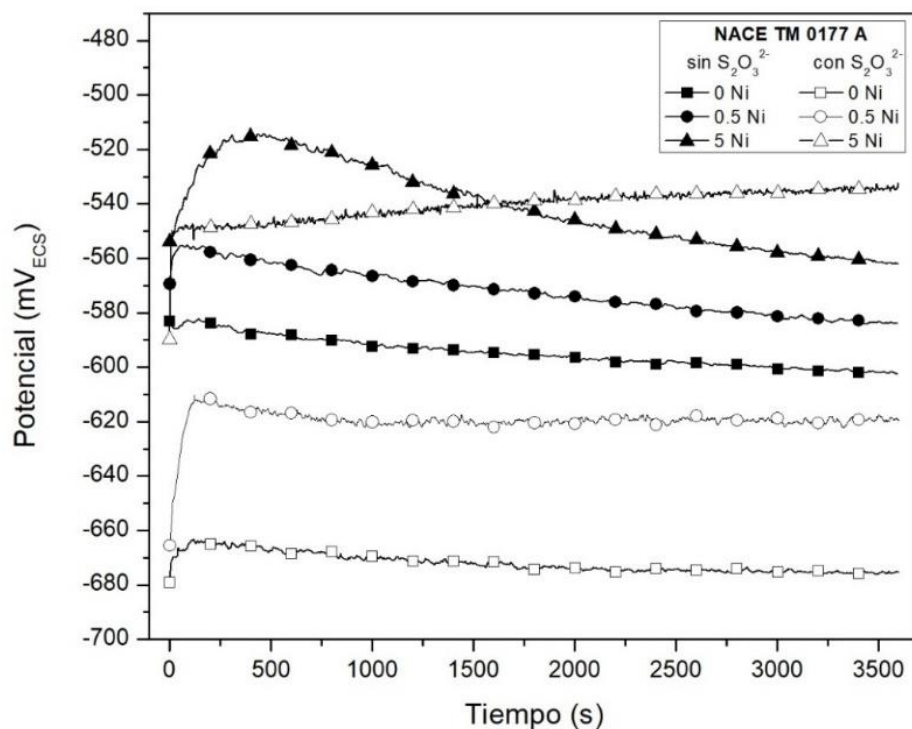


Figura 3.5. Evolución del potencial a circuito abierto durante la primera hora de exposición a la solución NACE TM 0177 A base (símbolos llenos) y a la sustituida con $10^{-3} M S_2O_3^{2-}$ (símbolos vacíos) para los aceros al carbono con 0%, 0,5% y 5% p/p Ni. La medición se realizó cada un segundo, pero se presentan como puntos de dispersión unidos por una línea para mejor visualización.

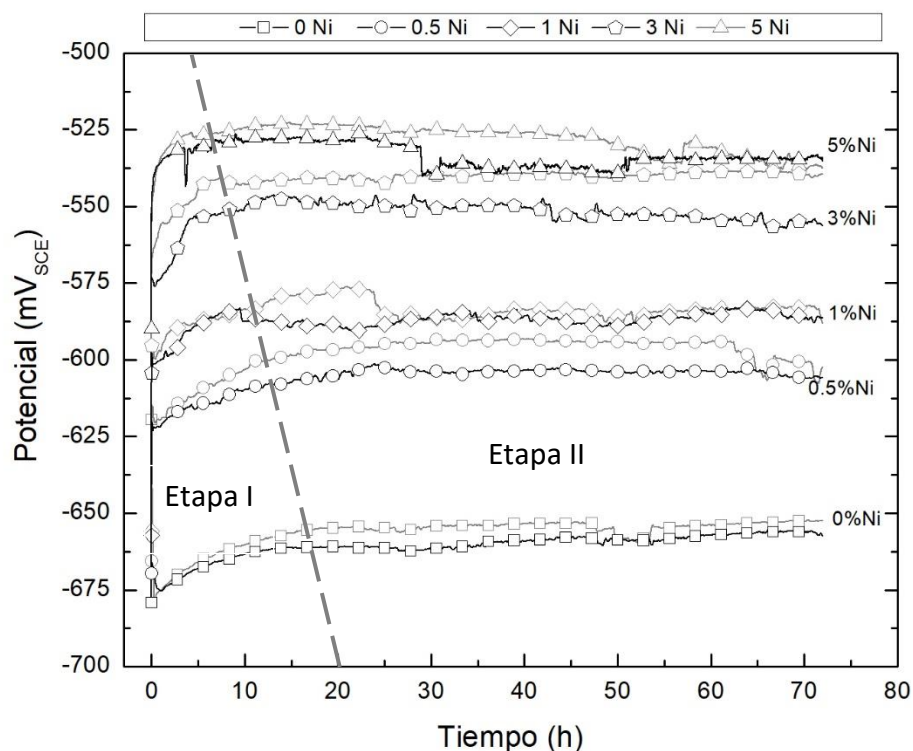


Figura 3.6. Medición de potencial a circuito abierto para los aceros con 0%, 0,5%, 1%, 3% y 5% p/p Ni expuestos durante 72 horas en la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, por duplicado. La medición se realizó cada un segundo, pero se presentan como puntos de dispersión unidos por una línea para mejor visualización.

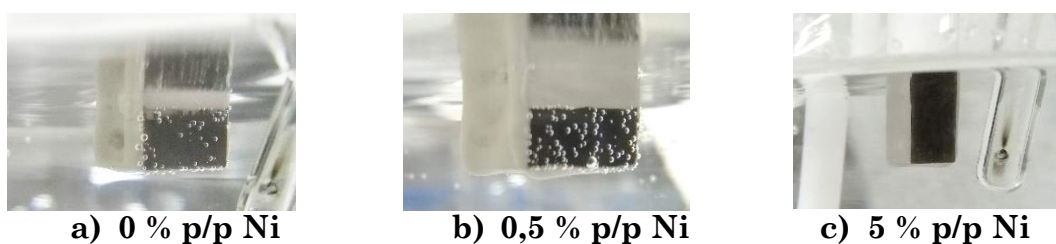


Figura 3.7. Superficies de las probetas a) sin níquel, b) 0,5 % p/p Ni y c) 5 % p/p Ni, luego de una hora de inmersión en la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$. Los potenciales medidos en ese momento fueron a) -675,4 mV_{ECS} b) -621,3 mV_{ECS} y, c) -536,4 mV_{ECS}.

Microestructura

Superficie luego de 72 horas a OCP

Superficie luego de 72 horas a OCP
y 30 s de inmersión en la solución
de HCl inhibido

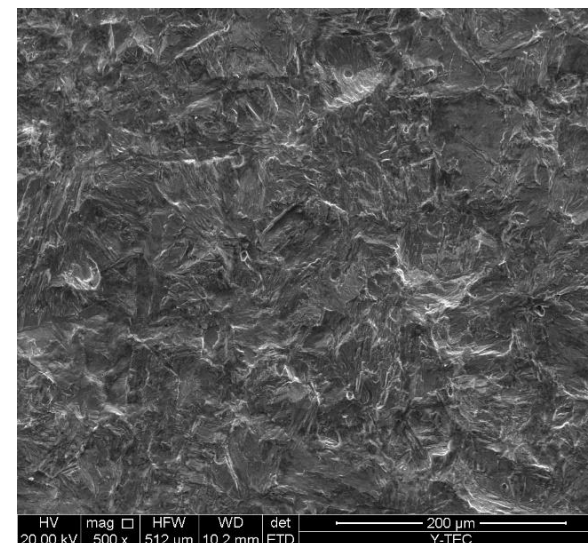
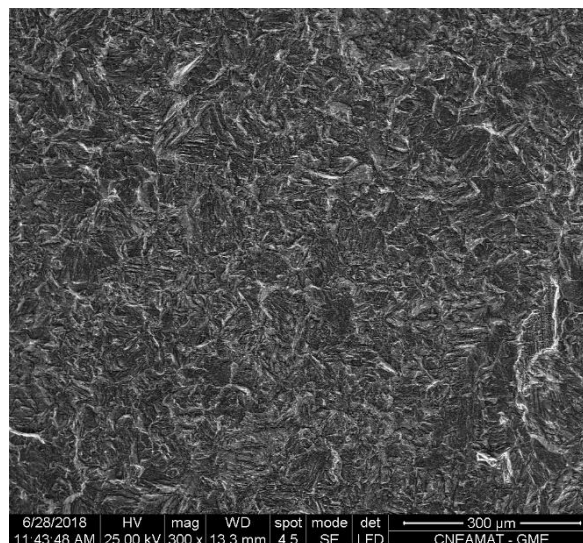
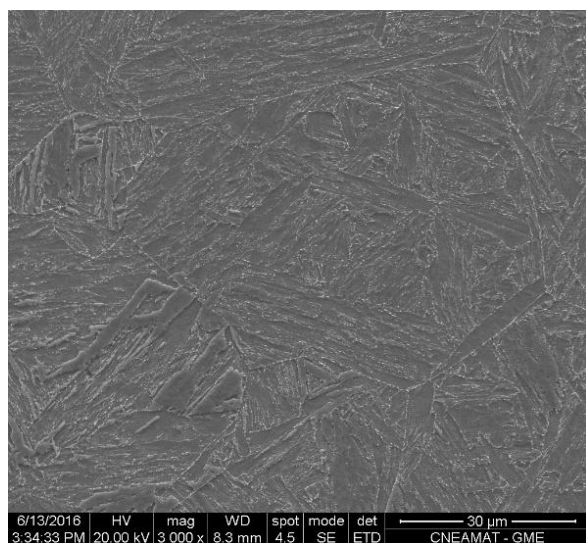


Figura 3.8. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero sin níquel luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha).

Microestructura

Superficie luego de 72 horas a OCP

Superficie luego de 72 h a OCP y 30 s de inmersión en la solución de HCl inhibido

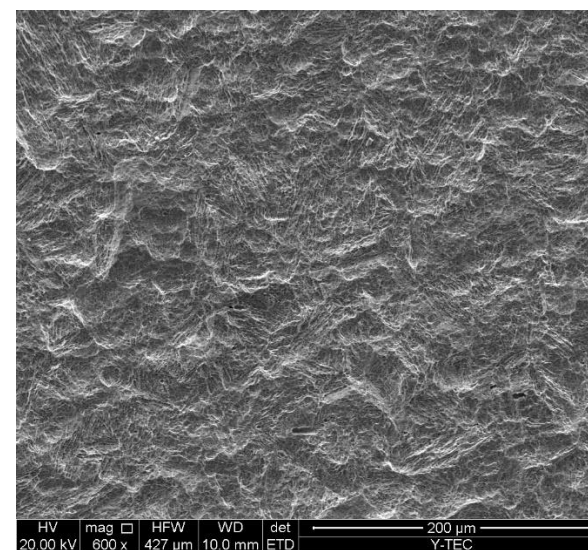
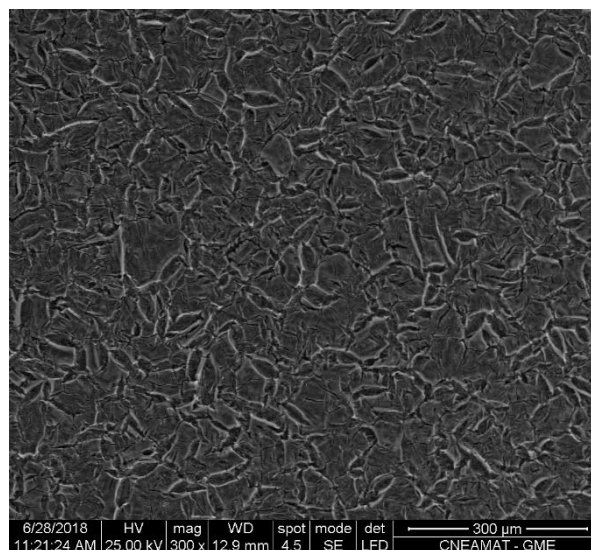
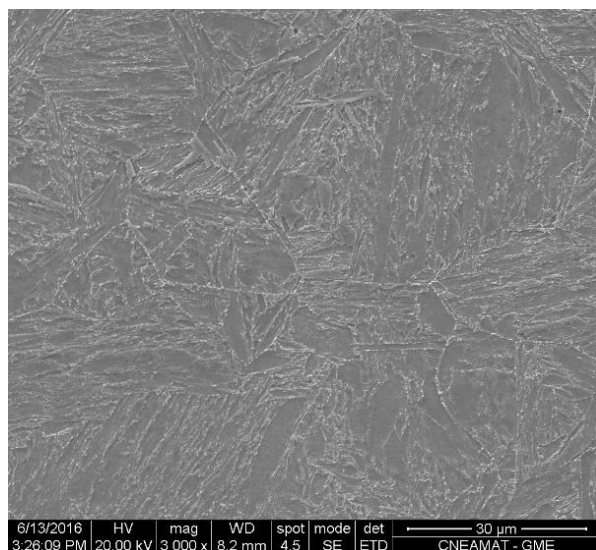


Figura 3.9. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero con 0,5 % p/p Ni luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha).

Microestructura

Superficie luego de 72 horas a OCP

Superficie luego de 72 horas a OCP
y 30 s de inmersión en la solución
de HCl inhibido

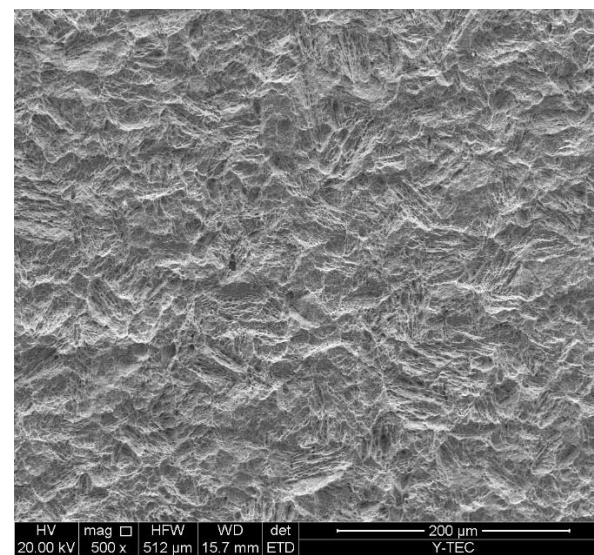
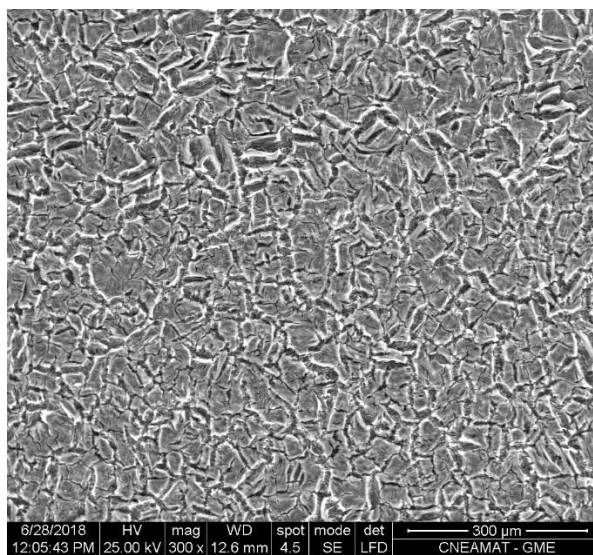
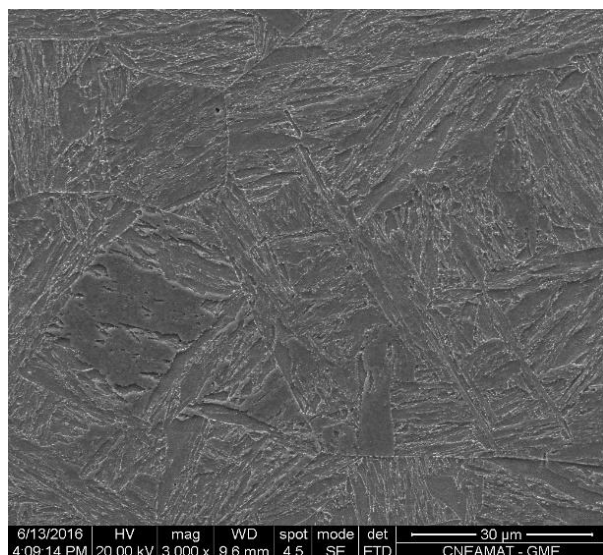


Figura 3.10. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero con 1 % p/p Ni luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha).

Microestructura

Superficie luego de 72 horas a OCP

Superficie luego de 72 horas a OCP
y 30 s de inmersión en la solución
de HCl inhibido

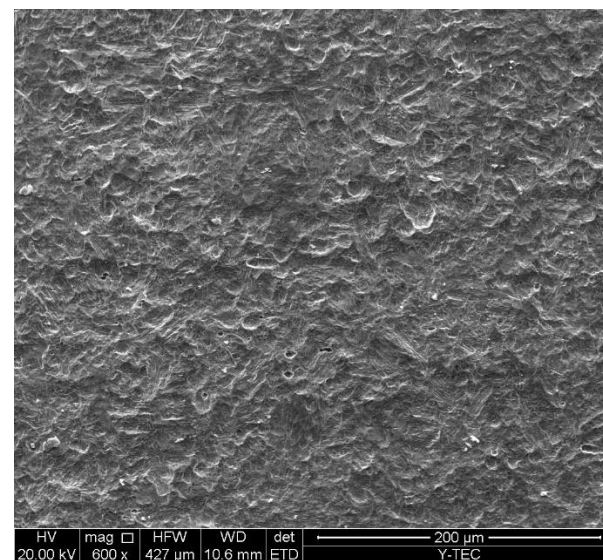
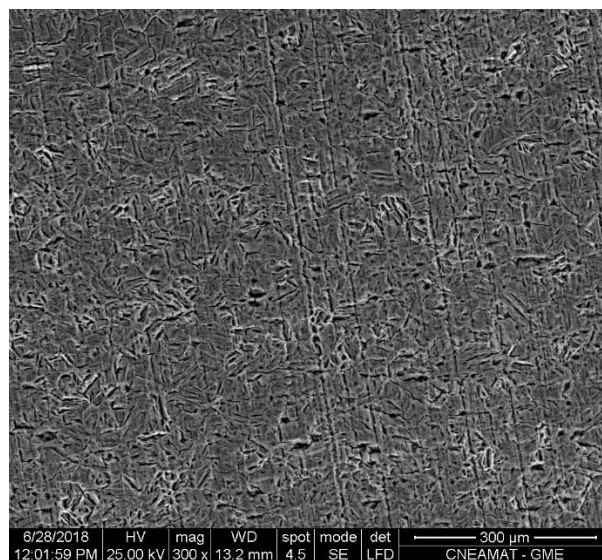
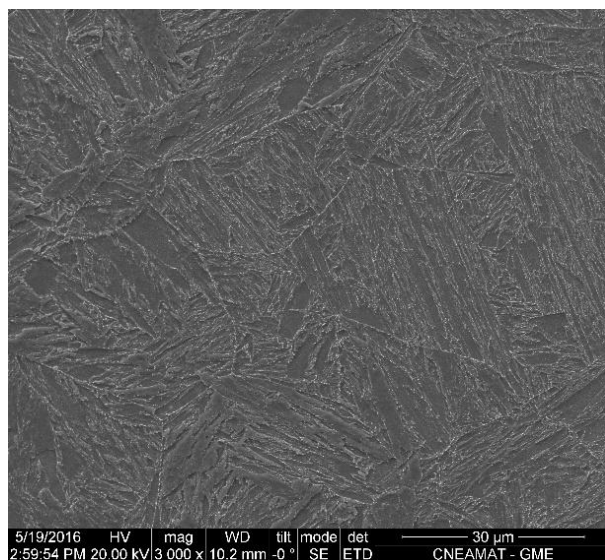


Figura 3.11. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero con 3 % p/p Ni luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha).

Microestructura

Superficie luego de 72 horas a OCP

Superficie luego de 72 horas a OCP
y 30 s de inmersión en la solución
de HCl inhibido

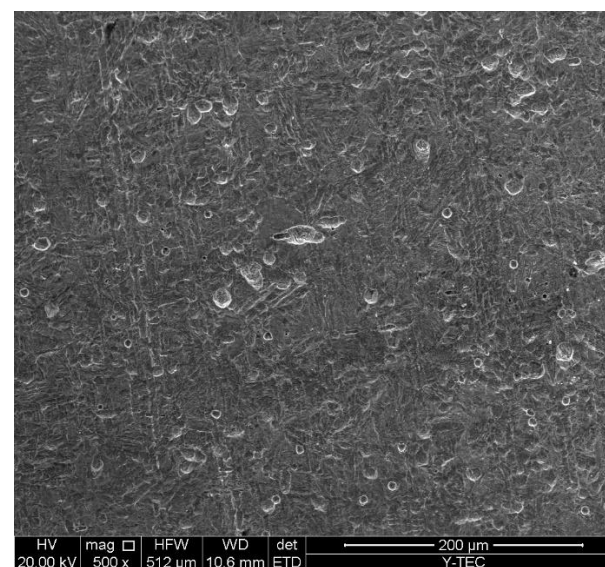
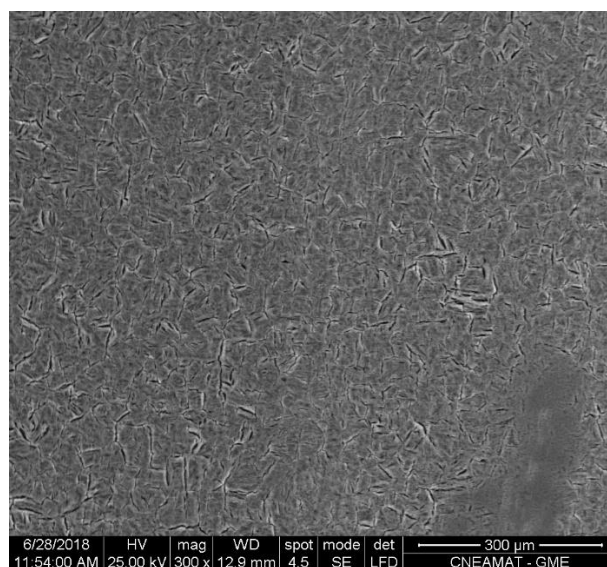
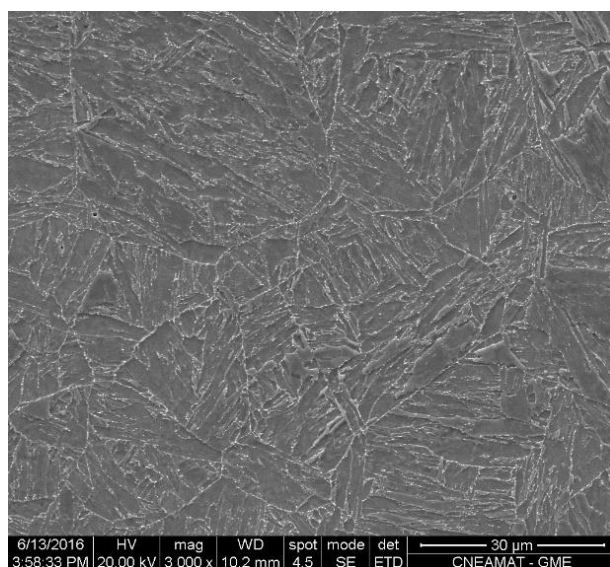


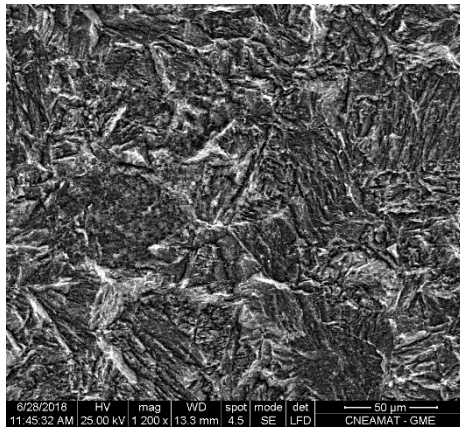
Figura 3.12. Aspecto de la microestructura (izquierda) y la superficie del acero con 5 % p/p Ni luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$, al término del ensayo (centro) y después de la limpieza en la solución de HCl inhibido (derecha).

Si bien al término del ensayo se verificó la formación de una capa de color negro sobre la superficie del acero sin níquel, debido a su baja adhesión al metal la misma era fácilmente removible durante el lavado de la probeta previo a su preservación, como si se tratase de una película gelatinosa. Esto podría explicar que excepto para el material sin níquel, luego de 72 horas de exposición a la solución con tiosulfato se detectó con microscopía electrónica de barrido la presencia de una capa continua y firmemente adherida con apariencia de barro seco que recubría la superficie expuesta de las probetas.

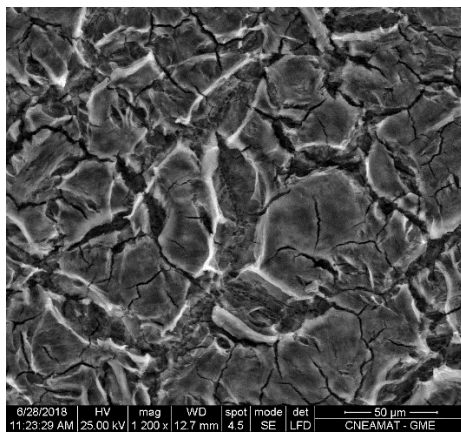
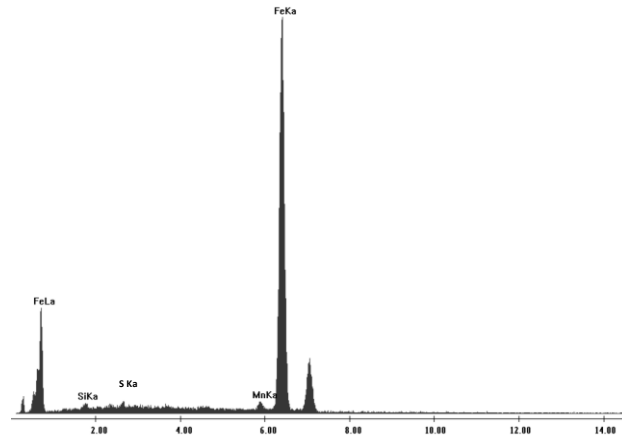
De la observación directa de las micrografías centrales de las Figuras 3.8 a 3.12 resultó que en función del nivel de agrietamiento y su ancho, las capas presentes en los aceros con 3 y 5% p/p Ni eran más compactas que las de 0,5 y 1 % p/p Ni. Estas características pueden apreciarse en las micrografías de la Figura 3.13 para los aceros con 0 %, 0,5 % y 5% p/p Ni, junto al patrón obtenido mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) para identificar los elementos presentes en dichas capas. Por un lado, se registró que en el acero sin níquel prácticamente no había rastros continuos de la capa formada, aunque se observó una indicación de azufre muy leve, de una intensidad similar a las correspondientes al silicio y al manganeso, contenidos en la aleación metálica. Esta indicación pudo deberse a restos de la capa de productos de corrosión que permanecieron adheridos aún luego del lavado de la probeta debido a que el nivel de S en los aceros ensayados fue menor a 10 ppm en todos los casos. Por otro lado, los espectros de EDS obtenidos para las capas formadas en los aceros con 0,5 % y 5 % p/p Ni, demuestran que las mismas contienen hierro, níquel y azufre en intensidades apreciables, por lo que podrían corresponder a sulfuros de estos metales.

Mediante difracción de rayos X y por la técnica de incidencia rasante para capas de bajo espesor, se identificó la presencia de sulfuros de hierro como FeS cúbico y pirrotita $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, en las muestras sin níquel y en el acero con 5 % p/p Ni, para el que también se detectó un sulfuro de níquel, Ni_3S_2 , en la capa. En ambos aceros, se encontró cementita Fe_3C , luego de 72 horas de exposición a la solución con tiosulfato como se observa en los difractogramas de las Figuras 3.14 y 3.15, posiblemente como resultado de la corrosión preferencial de la ferrita causando un enriquecimiento de cementita en la superficie del acero próxima a los productos de corrosión evaluados. En todos los casos, la línea de base de los difractogramas fue corregida mediante la sustracción del fondo como así también, eliminada la curvatura del haz difractado a bajos ángulos de difracción (2θ) debido al bajo ángulo de incidencia utilizado (1°). Al retirar el fondo podría haberse eliminado información acerca de fases amorfas, como FeS amorfo, las cuales no fueron analizadas en este trabajo.

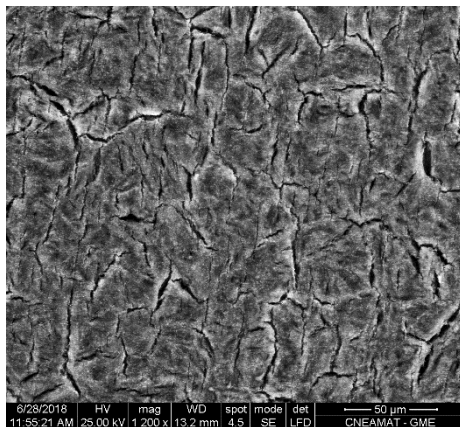
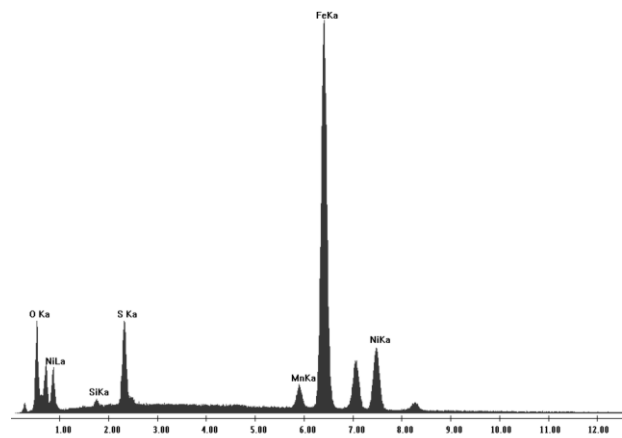
Una vez removida la capa de sulfuros, se observó que la superficie metálica de todos los aceros utilizados presentaba gran rugosidad, atribuible a una morfología de corrosión uniforme. Además, en el caso de los aceros con mayor contenido de níquel, 3 y 5 % p/p Ni, se registran cavidades características de fenómenos de corrosión localizada. Para el caso de la probeta con mayor contenido de níquel, se detecta la mayor densidad de este tipo de indicaciones, como así también, puede apreciarse una menor velocidad aparente de corrosión uniforme debido a que se visualizaron las rayas de pulido mecánico realizado durante la preparación de las muestras. Se descartaron indicaciones espurias debidas a la utilización de una solución de limpieza mediante caracterización por SEM de las superficies pulidas con papel SiC hasta granulometría 600 y atacadas con la solución inhibida de HCl para los aceros 0 % y 5 % p/p Ni, (Figura 3.16) para las que se no se observó ningún tipo de indicación asociada a las descriptas anteriormente, excepto las correspondientes marcas de pulido.



0% p/p Ni



0,5% p/p Ni



5% p/p Ni

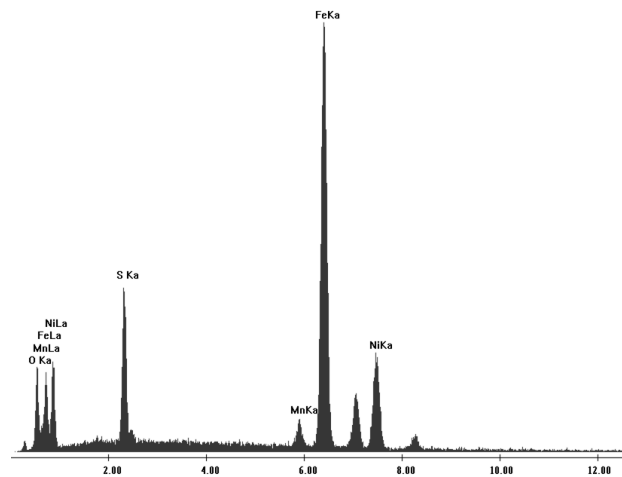


Figura 3.13. Aspecto de la capa formada sobre la superficie metálica (izquierda) y los espectros obtenidos por EDS para los aceros con 0 %, 0,5 % y 5 % p/p Ni (derecha).

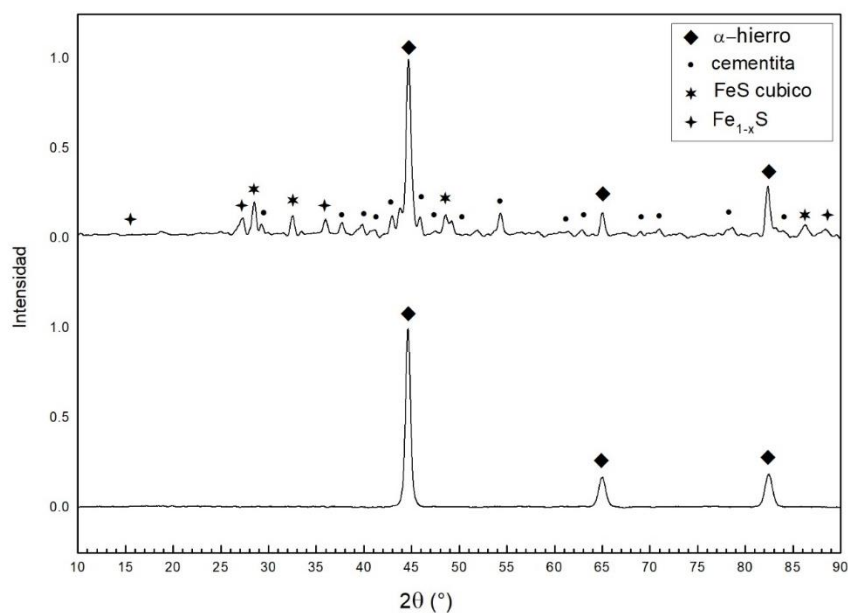


Figura 3.14. Patrones obtenidos por difracción de rayos X con la técnica de incidencia rasante para el acero 0% p/p níquel pulido hasta papel de SiC de granulometría 600 (abajo) y en presencia de la capa formada luego de 72 horas a circuito abierto en la solución NACE sustituida con $10^{-3} M$ $S_2O_3^{2-}$ (arriba).

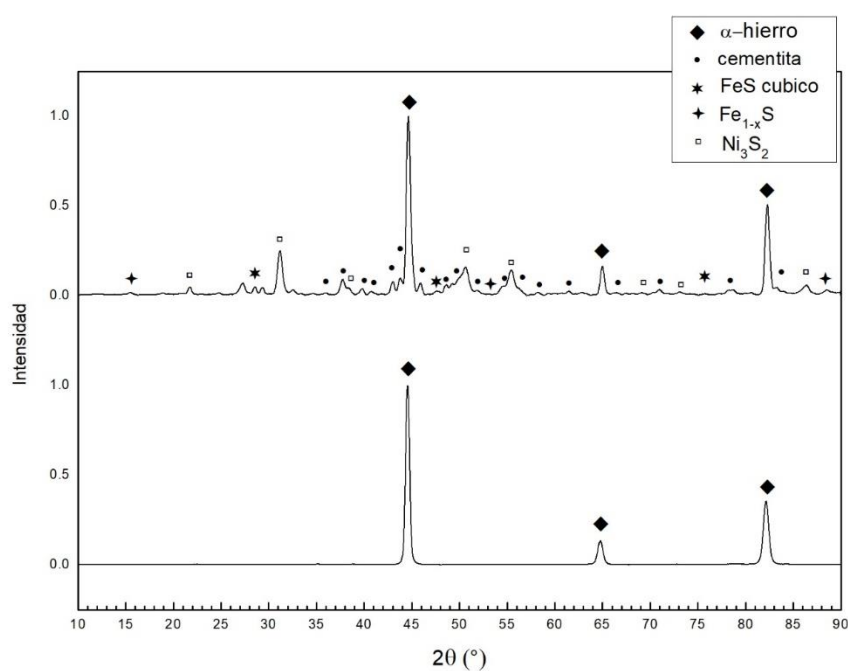


Figura 3.15. Patrones obtenidos por difracción de rayos X con la técnica de incidencia rasante para el acero con 5 % p/p níquel sin capa y pulido hasta papel de SiC de granulometría 600 (abajo) y en presencia de la capa formada luego de 72 horas a circuito abierto en la solución NACE sustituida con $10^{-3} M$ $S_2O_3^{2-}$ (arriba).

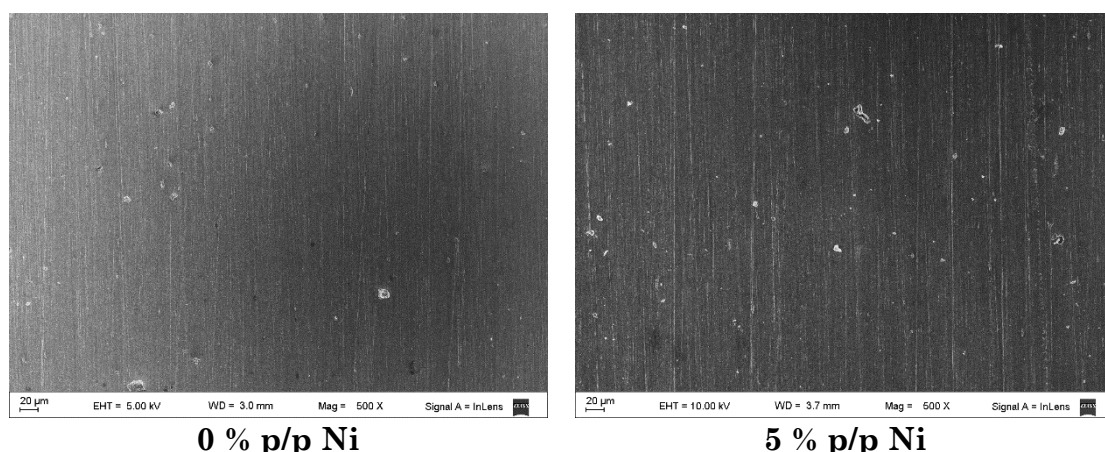


Figura 3.16. Aspecto de la superficie metálica luego de la preparación superficial previa (secuencia de papel abrasivo SiC de granulometrías 220, 320, 400 y 600) y 30 segundos de inmersión en la solución de limpieza con HCl inhibido para el acero sin níquel (izquierda) y el acero con 5 % p/p Ni (derecha).

3.4.1. Comportamiento anódico

Las curvas de polarización potenciodinámicas resultantes luego del barrido en la dirección de potencial noble luego de 24 horas de exposición a las soluciones desaireadas NACE TM 0177 A con y sin 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ se encuentran en la Figuras 3.17 y 3.18, respectivamente.

En el primer caso (Figura 3.17), se observó que independientemente del contenido de níquel de la muestra, en la vecindad del potencial de corrosión el comportamiento electroquímico estuvo controlado por transferencia de carga. A medida que se incrementó el potencial al cual fue sometida la muestra se observó que el control de las reacciones anódicas ocurrió preferencialmente por transporte de masa, dado que la densidad de corriente creció sostenidamente pero apartada de un comportamiento óhmico (lineal), hasta alcanzar un valor límite alrededor de 10 mA/cm^2 a potenciales cercanos a -400 mV_{ECS} . El aumento de níquel en las aleaciones, produjo un aumento del potencial de corrosión (E_{corr}), mientras que la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) fue similar para todas las muestras. Los valores de i_{corr} se obtuvieron por extrapolación de las rectas de ajuste de las ramas catódica y anódica, e independientemente del contenido de níquel en los aceros se encontraron entre $0,04 \text{ mA/cm}^2$ y $0,06 \text{ mA/cm}^2$. Sin embargo, se observó que a potenciales de polarización apartados del de corrosión la densidad de

corriente disminuyó con el contenido de níquel en el acero. Por ejemplo a $-520 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, las muestras con 3 y 5 % p/p Ni presentaron densidades de corriente de un orden de magnitud menor ($0,48$ a $0,23 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente) que para 0, 0,5 y 1 % p/p Ni ($4,5$ a $2,5 \text{ mA/cm}^2$).

Las curvas de polarización que se obtuvieron en el medio sin tiosulfato demostraron, independientemente del contenido de níquel, que a potenciales cercanos a E_{corr} el comportamiento se encontró controlado por transferencia de carga. A potenciales más nobles respecto del de corrosión, se observó la presencia de dos zonas principalmente controladas por transporte de masa, y diferenciadas por una discontinuidad en la densidad de corriente medida, a bajos y a altos potenciales, como se observa en la Figura 3.18. Al igual que en las curvas de la Figura 3.17 se observó que un mayor contenido de níquel en la aleación dio lugar a potenciales de corrosión más altos aunque estos fueron más bajos que los respectivos obtenidos en presencia de tiosulfato. Las i_{corr} obtenidas por extrapolación de las rectas de ajuste de ambas ramas fueron similares para todos los aceros y se encontraron un orden de magnitud por debajo de las medidas en presencia de tiosulfato, correspondientes a valores entre $0,002$ y $0,003 \text{ mA/cm}^2$. Adicionalmente, a bajos potenciales aplicados, se observó que las muestras con níquel presentan menores densidades de corriente que el acero al carbono base, mientras que a potenciales altos todas tendieron a un mismo valor de densidad de corriente límite alrededor de 10 mA/cm^2 . Por ejemplo, a $-520 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, la densidad de corriente del acero al carbono fue de $0,25 \text{ mA/cm}^2$ y para los aceros con níquel se encontró entre $0,097 \text{ mA/cm}^2$ para la muestra con 0,5% p/p Ni y $0,069 \text{ mA/cm}^2$ para la de 5% p/p Ni. A partir de $-510 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, la muestra sin níquel presentó una transición a densidades de corriente de dos órdenes de magnitud, como así también lo hicieron a $-490 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, $-466 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ y $-430 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ los aceros con 0,5%, 3% y 5% p/p Ni, respectivamente.

En la Figura 3.19 se presentan las curvas de polarización de los aceros con 0, 0,5 y 5 % p/p Ni en ambas soluciones utilizadas para una mejor comparación del efecto del medio y el contenido de níquel en los potenciales y densidades de corriente de corrosión, como así también, que a potenciales a partir de $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ en ambas condiciones las muestras tienden a la misma densidad de corriente límite.

3.4.2. Comportamiento catódico

En las curvas de polarización catódicas obtenidas luego de 24 horas de exposición a circuito abierto en la solución con tiosulfato, se observó una zona controlada por transferencia de carga hasta diferencias de potenciales de $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ respecto del E_{corr} . En esta zona se obtuvieron pendientes de Tafel de $-113,2$, $-103,7$, $-117,3$, $-123,3$ y $120,3 \text{ mV/década}$ para 0, 0,5, 1, 3 y 5 % p/p

Ni. A potenciales más activos, se alcanzó una densidad de corriente catódica límite entre 10 y 30 mA/cm², dando lugar a una región que se extendió hasta -1500 mV_{ECS} en donde el proceso electroquímico estuvo determinado principalmente por la difusión de las especies hacia la superficie de la probeta. El aumento de níquel en los aceros dio lugar a potenciales de corrosión más nobles y, principalmente en la zona controlada por transferencia de electrones, la presencia de dicho elemento promovió la reacción catódica en presencia de tiosulfato en la solución luego de 24 horas de exposición a OCP, como se observa en las curvas de la Figura 3.20. Este efecto fue menos acentuado durante la polarización potenciodinámica en la solución NACE TM 0177 base luego de una hora de exposición a OCP. En la Figura 3.21 se encuentran las curvas realizadas bajo esta condición experimental, para las que también se distinguieron dos zonas como las descritas en presencia de tiosulfato. Adicionalmente, en ausencia de iones de tiosulfato en la solución se distinguió una tercera región controlada principalmente por transferencia de carga, la cual se apartó gradualmente del comportamiento controlado por difusión a medida que el potencial disminuía por debajo de -1400 mV_{ECS}.

Una comparación entre las curvas de polarización catódicas obtenidas en la solución NACE TM0177 A base y en presencia de tiosulfato para los aceros con 0%, 0,5% y 5% p/p Ni, se encuentra en el gráfico de la Figura 3.22. Allí se observa que un aumento del contenido de níquel en el material se reflejó en un incremento de la densidad de corriente medida en la primera zona, el cual fue más relevante en presencia de tiosulfato, y en una mayor extensión del rango de potenciales para los cuales la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante.

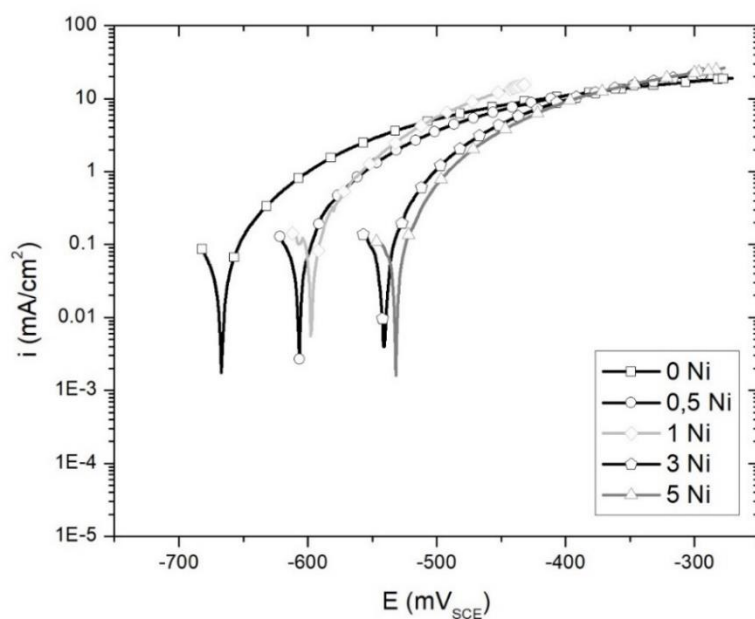


Figura 3.17. Curvas de polarización anódica potenciodinámica obtenidas luego de 24 horas de exposición a circuito abierto a la solución desaireada NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

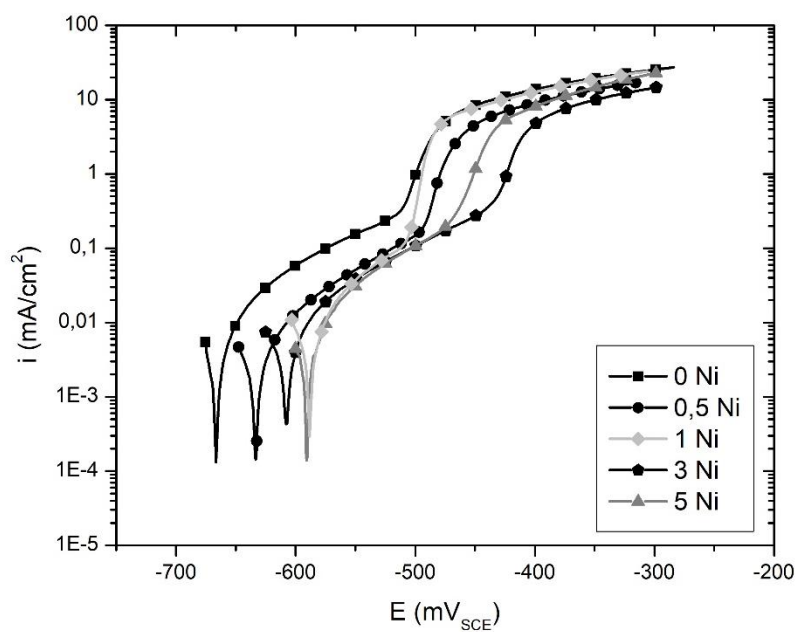


Figura 3.18. Curvas de polarización anódica potenciodinámicas obtenidas luego de 24 horas de exposición a circuito abierto a la solución NACE TM 0177 A base desaireada.

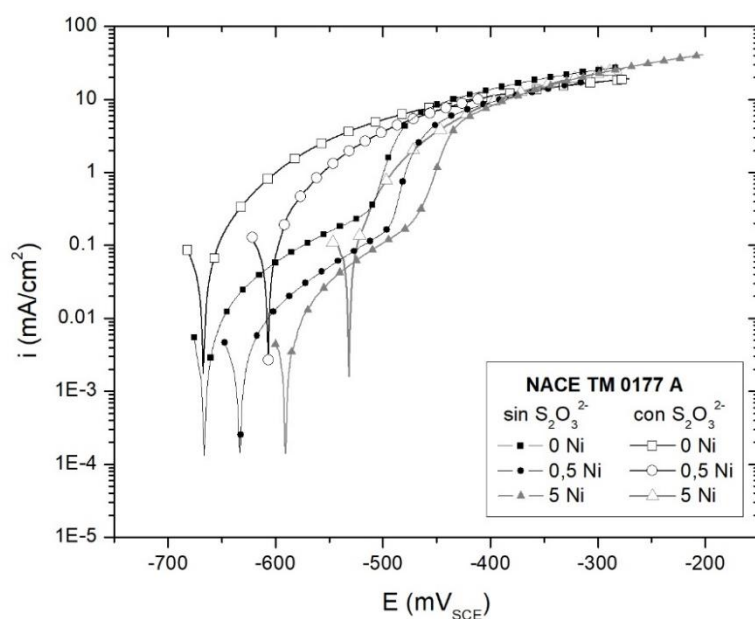


Figura 3.19. Comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas anódicas obtenidas para 0 %, 0,5 % y 5 % p/p Ni luego de 24 horas de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A base (símbolos llenos) y sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ (símbolos vacíos).

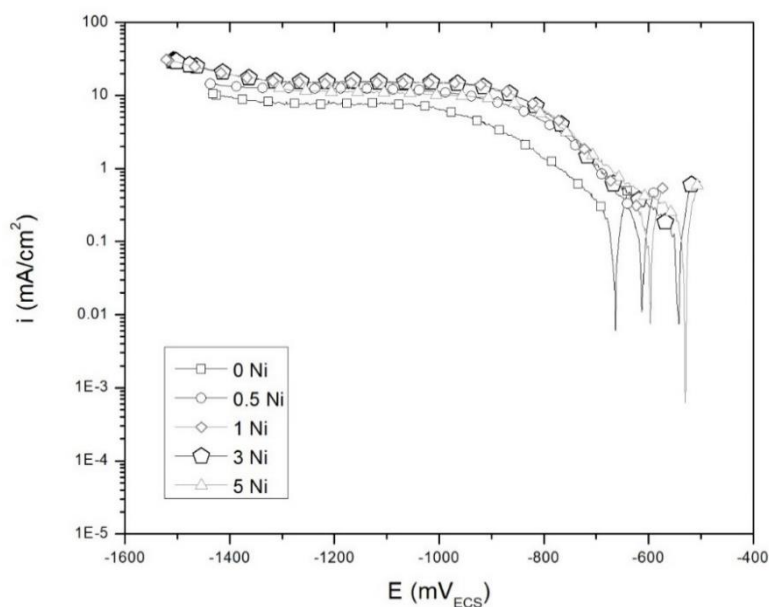


Figura 3.20. Curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas luego de 24 horas de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$.

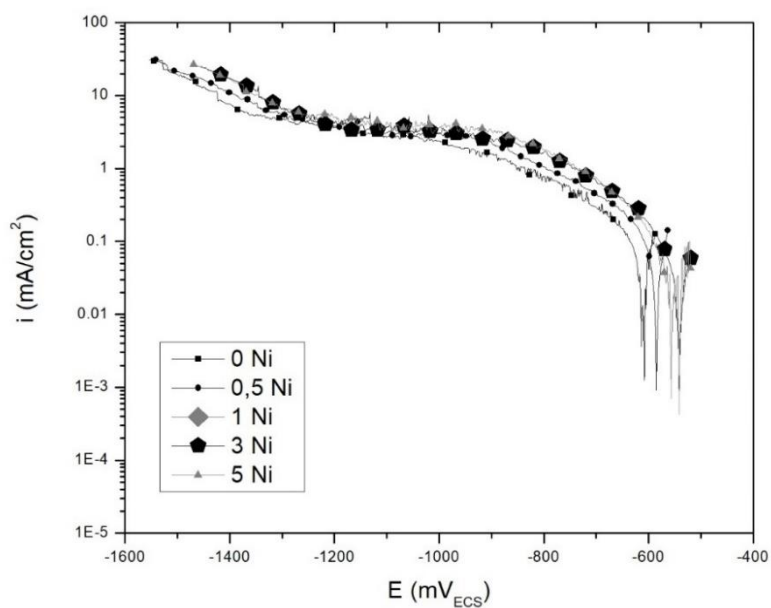


Figura 3.21. Curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas luego de una hora de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A base.

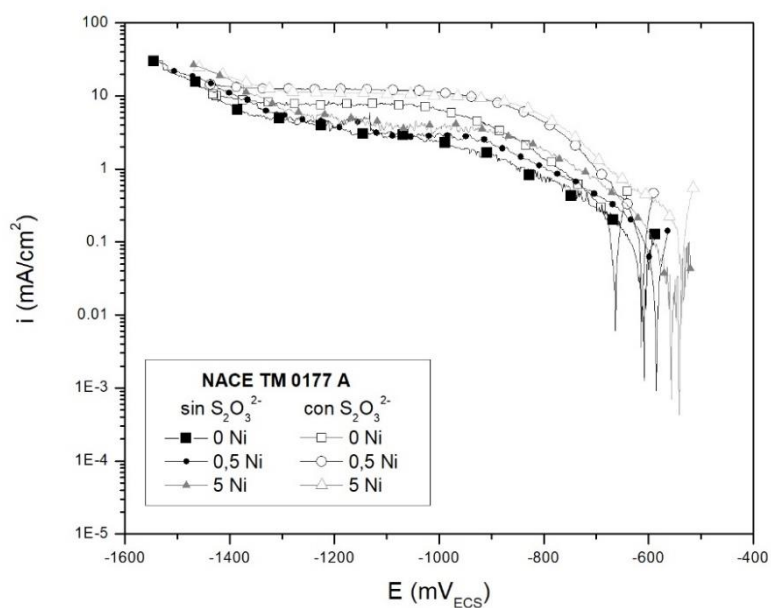


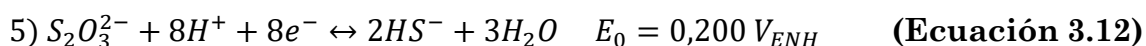
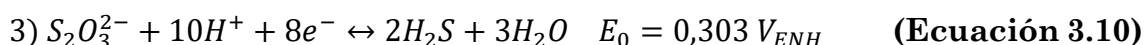
Figura 3.22. Comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas catódicas obtenidas para 0 %, 0,5 % y 5 % p/p Ni luego de una hora de exposición a circuito abierto en la solución NACE TM 0177 A base (símbolos llenos) y al cabo de 24 horas de inmersión en la solución sustituida con 10⁻³ M S₂O₃²⁻ (símbolos vacíos).

3.5. Discusión

3.5.1. Evolución temporal del OCP y formación de capa de sulfuros

Los potenciales de circuito abierto medidos luego de 72 horas en la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ se ubicaron en el diagrama de Pourbaix de la Figura 3.23, el cual fue construido de acuerdo a las reacciones reportadas en la bibliografía y detalladas a continuación, considerando concentraciones de 10^{-3} M para todas las especies disueltas, $HS_2O_3^-$, $S_2O_3^{2-}$ y H_2S , a una temperatura de 298 K.²³ A partir de dicho diagrama, se observa que los potenciales medidos se encuentran dentro del campo de estabilidad del H_2S y por debajo de la región donde la evolución de hidrógeno es la reacción catódica espontánea, validando el método de reemplazo del burbujeo de H_2S por la adición de sales de tiosulfato propuesto por Tsujikawa para las aleaciones utilizadas en este trabajo.³ Cabe mencionar que este autor reporta resultados para aceros de baja aleación con 1% p/p Ni como máximo y en la bibliografía, Kappes y colaboradores utilizan dicho método para investigar el comportamiento electroquímico de un acero al carbono API X65.^{3,4}

En la Figura 3.23, las reacciones de las líneas de equilibrio corresponden a:²³



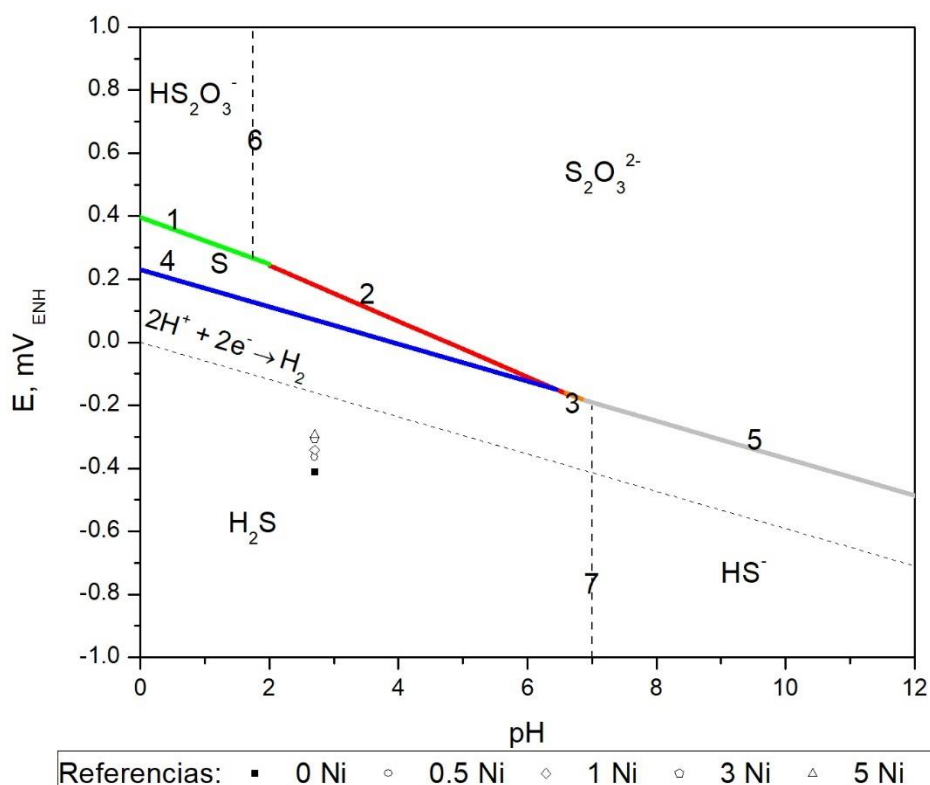


Figura 3.23. Diagrama de Pourbaix del sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ calculado para condiciones estándar de presión (1 atm) y temperatura (298 K) considerando una concentración de 10^{-3} M para todas las especies disueltas, HS_2O_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y H_2S , de acuerdo a las reacciones 1 – 7. Los símbolos representan los valores de OCP obtenidos luego de 72 horas de exposición en la solución NACE TM 0177 A sustituida con 10^{-3} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Notar que los mismos se reportan en la escala del electrodo normal de hidrógeno.

El potencial a circuito abierto aumentó linealmente con el contenido de níquel hasta 3% p/p y adicionalmente, varió con el tiempo de exposición como así también, con la presencia de tiosulfato en la solución NACE TM 0177 A base. Independientemente del contenido de níquel y luego de 72 horas de exposición a la solución base, el OCP disminuyó mientras que en la solución sustituida con tiosulfato se notó un incremento significativo del mismo como se observa en el gráfico de la Figura 3.24. Esta variación en el OCP se encuentra de acuerdo con lo reportado por Staehle para aleaciones comerciales con contenidos de níquel creciente en MgCl_2 en ebullición a 154°C y a su vez, puede racionalizarse a partir de los cambios en la cinética de las reacciones de oxidación y/o de reducción.²⁴ En particular, la reducción en la cinética de la reacción anódica y/o el incremento de la velocidad de las reacciones de reducción dan lugar a valores de OCP mayores.²⁴ De acuerdo a Staehle *et al.*,

la cinética de la rama anódica puede disminuir por la presencia de una especie más noble en la superficie metálica y/o porque sobre ella se forma una capa insoluble de productos de corrosión que disminuye la cantidad de sitios disponibles para que ocurra la reacción anódica.²⁴ Según el tipo de proceso electroquímico predominante, el aumento de la cinética de la reacción catódica controlada por transferencia de carga puede relacionarse con el incremento de las especies de azufre reducibles y de los sitios de reacción disponibles como así también, con una disminución de la energía de activación necesaria para que ocurra la reacción.²⁴ Mientras que si la rama catódica se encuentra controlada por difusión, la misma se verá incrementada por un mayor nivel de agitación en la solución y un aumento en la concentración de las especies difusibles presentes y/o de sus coeficientes de difusión.²⁴

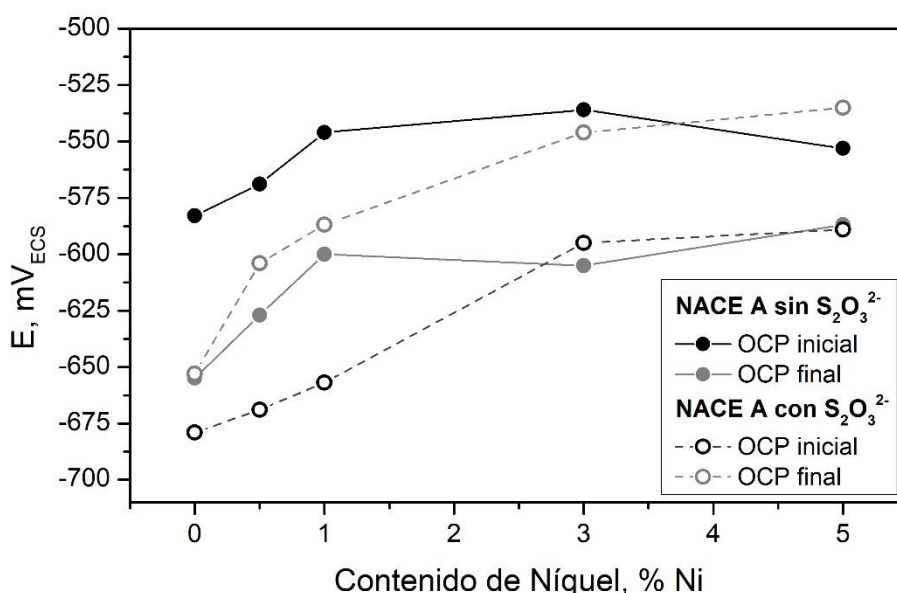


Figura 3.24. Potenciales de circuito abierto medidos al sumergir las probetas (símbolos de color negro) y luego de 72 horas (símbolos de color gris) en la solución NACE TM 0177 A base (símbolos llenos) y la sustituida con tiosulfato (símbolos vacíos). Las líneas se agregaron para facilitar la visualización.

Por lo tanto, a partir del aumento lineal del OCP con el %Ni y las curvas de polarización anódicas de las Figuras 3.17 y 3.18 es posible afirmar que un aumento del contenido de dicho aleante en el acero disminuye la cinética de la reacción de la rama anódica en las dos soluciones utilizadas en este trabajo. Sin embargo, para una dada concentración de níquel, el potencial inicial del ensayo de evolución temporal de OCP en presencia de tiosulfato es menor que

el medido en la solución NACE TM 0177 A base, debido a que la velocidad de la reacción anódica es mayor en la solución sustituida como se observa en la comparación entre curvas de la Figura 3.19. No obstante, luego de alcanzar un máximo en las primeras 5 a 20 horas de exposición y al cabo de 72 horas el potencial a circuito abierto aumenta significativamente en presencia de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, posiblemente porque la formación de la capa de producto de corrosión en la superficie metálica podría protegerla frente a la reacción de disolución del metal. Adicionalmente, en las mediciones de OCP de la Figura 3.6 se registran escalones donde el potencial disminuye abruptamente en 10 mV, indicando posibles eventos de rotura a nivel local de la capa que favorecen el incremento de la reacción anódica allí y por lo tanto, la consecuente reducción del OCP. La disminución del potencial luego de 72 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A base podría deberse a un aumento en la cinética de las reacciones de oxidación dado que al pH del medio (2,7) y a los potenciales medidos, según el diagrama de Pourbaix de la Figura 3.2, la especie termodinámicamente estable es Fe^{2+} . Aunque en la superficie del acero podría aumentar el pH localmente debido al mayor nivel de corrosión experimentada, al cabo de 72 horas de inmersión, no se observaron capas de productos de corrosión firmemente adheridas a la superficie metálica como en el caso de los aceros expuestos a la solución sustituida con tiosulfato.

Respecto a la apariencia de la superficie obtenida una vez removida la capa de productos de corrosión formada luego de la exposición durante 72 horas en la solución NACE TM 0177 A con $10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, se observa que las mismas poseen una rugosidad compatible con fenómenos de corrosión uniforme que disminuye a medida que aumenta el contenido de níquel en la aleación dado que pueden apreciarse las marcas del desbaste con papel SiC, mientras que el acero al carbono de composición base presenta una superficie de aspecto irregular característica de un proceso de corrosión generalizada. Adicionalmente, en los aceros con 3 y 5% p/p Ni se aprecian indicaciones características de un proceso correspondiente a corrosión localizada. En principio esto no podría explicarse en términos de la velocidad de corrosión calculada por la ley de Faraday debido a que independientemente del contenido de níquel las densidades de corriente de corrosión obtenidas por el método de Tafel son similares y se encuentran entre $0,04 \text{ mA/cm}^2$ y $0,06 \text{ mA/cm}^2$. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el potencial de corrosión presenta un aumento a lo largo del ensayo de medición de OCP y que luego de la estabilizarse en un valor máximo al cabo de la Etapa I, la corrosión localizada podría haber tenido lugar durante los eventos de ruptura de la capa de sulfuros durante su proceso de formación como se observa en los aceros con mayor contenido de níquel en la Figura 3.6.

En la bibliografía se encuentra que la presencia de níquel en los aceros de baja aleación expuestos a soluciones con H_2S favorece la formación de cavidades superficiales denominadas “trincheras”.²⁵⁻²⁷ Las trincheras fueron reportadas inicialmente por Dunlop luego de ensayos de flexión en tres puntos de aceros de baja aleación con 3,5% p/p Ni expuestos a una solución saturada de H_2S y acidificada con HAc.²⁷ Las mismas se caracterizan por tener una relación de aspecto diámetro/profundidad alta, normalmente mayor a 10, pero son lo suficientemente anchas para no ser consideradas fisuras.^{27,28} En las superficies analizadas en este trabajo luego de 72 horas de exposición a OCP y luego de los ensayos de polarización electroquímica no se detectaron trincheras en estas aleaciones. Sin embargo, su formación se encuentra vinculada a la presencia de tensiones de tracción actuantes sobre los componentes como se verá en el Capítulo 5 en el que se reportan los resultados de los ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta para estos aceros.

Independientemente del contenido de níquel de la aleación, la capa de productos de corrosión analizada por DRX con incidencia rasante indica la presencia de cementita resultante de la corrosión preferencial de la ferrita, como así también de dos fases de sulfuros de hierro: FeS cúbico y pirrotita, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, un compuesto insoluble.⁸ Estos sulfuros también fueron reportados por Shoesmith para hierro a pH = 5 luego de 24 horas a 21°C.⁷ Si bien se ha reportado la presencia de mackinawita ($\text{FeS}_{(1-x)}$) a partir de XRD de aceros al carbono expuestos a las mismas condiciones que las de este trabajo, Smith sugiere que una capa no necesariamente protectora de este sulfuro se forma preferencialmente en un rango de pH entre 6,5 y 8,8, mientras que fuera del mismo, es factible la formación de capas protectoras compuestas de pirrotita y pirita.^{4,5} Por otro lado, en soluciones acuosas de H_2S se reportó que previo a la detección de una multicapa protectora sobre el acero compuesta de mackinawita $\rightarrow$ pirrotita $\rightarrow$ pirita ocurre el oscurecimiento de la superficie metálica debido a la etapa inicial de formación de mackinawita y, adicionalmente, si en la solución hay presentes iones cloruros la formación de pirrotita y pirita se ve impedida aún al cabo de 20 semanas de exposición al medio.¹⁰ Cabe destacar que la mackinawita es un sulfuro metaestable y su exposición al aire durante el experimento de DRX podría haber permitido su oxidación o descomposición impidiendo su identificación.⁷ La existencia del FeS cúbico se ha reportado sólo a partir de productos de corrosión y el mismo se caracteriza por ser un producto intermedio entre la conversión de mackinawita a pirrotita, por lo cual no se descarta que a lo largo de las 72 horas pudo ocurrir la formación de mackinawita que sufrió conversión a los otros sulfuros, como así tampoco se excluye la posible presencia de FeS amorfo en las capas analizadas en este trabajo.^{5,7}

La presencia de estos sulfuros cuyo potencial es más noble que el del hierro, favorece la formación de celdas galvánicas con el sustrato ya que al poseer propiedades de conducción electrónica permiten la ocurrencia de las reacciones catódicas en su superficie.^{5,8,10} Asimismo, la cementita también se caracteriza por ser un buen conductor de electrones, por lo que la reacción catódica también puede tener lugar en dicha fase.⁶ Crolet sugiere que dicho acoplamiento galvánico trae aparejada la separación de las reacciones de producción de Fe^{2+} por la oxidación del hierro, y de generación de HS^- por la reducción del H_2S a H_{ad} , el cual a su vez, sería el encargado de generar acidificación localizada entre la ferrita y la cementita originando corrosión localizada en la superficie debido al aumento de la disolución del hierro a pH bajo.⁶

3.5.1.1. Efecto del níquel en la capa de sulfuros

Al aumentar el contenido de níquel en el acero, se identificó la presencia de un sulfuro de níquel, Ni_3S_2 , de estructura cristalina romboédrica (JCPDS/ICDD 01-085-1802) con un arreglo bipiramidal donde los tres átomos de níquel se encuentran formando una base triangular y los S en los vértices de cada pirámide.²⁹ De acuerdo a la bibliografía, el Ni_3S_2 es un mineral que se encuentra en la corteza terrestre como *heazlewoodite* que consiste en una fase intermetálica estable a temperatura ambiente con un contenido de 27% p/p de azufre, como se observa en el diagrama de fases de la Figura 3.25.³⁰ En la bibliografía se reporta que este compuesto ha sido obtenido mediante la síntesis en estado sólido de níquel, previamente reducido mediante el pasaje de H_2 a 873 K, y azufre a 1033 K en una cápsula de vidrio, mientras que por solución acuosa se han obtenido estructuras cristalinas de este compuesto a partir de cloruro de níquel y 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en un rango de pH entre 3 y 6.^{31,32} Adicionalmente, en electrodos de hierro metálico sumergidos en soluciones acuosas alcalinas con Ni^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 y CO_2 , mediante DRX se han identificado depósitos de Ni_3S_2 formados a partir de la reducción del tiosulfato e inclusive, se ha sugerido que dicho sulfuro podría promover la pasivación del hierro en dichas condiciones.³³ Otros autores reportan su presencia en cultivos de bacterias sulfatoreductoras luego de 336 horas de exposición a 60°C.³⁴ Por otro lado, en aleaciones base níquel como Inconel 600 expuestas a soluciones con 10^{-4} M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y cloruros entre 10^{-1} M y 10^{-4} M, se ha reportado la formación de Ni_3S_2 en el interior de picaduras y el consecuente crecimiento de las mismas debido a la acidificación por presencia de H_2S .³⁵

Mediante mediciones del aumento lineal de la resistividad eléctrica con la temperatura del disulfuro de níquel, Ni_3S_2 , se ha verificado que el mismo posee comportamiento metálico y una resistividad a 298 K de $1,8 \cdot 10^{-5}$

Ω .cm.^{29,32} Estas características podrían deberse a la deslocalización de los electrones de los orbitales “d” de los tres átomos de Ni en las bases bipiramidales que por un lado, aumenta el carácter metálico de las uniones en la estructura cristalina y que por el otro, permite alcanzar la electroneutralidad en la misma a pesar de la deficiencia de azufre que presenta el compuesto.^{29,32} Asimismo, se ha reportado que en reactores fabricados de aleaciones base níquel como Hastelloy C, el Ni_3S_2 formado en las paredes del mismo actúa como catalizador de la producción de hidrógeno a partir de soluciones acuosas que contienen H_2S .³⁶ Debido a que SSC se considera principalmente un caso de fragilización por hidrógeno, esta característica del Ni_3S_2 será considerada en los próximos capítulos, debido a que podría inhibir la absorción de hidrógeno en los aceros con níquel.³⁷

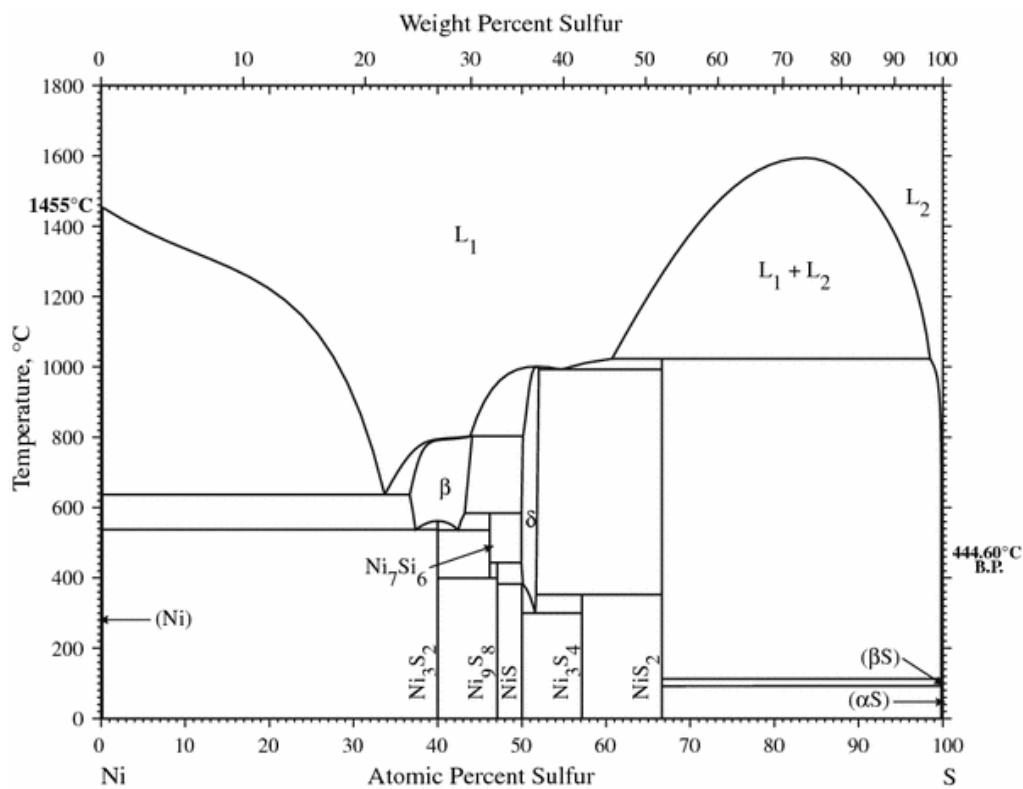
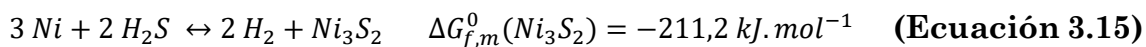


Figura 3.25. Diagrama de fases para Ni-S.³⁰

Una vía de formación posible de Ni_3S_2 es a través de la reacción de la Ecuación 3.15, la cual es espontánea a temperatura ambiente:³⁸



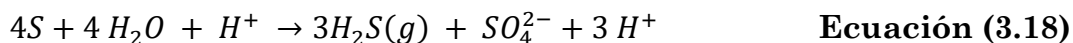
En las aleaciones de este trabajo, la formación de la capa de Ni_3S_2 podría deberse a que los potenciales medidos luego de 72 horas de exposición a la solución con tiosulfato se encuentran dentro del dominio de estabilidad de una monocapa de azufre adsorbido en la superficie metálica debido a la reducción del $S_2O_3^{2-}$, de acuerdo a los diagramas de equilibrio potencial-pH de la Figura 3.26 calculados a 25°C para el Fe y el Ni por Marcus y Protopopoff.³⁹ A los potenciales medidos, como se observa en las Figuras 3.23 y 3.26 es termodinámicamente posible la reducción del S adsorbido a H_2S (ac.), el cual a su vez, puede reaccionar con el Fe y/o el Ni para formar sulfuros de hierro con distinta estequiometría y/o Ni_3S_2 , respectivamente. A medida que el potencial se torna más activo, el S de la monocapa es reemplazado por H_2O_{ads} por lo que disminuye la estabilidad de los sulfuros metálicos que pueden formarse en la superficie metálica, lo cual podría explicar la baja adherencia y consistencia de la capa formada en el acero sin níquel para el que se registró el menor potencial luego de 72 horas.³⁹ A partir del diagrama de la derecha de la Figura 3.26 se observa que la monocapa de S_{ads} es estable en un rango mayor de potenciales e inclusive en presencia de níquel metálico a pH ácido y a coberturas aproximadamente del 99% de la superficie, reflejándose a nivel experimental y de acuerdo con otros autores en el retardo de la formación de la capa pasivante de aceros inoxidables austeníticos en medios acuosos con $S_2O_3^{2-}$.³⁹

Como se mencionó en el capítulo anterior, la utilización de tiosulfato como reemplazo del burbujeo de H_2S se debe a que dicha especie es metaestable y a valores de pH menores a 6, puede oxidarse a bisulfito y reducirse a S a la vez mediante la reacción de desproporción descrita en la Ecuación 3.16.^{3,40}

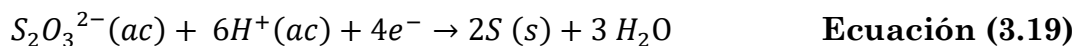


El camino de la reacción por el cual el azufre producido es reducido a H_2S en la superficie del electrodo de acero aún se encuentra en discusión, pero algunos autores proponen vías mediante la reducción del S (Ecuación 3.17) y

otros, a partir de la desproporción de dicha especie (Ecuación 3.18).^{3,41} En este último caso, para que el azufre y el agua reaccionen se requieren temperaturas altas, a menos que haya presentes especies catalizadoras de la reacción en el sistema.⁴¹



Sin embargo, mediante el balance de las reacciones anódicas y catódicas mediante el cálculo de la velocidad de corrosión de un acero API X65 obtenido por ensayos de pérdida de peso a OCP en solución NACE A sustituida con 10^{-1} a 10^{-4} M $S_2O_3^{2-}$, asumiendo disolución faradaica del hierro, y midiendo la producción de azufre luego de neutralizar el H_2S producido en una trampa de NaOH al final del ensayo, Kappes determinó experimentalmente que la reacción catódica predominante es la reducción del tiosulfato a H_2S sobre la evolución de hidrógeno.⁴ Este autor consideró la siguiente vía de reacción para la producción de H_2S a partir del $S_2O_3^{2-}$:⁴



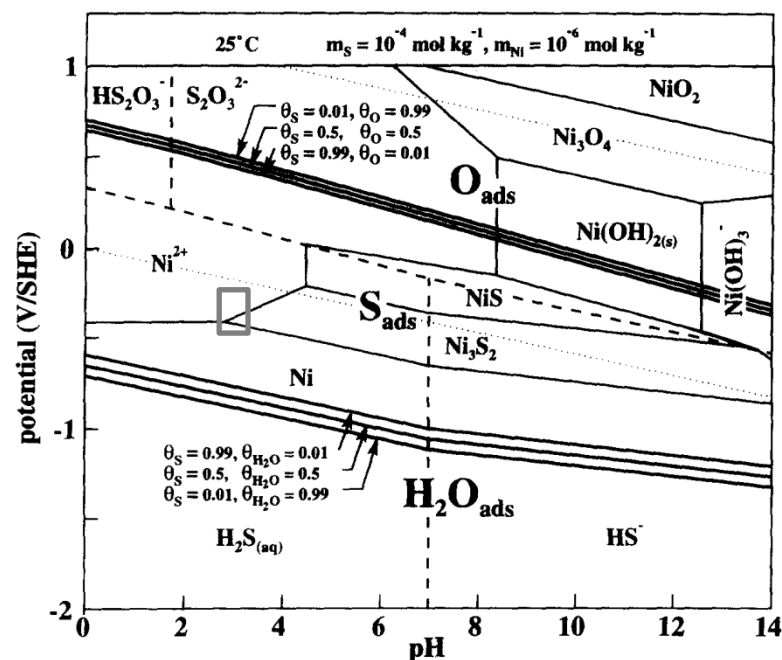
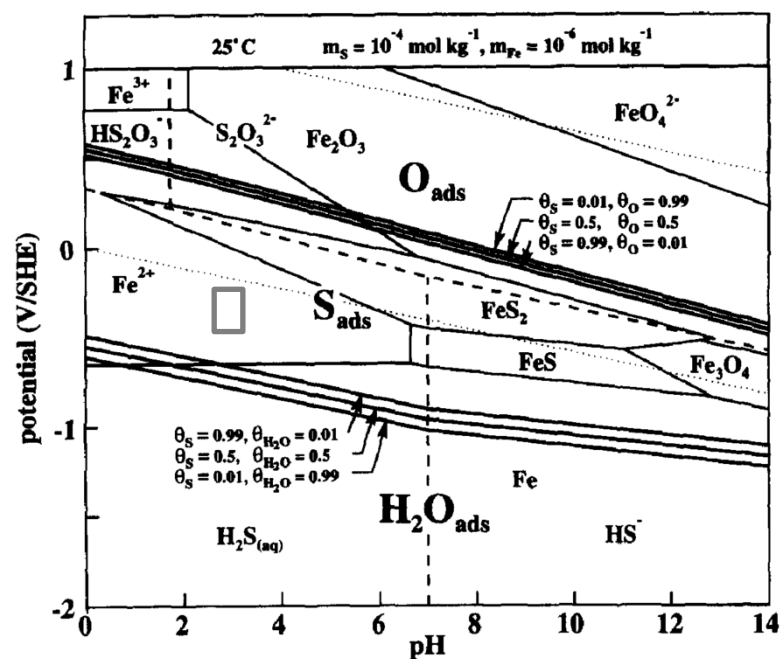


Figura 3.26. Diagramas de equilibrio de Potencial – pH para hierro (izquierda) y níquel (derecha) en soluciones con tiosulfato, calculados por Marcus y Protopopoff para una concentración de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de $0,5 \times 10^{-4}$ M a 25°C y la mínima concentración necesaria para que haya corrosión del metal (10^{-6} M) y superpuestos con el diagrama de Pourbaix del metal correspondiente, donde se observa la región de estabilidad termodinámica de una capa bidimensional de azufre adsorbido (S_{ads}) para distintos niveles de cobertura (θ_s) de la superficie metálica, en relación con otras especies adsorbidas como el H_2O a bajos potenciales y O_2 a potenciales mayores.³⁹ El rango de pH y potenciales medidos en los aceros luego de 72 horas en este trabajo se recuadraron en gris.

Referencias: (—) líneas de equilibrio E-pH para el sistema Me-S, (.....) reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno, (—) sistema S_{ads} -Me- O_{ads} , (---) sistema S_{ads} -Me- $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$, para distintos niveles de cobertura, θ_s , de las especies adsorbidas en la superficie metálica. Me = Fe, Ni

3.5.2. Comportamiento anódico y catódico

Mientras que a potenciales muy nobles o activos no se observan diferencias en el comportamiento electroquímico debido a la presencia del níquel en la aleación o del tiosulfato en la solución, los principales efectos de estos se encuentran a potenciales cercanos al de corrosión, como así también a +300 mV_{ECS} vs. E_{corr} y -500 mV_{ECS} vs. E_{corr}. Adicionalmente, mediante las curvas de polarización es posible verificar que los corrimientos del OCP hacia valores más nobles medidos luego de 72 horas se deben a un retardo en la cinética anódica y al incremento de las densidades de corriente catódicas con el contenido del níquel. Este comportamiento observado se encuentra de acuerdo con lo reportado por otros autores para aceros 1Cr-0,5Mo con composición variable de níquel en soluciones con 5% p/p NaCl saturadas con H₂S a 1 atm y temperatura ambiente.²⁵

En presencia de tiosulfato en el medio, la disminución de la cinética anódica con el aumento de níquel en la aleación y la presencia de una zona controlada principalmente por difusión podría deberse a que además de formarse los sulfuros de hierro pseudo-protectores identificados por DRX, la presencia de sulfuro de níquel en la capa, Ni₃S₂, podría contribuir a la disminución de la oxidación del hierro.⁷ En el caso del acero sin níquel, la presencia de una capa de sulfuros de hierro como la mackinawita y la pirrotita, podrían facilitar la difusión de las especies agresivas desde la solución y a su vez, favorecer la oxidación del hierro debido a que dichos sulfuros constituyen capas porosas y poseen alta densidad de defectos debido a que son compuestos no estequiométricos, como en el caso de la pirrotita que presenta una deficiencia de hierro.^{4,7,42} Mientras que la adición de níquel en la aleación, podría estabilizar la monocapa de azufre adsorbido y favorecer la formación de sulfuros en la superficie metálica.³⁹ Por otro lado, en la solución base se midieron densidades de corrientes de corrosión de un orden de magnitud menor a las medidas en presencia de tiosulfato, por lo que la adición del mismo a la solución, a pesar de formar una capa pseudo-protectora luego de 24 horas de exposición a la solución NACE TM 0177 A sustituida, aumenta considerablemente el nivel de oxidación del hierro.

Debido a las pendientes de Tafel entre 110 y 120 mV/década obtenidas para la rama catódica a potenciales cercanos al de corrosión, se propone que la reacción que tiene lugar es la de evolución de hidrógeno (REH). Adicionalmente, en presencia de tiosulfato, a pesar del retardo anódico registrado, se observó un leve incremento de la cinética de esta reacción con el contenido de níquel de los aceros, lo cual podría deberse a que dicho elemento aleante promueve la recombinación del hidrógeno adsorbido en la

superficie metálica y que el Ni_3S_2 y los sulfuros de hierro presentes en la capa formada luego de 24 horas de exposición, se comportan como catalizadores de dicha reacción en presencia de H_2S .^{2,4,8,25,36} El efecto del níquel como promotor de la REH independientemente del de la capa de sulfuros puede observarse en la Figura 3.21 donde se distingue el aumento de la cinética catódica con el contenido de níquel luego de una hora de exposición a OCP en la solución NACE TM0 177 A base.

A potenciales aún más activos, se observó que en la solución base y en la sustituida con tiosulfato e independientemente del contenido de níquel, todos los aceros alcanzaban la misma densidad de corriente límite, posiblemente debido a la reducción del ácido acético como sugiere Kappes, luego de realizar ensayos de polarización de electrodos de disco rotatorio de acero al carbono en las mismas soluciones de este trabajo.⁴ A potenciales menores a $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ se verifica un aumento de la densidad de corriente catódica, el cual puede asociarse a la reacción de reducción del agua a hidrógeno.⁴

3.6. Conclusiones

A partir de los ensayos de medición de potencial a circuito abierto luego de 72 horas y de polarización potenciodinámica a potenciales catódicos y anódicos, en solución NACE A TM 0177 base y sustituida con $10^{-3} \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, para aceros al carbono templados y revenidos con un contenido variable de níquel entre 0 y 5% p/p se determinó que:

1. Independientemente del medio, un mayor nivel de níquel en las aleaciones dio lugar a un aumento progresivo del potencial a circuito abierto. Luego de 72 horas, los potenciales medidos en la solución sustituida se encontraron dentro del campo de estabilidad de H_2S del diagrama de Pourbaix del sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente, como así también por debajo de la reacción de evolución de hidrógeno, lo que validaría el reemplazo del burbujeo del H_2S por las adiciones de tiosulfato propuesto por Tsujikawa.
2. En los ensayos de evolución temporal del OCP, se verificaron dos etapas, la primera de estabilización de un valor máximo de potencial cuya duración dependió del contenido de níquel en la aleación. En la solución sustituida, el OCP se mantuvo alrededor de estos valores

máximos durante la segunda etapa mientras que en la solución base, disminuyó al final de la segunda etapa.

3. Luego de 72 horas de exposición en la solución base, los potenciales disminuyeron mientras que en la solución simulada con tiosulfato, aumentaron debido a que al cabo de 24 horas se verificó la formación de una capa de color negro que recubrió el área expuesta, cuya adherencia a la superficie metálica aumentó significativamente con el contenido de níquel. Se verificó que el aumento del OCP en presencia de la capa de producto de corrosión se debe a un retardo en la cinética anódica y una promoción de la cinética de la rama catódica con el aumento del contenido de níquel en las aleaciones. Otros autores reportan este mismo comportamiento en soluciones 5% p/p NaCl saturadas con H_2S . En ausencia de dicha capa y en la solución base, se observó un leve incremento de la cinética catódica a mayor contenido de níquel en la aleación, por lo que la presencia de este elemento podría promover la reacción de reducción de hidrógeno.
4. Independientemente del contenido de níquel, se identificaron FeS cúbico y pirrotita, $Fe_{(1-x)}S$ en dicha capa, mientras que en la aleación con mayor níquel también se verificó la presencia de Ni_3S_2 . El nivel de adherencia y cobertura de la superficie aumentó con el contenido de níquel en la aleación. Al igual que los sulfuros de hierro no estequiométricos, el Ni_3S_2 posee propiedades conductoras y cataliza la REH. El estudio de la estructura de esta multicapa se propone como trabajo a futuro.
5. Luego de la limpieza con la solución de HCl inhibido, la superficie metálica cubierta por la capa mostró signos de corrosión uniforme cuya intensidad disminuyó con el contenido de níquel. Los aceros con 3 y 5% p/p Ni también revelaron indicaciones de corrosión localizada, por lo que se considera que la capa formada podría tener cierto carácter protector de la superficie metálica y este, podría estar influenciado por el contenido de níquel en la aleación. Sin embargo, dado que el potencial de los sulfuros es más noble que el del hierro por lo que podrían formar celdas de corrosión galvánica y promover la corrosión localizada del acero. Esto no se pudo explicar en términos de la densidad de corriente de corrosión obtenida por el método de Tafel en las curvas de polarización, por lo que se considera que podría estar relacionado a los eventos de rotura de la capa, los cuales podrían haber ocurrido luego de alcanzar el valor máximo de OCP en las muestras con más de 1% p/p Ni.

3.7. Referencias

1. Foroulis, Z. A. Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution. *Mater. Corros.* 31, 463–470 (1980).
2. Smialowski, M. Hydrogen in steel: effect of hydrogen on iron and steel during production, fabrication and use.
3. Tsujikawa, S. et al. Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. *Corrosion* 49, 409–419 (1993).
4. Kappes, M., Frankel, G. S., Sridhar, N. & Carranza, R. M. Corrosion behavior of carbon steel in acidified, thiosulfate-containing brines. *Corrosion* 68, 872–884 (2012).
5. Smith, J. S. & Miller, J. D. A. Nature of Sulphides and their Corrosive Effect on Ferrous Metals: A Review. *Br. Corros. J.* 10, 136–143 (1975).
6. Crolet, J. L., Thevenot, N. & Nesic, S. Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers. in *Corrosion 1996 Paper 4* (1996).
7. Shoesmith, D. W., Taylor, P., Bailey, M. G. & Owen, D. G. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. *J. Electrochem. Soc.* 127, 1007–1015 (1980).
8. Kvarekvål, J. & Moloney, J. Sour corrosion. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission* (Elsevier Ltd, 2017). doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00006-1
9. Rickard, D. Metastable Sedimentary Iron Sulfides. in *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks* (ed. Rickard, D.) 65, 195–231 (2012).
10. King, R. A., Miller, J. D. A. & Smith, J. S. Corrosion of mild steel by iron sulphides. *Br. Corros. J.* 8, 137–141 (1973).
11. Mara, D. D. & Williams, D. J. A. Polarisation of pure iron in the presence of iron sulphide minerals. *Br. Corros. J.* 7, 94–95 (1972).
12. King, R. A. 11 – Sulfide stress cracking. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies* (Elsevier Ltd, 2017). doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00011-5
13. Parodi, S., Kappes, M., Otegui, J. L., Carranza, R. & Aguirre, A. Obtaining low alloy steels with different Ni contents and similar microstructures and mechanical properties. *Matéria* 23, (2017).
14. ISO. ISO 15156-2: Petroleum and natural gas industries — Materials

- for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. 2009, (2009).
15. Andrews, K. W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *J. Iron Steel Inst.* 203, 721–727 (1965).
 16. Peet, M. J. Bainitic steels and alloys for power plants. in *Structural Alloys for Power Plants; Operational Challenges and High-Temperature Materials* (eds. Shirzadi, A. & Jackson, S.) 153–187 (Woodhead Publishing, 2014). doi:10.1533/9780857097552.2.153
 17. Krog, K. & Qvale, A. H. Low alloy steels for large bore subsea connectors. *Robuste materialvalg i oljeindustrien* 1–15 (2012).
 18. ASTM. ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. *Annual Book of ASTM Standards* 94, 1–13 (1994).
 19. NACE International. TM 01-77 (2016) Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S. (2016).
 20. Kappes, M. A., Frankel, G. S., Sridhar, N. & Carranza, R. M. Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines. *J. Electrochem. Soc.* 159, C195–C204 (2012).
 21. Kappes, M. et al. Hydrogen permeation and corrosion fatigue crack growth rates of X65 pipeline steel exposed to acid brines containing thiosulfate or hydrogen sulfide. *Corrosion* 68, 1015–1028 (2012).
 22. ASTM International. ASTM G1-03 Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test. *ASTM* 90, 1–9 (1999).
 23. Hemmingsen, T. The electrochemical reaction of sulphur-oxygen compounds-part I. A review of literature on the electrochemical properties of sulphur/sulphur-oxygen compounds. *Electrochim. Acta* 37, 2775–2784 (1992).
 24. Staehle, R. W. et al. Effect of Alloy composition on SCC of Fe-Cr-Ni Base alloys. *Corrosion* 26, 451–486 (1970).
 25. Yoshino, Y. & Minozaki, Y. Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Nickel Steels. *Corrosion* 42, 222–233 (1986).
 26. Craig, B. D., Brownlee, J. K. & Bruno, T. V. Sulfide stress cracking of nickel steels. *Corrosion* 48, 90–96 (1992).
 27. Dunlop, A. K. Stress Corrosion Cracking of Low Strength, Low Alloy Nickel Steels in Sulfide Environments. *Corrosion* 34, 88–96 (1978).
 28. Yamane, Y. et al. Effect of Ni on Sulfide Stress Corrosion Cracking in Low Alloy Steels. in *Corrosion* 1–12 (1986).

29. Metcalf, P. A., Crooker, B. C., McElfresh, M., Kakol, Z. & Honig, J. M. Low-Temperature Electronic and Magnetic Properties of Single-Crystal Ni₃S₂. *Phys. Rev. B* 50, 2055–2060 (1994).
30. Okamoto, H. Ni-S (Nickel-Sulfur). *J. Phase Equilibria Diffus.* 30, 123–123 (2009).
31. Parise, J. B. Structure of hazelwoodite (Ni₃S₂). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36, 1179–1180 (1980).
32. Jeong, Y. U. & Manthiram, A. Synthesis of Nickel Sulfides in Aqueous Solutions Using Sodium Dithionite. *Inorg. Chem.* 40, 73–77 (2001).
33. D'Aloya, A., Senanayake, G., Ralph, D. & Nikoloski, A. Electrochemical behaviour of Ni₃S₂ and its spontaneous formation on metallic iron in ammoniacal-carbonate solutions. *Hydrometallurgy* 183, 45–50 (2019).
34. Wilkin, R. T. & Rogers, D. A. Nickel sulfide formation at low temperature: Initial precipitates, solubility and transformation products. *Environ. Chem.* 7, 514–523 (2010).
35. Ho, J. T. & Yu, G. P. Pitting Corrosion of Inconel 600 in Chloride and Thiosulfate Solutions at Low Temperature. *Corrosion* 48, 145–153 (1992).
36. Wang, Y. et al. Catalytic activity of Ni₃S₂ and effects of reactor wall in hydrogen production from water with hydrogen sulphide as a reducer under hydrothermal conditions. *Appl. Energy* 104, 306–309 (2013).
37. Asahi, H. & Ueno, M. Effects of Ni Addition on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Tempered Martensite Steels. *ISIJ Int.* 34, 290–294 (1994).
38. Gamsjäger, H., Bugasjski, J., Gajda, T., Lemire, R. J. & Preis, W. *Chemical Thermodynamics of Nickel*. (Elsevier Science, 2005).
39. Marcus, P. & Protopopoff, E. Thermodynamics of Thiosulfate Reduction on Surfaces of Iron, Nickel and Chromium in Water at 25 and 300°C. *Corros. Sci.* 39, 1741–1752 (1997).
40. Kappes, M. A. Evaluation of Thiosulfate as a Substitute for Hydrogen Sulfide in Sour Corrosion Fatigue Studies. (The Ohio State University, 2011).
41. Schmitt, G. Effect of Elemental Sulfur on Corrosion in Sour Gas Systems. *Corros.* 1991 47, 285–308 (1991).
42. Hernández-Espejel, A., Domínguez-Crespo, M. A., Cabrera-Sierra, R., Rodríguez-Meneses, C. & Arce-Estrada, E. M. Investigations of corrosion films formed on API-X52 pipeline steel in acid sour media. *Corros. Sci.* 52, 2258–2267 (2010).

4

Efecto del níquel en la solubilidad, difusividad y el atrapamiento de hidrógeno en aceros al carbono

La resistencia a la fisuración bajo tensión de aceros de baja aleación en presencia de H_2S depende de una compleja interrelación entre su microestructura y su nivel de resistencia mecánica, en función de la actividad de hidrógeno dada por la severidad del medio y del estado de tensiones al que se encuentra sometido el componente debido a cargas aplicadas y/o tensiones residuales originadas durante su manufactura o servicio. En este capítulo se incluye un estudio de las características del atrapamiento de hidrógeno como así también de la solubilidad y transporte de dicho elemento en aceros al carbono templados y revenidos en función del contenido de níquel y la microestructura en ausencia de cargas mecánicas aplicadas. Para ello se utilizó la técnica experimental de permeación de hidrógeno bajo carga gaseosa que permitió analizar el efecto del níquel en el atrapamiento y la cinética de transporte de hidrógeno a 30°C, 50°C y 70°C. Bajo esta modalidad de carga, si bien se obtienen niveles de flujo estacionario de hidrógeno relativamente bajos en comparación con los que se obtienen en soluciones acuosas con H_2S , se cuenta con la ventaja de estudiar las características mencionadas independientemente de la presencia de productos de corrosión en la superficie del material. En función del análisis de la microestructura de los aceros se racionalizaron los resultados obtenidos, en términos del coeficiente de difusión aparente (D_{ap}), la concentración subsuperficial total de hidrógeno ($C_{0,r}$), la energía de atrapamiento (E_b) y la densidad de trampas reversibles (N_r). Adicionalmente, se contrastaron con los disponibles en la literatura para otras microestructuras con una composición química similar.

4.1. Introducción

La propagación de fisuras en aceros de alta resistencia mecánica sometidos a esfuerzos de tracción (y/o tensiones residuales) en medios acuosos con H_2S es aceptada como un caso de fragilización por hidrógeno.¹⁻⁶ Como se mencionó en el Capítulo 2, en medios agrios este elemento (H_{ad}) se genera a partir de las reacciones catódicas (Ecuación 4.1) que tienen lugar en la superficie

metálica como respuesta a la oxidación del hierro (Ecuación 4.2), y el cual puede ser posteriormente absorbido hacia el interior del material. Debe tenerse en cuenta, que si bien bajo condiciones de protección catódica es posible la inhibición de la reacción de oxidación de Fe, la velocidad de reducción de protones aumenta, agravando los efectos nocivos del hidrógeno. En ambos casos, el H₂S se comporta como un veneno para la recombinación química (Ecuación 4.3) o electroquímica (Ecuación 4.4) de hidrógeno adsorbido a su forma molecular H₂ en forma de gas, por lo que se favorece la absorción del mismo (H_{ab}) en el material (Ecuación 4.5).^{1,4,7,8}



La susceptibilidad de un material a sufrir fisuración bajo tensión en presencia de H₂S, y la morfología de daño que este puede presentar una vez que el hidrógeno es absorbido en el interior del mismo, dependen de su resistencia mecánica (tensión de fluencia y dureza), como así también de aspectos metalúrgicos como la microestructura resultante en función del tratamiento térmico y de la composición química del acero, dado que la misma posee un rol fundamental en el atrapamiento y la difusión de dicho elemento.⁹ Por un lado, para una dada severidad del medio con H₂S y resistencia mecánica del acero, diversos autores han comprobado que la martensita revenida es la microestructura que posee mayor resistencia a SSC.^{6,9-12} Esto se verifica para martensitas “adecuadamente” revenidas, es decir, aquellas que poseen una densidad de dislocaciones baja, carburos finos distribuidos homogéneamente y que a su vez, no presentan fases duras y/o perjudiciales.⁷ Por otro lado, la susceptibilidad de los aceros a sufrir fragilización por hidrógeno aumenta con la resistencia mecánica, por lo cual los estándares internacionales limitan

esta propiedad en función de la severidad del medio.¹³ Por lo tanto, optimizar la microestructura en función de la resistencia mecánica es fundamental para mejorar la resistencia a la fisuración por SSC, lo cual es posible de llevar a cabo mediante el correcto ajuste de los tratamientos térmicos de acuerdo a la composición química.

Está aceptado que una mayor concentración de hidrógeno absorbido y disuelto en sitios intersticiales normales (NILS) de la red de Fe y en los que corresponden a trampas es el principal factor que promueve la propagación de las fisuras.¹⁴⁻¹⁶ Por lo tanto, es más factible alcanzar la concentración crítica de dicho elemento en potenciales zonas de fisuración. Las trampas son sitios donde el hidrógeno tiene mayor solubilidad y mayor tiempo de permanencia que en los NILS.¹⁷ En función de esto, para determinar la resistencia a SSC y la cinética del transporte de hidrógeno de un acero, es necesario analizar en qué nivel se encuentran presentes las trampas y evaluar su naturaleza.

Por un lado, es posible reducir el riesgo a sufrir SSC si se incluyen en los aceros elementos aleantes electroquímicamente más nobles que el hierro, para que disminuyan la tasa de absorción de hidrógeno hacia el interior del material.^{18,19} Por otro lado, para un dado nivel de absorción de hidrógeno, la presencia de trampas de alta energía de interacción con el hidrógeno en procesos donde la carga de hidrógeno ocurre por única vez o una distribución de trampas reversibles que disuelven grandes cantidades de este elemento en el material y que producen un retardo en la difusión del mismo en eventos de carga continua, podrían resultar en una estrategia metalúrgica adecuada para disminuir la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en medios con H_2S .^{18,20,21}

En ausencia de cargas aplicadas, la presencia de gradientes de composición en el material puede retardar la difusión del hidrógeno absorbido, como así también la interacción de dicho elemento con otro tipo de trampas como bordes de granos, dislocaciones, segundas fases e inclusiones que aumentan el tiempo de residencia de dicho elemento allí comparado a los NILS.^{18,22} Adicionalmente, en presencia de cargas aplicadas, tensiones residuales o grandes distorsiones provocadas por defectos microestructurales, el hidrógeno tiende a difundir hacia zonas donde el campo de tensiones es triaxial.¹⁸ En la Tabla 4.1 se encuentran los valores de energía de interacción recopilados a partir de distintos trabajos para distintos elementos presentes en la microestructura de los aceros. Debe tenerse en cuenta que la energía de interacción (E_T) se compone por la energía de activación de difusión entre los NILS ($E_d \approx 5,69$ kJ/mol, de acuerdo a Turnbull *et al.*)²³ y el módulo de la energía de atrapamiento (E_b), como se observa en el esquema de la red

cristalina conteniendo un sitio de trampa de la Figura 4.1. Por otro lado, la contribución E' mostrada en la Figura 4.1 se considera despreciable.

Tabla 4.1. Energías de interacción para distintos tipos de trampas.^{17,22}

Clase de Trampa	Tipo de trampa	Energía de interacción (kJ/mol)	Carácter de la trampa
Puntual	Átomo de Ti en la red de hierro	26,05	reversible
Lineal	Dislocaciones	24,12 – 29,91	reversible
Planar o Bidimensional	Fe ₃ C	83,94	irreversible
	MnS	77,19	irreversible
	Bordes de grano de bajo ángulo	26,05	reversible
	Bordes de grano de alto ángulo	53,07 – 58,86	reversible - irreversible
Volumétrico	Cavidades	> 21,23	irreversible

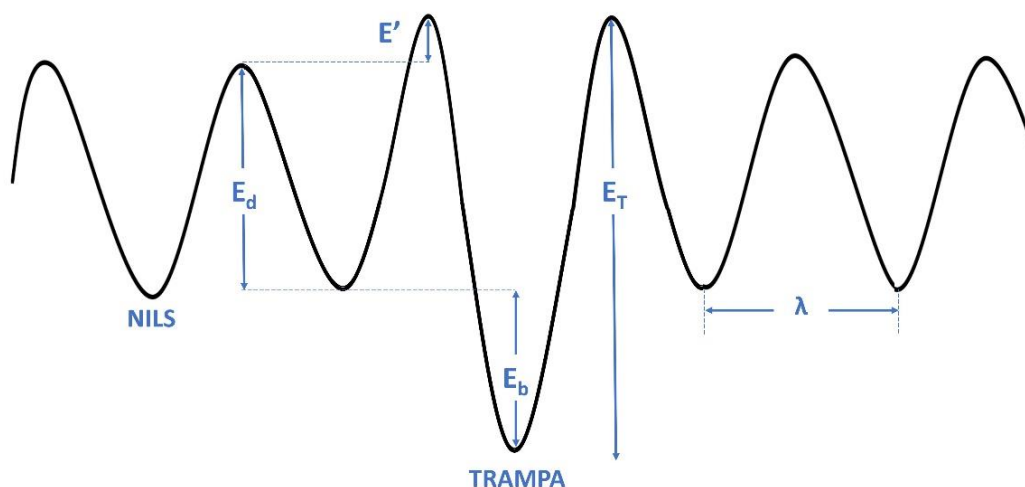


Figura 4.1. Esquema de una red cristalina que contiene un sitio de trampa cuyo nivel de energía de atrapamiento (E_b) se encuentra en un nivel de energía más bajo que los NILS y cuya barrera de energía equivale a la energía de activación entre saltos a sitios normales de red (E_d) y un término adicional (E'). La suma de la energía de barrera y $|E_b|$ equivale a la energía de interacción (E_T). La distancia entre sitios corresponde a λ .

Por lo tanto, la identificación y caracterización de segundas fases y/o defectos que actúan como trampas en la microestructura son fundamentales para determinar la susceptibilidad de un acero a sufrir SSC. Por ejemplo, según las condiciones de carga de hidrógeno en aceros de matriz ferrítica, los carburos finos y redondeados permiten disolver una alta concentración de dicho elemento dentro del material y a su vez, pueden retrasar su difusión en la matriz y de esa forma disminuir la disponibilidad de dicho elemento para alcanzar la concentración crítica en otras zonas donde esta es menor, por ejemplo en inclusiones alargadas de MnS, o en otros defectos donde adicionalmente es posible que ocurra concentración de tensiones.^{18,24} Sin embargo, los carburos también pueden actuar como potenciales sitios de nucleación de fisuras si se supera su concentración crítica de hidrógeno, al igual que la austenita retenida.^{24,25} Por un lado, esta fase disuelve grandes cantidades de hidrógeno en su estructura cristalina, mientras que por otro lado, puede transformar por deformación a martensita y favorecer la fisuración debido a que la solubilidad de este elemento en esta fase es muy baja.^{24,25}

La presencia y el tipo de trampas que contienen los aceros pueden controlarse mediante parámetros metalúrgicos como el tratamiento térmico, tanto para evitar la presencia de fases no deseadas como la martensita sin revenir, y para favorecer la precipitación homogénea de carburos finos y redondeados como los MC y M₃C, (M representa un metal, normalmente Cr o Mo).⁹ Adicionalmente, la composición química debe ser ajustada de acuerdo a la microestructura y resistencia mecánica que se desea obtener aunque también debe tenerse en cuenta el comportamiento que poseen los elementos aleantes de los aceros sobre la cinética de reducción de hidrógeno, su absorción y transporte en el acero.^{9,18}

En los aceros de baja aleación, el níquel se encuentra en solución sólida en la ferrita y se caracteriza por ser un estabilizador del campo austenítico, refinar la microestructura y por no poseer tendencia a la formación de carburos.¹⁹ Su energía de interacción con el hidrógeno es relativamente baja ($E_T = 7,72$ kJ/mol)²², por lo que se podría asumir que su presencia promueve el atrapamiento reversible o de baja energía. En línea con estas características, diversos autores han observado un retardo en la difusión del hidrógeno con el contenido de níquel, tanto en aceros con microestructuras de martensita revenida y en ferrítico-perlíticas.^{18,25-27}

El níquel también es conocido por incrementar la cinética de la reacción de recombinación química de hidrógeno conllevando a una disminución del nivel de hidrógeno absorbido, por lo que la incorporación de dicho elemento al acero podría verse reflejada en una disminución de la susceptibilidad a sufrir SSC.^{18,27-30} Justamente debido a esta propiedad, el níquel es el material elegido para fabricar electrodos de reactores para la producción de hidrógeno, en tanto que en presencia de H₂S los sulfuros de níquel como Ni₃S₂ también catalizan la reacción de evolución de hidrógeno debido a que son conductores eléctricos.³⁰ Algunos autores han propuesto que la capa de sulfuros formada a OCP al cabo de una semana en membranas de acero de 2 mm de espesor con hasta 1,77% Ni podría inhibir la absorción de hidrógeno en dichas aleaciones hasta un 77%.²⁷ Sin embargo, este efecto también podría estar asociado a la disminución de la cinética anódica en presencia de dichas capas de producto de corrosión “protectoras” debido a la correspondiente reducción de la velocidad de la reacción catódica que da lugar a una menor producción de hidrógeno adsorbido en la superficie metálica.²⁵ Debido al retardo que representa el níquel en la difusión del hidrógeno en la matriz ferrítica y el efecto de dicho aleante en los procesos superficiales en la reacción de descarga del protón que podrían dar lugar a una disminución en el nivel de absorción del hidrógeno, es que conviene estudiar estos procesos por separado mediante ensayos de permeación.

A continuación se presentará la técnica experimental utilizada en este trabajo, su alcance y las limitaciones asociadas. Adicionalmente, se incluye una descripción de la metodología utilizada y qué condiciones se consideraron para el procesamiento de los datos experimentales obtenidos.

4.1.1. Técnica experimental de permeación de hidrógeno

La técnica experimental de permeación de hidrógeno fue introducida en 1962 por Devanathan y Stachurski para la determinación de la adsorción y difusión de dicho elemento a través de membranas de paladio y posteriormente su aplicación fue extendida a aleaciones ferrosas.³¹ En el ensayo de permeación de hidrógeno se utiliza una membrana delgada del acero de interés, normalmente no mayor a 2 milímetros de espesor, para separar dos cámaras denominadas celda de generación y celda de detección las cuales se observan en las distintas configuraciones experimentales de la Figura 4.2. En la primera ocurre la generación de hidrógeno *in situ* mediante reacciones electroquímicas o a través de carga gaseosa. En la segunda se realiza la detección electroquímica a partir de la corriente de oxidación del hidrógeno a ion H^+ luego de transcurrido el tiempo requerido para que el hidrógeno difunda a través del espesor de la membrana. El ensayo de carga de hidrógeno finaliza cuando dicha corriente no presenta variaciones con el tiempo, es decir, al alcanzar el estado estacionario (I_{Hss}). Seguido a esto, se descarga de hidrógeno la probeta hasta que se alcanza una corriente en el lado de detección lo suficientemente baja para asegurar que todo el hidrógeno ha sido desplazado, generalmente denominada corriente de fondo (I_b).

De esta manera se obtienen curvas de transitorios de carga y descarga de hidrógeno que representan físicamente el flujo faradaico de hidrógeno que egresa del material en función del tiempo, a partir de los cuales es posible calcular la difusividad y la solubilidad de hidrógeno, y en particular son utilizados para:

- Obtener un coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , que representa al proceso de difusión que ocurre cuando el material contiene trampas,
- Determinar la presencia de trampas irreversibles mediante la repetición consecutiva del primer transitorio de carga a una dada temperatura y la evaluación del desfase temporal entre ambos,
- Caracterizar las trampas reversibles y a su vez, determinar la concentración subsuperficial de hidrógeno para un acero, es decir, la concentración de hidrógeno disuelto en la red y el atrapado, que se

alcanza en la superficie adyacente a la de exposición a un dado medio o atmósfera gaseosa.

Existen diversas metodologías para poder realizar el análisis cuantitativo de dichos parámetros. En particular, como se verá más adelante, bajo el marco teórico propuesto por Oriani en 1969 deben verificarse ciertas condiciones,³² entre ellas, atrapamiento irreversible despreciable, existencia de un equilibrio dinámico y local entre las poblaciones de hidrógeno difusible y atrapado suficientemente rápido, y a su vez, un bajo nivel de ocupación de las trampas.

4.1.1.1. Alcances y limitaciones de la técnica experimental

La principal ventaja que posee la técnica de permeación de hidrógeno es que puede realizarse a temperatura ambiente en tiempos relativamente cortos.³³ Otra ventaja consiste en que la detección de hidrógeno se realiza mediante técnicas electroquímicas para lo que no es requerida la utilización de sistemas complejos de degasado en columnas de mercurio a temperatura ambiente ni sondas espectrométricas especiales para medir desorción a altas temperaturas, como así tampoco son necesarias las etapas previas de calibración que precisan estos instrumentos.^{34,35} Adicionalmente, a partir de la repetición del primer transitorio realizado con permeación de hidrógeno con detección electroquímica es posible distinguir entre trampas irreversibles (de alta energía) y reversibles presentes en el material.³⁴

Mediante este tipo de ensayo es posible determinar la concentración subsuperficial de hidrógeno en NILS y en sitios especiales o trampas para un material luego de alcanzar el estado estacionario como así también la densidad de trampas.³⁴ Sin embargo, mediante esta técnica no es posible conocer de forma directa la energía de interacción de cada uno de los sitios de atrapamiento presentes en el material sino la del más predominante.³⁴ Debe tenerse en cuenta que la obtención de la energía de atrapamiento del defecto predominante implica poder llevar a cabo los ensayos de permeación a distintas temperaturas, por ejemplo, a 30, 50 y 70°C. Otra limitación de la utilización de la técnica de permeación está dada por el tipo de material a evaluar, debido a que si el mismo posee un coeficiente de difusión muy bajo, los ensayos tendrán mayor duración, lo que podría tener efecto sobre la formación de productos de corrosión en las superficies expuestas que alteren la estabilidad y la veracidad de las mediciones electroquímicas.³⁴

La versatilidad de la generación de hidrógeno en la celda de carga también puede considerarse una ventaja de la técnica de permeación, debido a que la misma puede realizarse bajo carga gaseosa utilizando H_2 de alta pureza a presión atmosférica o superiores utilizando un autoclave. El hidrógeno también puede producirse electroquímicamente, y en este caso, el ensayo de permeación puede llevarse a cabo en condiciones de circuito abierto (*Open Circuit Potential*, OCP) o bajo polarización catódica. En este último caso, se requiere de un bipotenciostato o de la implementación de una configuración de potenciostatos adecuada para la polarización en ambas caras de la membrana. Las tres configuraciones experimentales mencionadas pueden observarse en las representaciones esquemáticas de la Figura 4.2.

La carga mediante hidrógeno gaseoso de alta pureza a 1 bar, Figura 4.2 a), permite estudiar el efecto del atrapamiento de hidrógeno sin las complicaciones derivadas de la formación de capas de productos de corrosión, tal como sucede durante carga electroquímica en presencia de una solución agresiva a OCP. Cabe destacar que la presencia de dichos compuestos podría alterar e inclusive bloquear la entrada de hidrógeno hacia el acero. Es común que los transitorios de carga obtenidos en presencia de óxidos o sulfuros posean un máximo inicial en el nivel de flujo de hidrógeno hasta alcanzar el estado estacionario, lo que puede representar una dificultad para el cálculo del D_{ap} .³⁶ Sin embargo, a pesar de que la ausencia de depósitos en la superficie de la membrana permite asegurar la repetibilidad de los experimentos, los niveles de flujo de hidrógeno en el estado estacionario obtenidos mediante carga gaseosa de hidrógeno a 1 bar son significativamente menores que los alcanzados con carga electroquímica de hidrógeno debido a que de esta forma se alcanzan presiones equivalentes de hidrógeno más elevadas.

Otra limitación de la técnica de permeación de hidrógeno se encuentra en el tipo de equipamiento necesario para garantizar la precisión y exactitud de los resultados obtenidos, debido a que se debe contar con un potenciostato que permita medir corrientes eléctricas de oxidación de H a H^+ muy bajas de manera precisa (del orden del nanoampere). En la actualidad, es común que los potenciostatos comerciales superen ampliamente estos niveles de resolución en corriente. Adicionalmente, al tratarse de una técnica muy sensible a los cambios de temperatura, es conveniente sumergir el conjunto de celdas en un baño termostatzado o bien, adaptarlo a un sistema de recirculación de fluido a temperatura constante.³⁷

Respecto al diseño de la membrana, la condición fundamental que presenta la técnica de permeación de hidrógeno es que la velocidad de permeación debe estar controlada por la difusión de dicho elemento en vez de procesos de producción o adsorción del mismo en la superficie de la misma.³¹ En otras

palabras, el proceso lento debe ser la difusión de hidrógeno a través de la membrana y no el de las reacciones en superficie. Devanathan y Stachurski establecen que esta condición puede satisfacerse siempre que el coeficiente de difusión aparente obtenido no dependa del espesor de la muestra.³¹ Adicionalmente, bajo control por difusión, es posible verificar un nivel de cobertura superficial de hidrógeno constante, siempre que la corriente de permeación medida en el estado estacionario sea inversamente proporcional al espesor de la membrana.³¹

La determinación de las dimensiones apropiadas de la muestra debe realizarse teniendo en cuenta que el espesor máximo está dado por tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, el cual se recomienda que sea no mayor a 24 horas.³⁸ La utilización de membranas de gran espesor que requieren más de 24 horas en alcanzar el estado estacionario podría resultar en alteraciones de pH en la solución utilizada en la celda de generación de hidrógeno, para el caso de carga electroquímica, y adsorción de impurezas en la superficie de la membrana.³⁸ Asimismo, podría dar lugar a la ocurrencia de procesos corrosivos no deseados en el lado de salida de la membrana, resultando en mediciones espurias de la corriente de oxidación.³⁸

Por el contrario, la utilización de muestras muy delgadas podrían favorecer a que el proceso de permeación a través de la membrana se encuentre controlado parcial o totalmente por fenómenos superficiales en el lado de entrada de hidrógeno.³⁸ Adicionalmente en membranas muy delgadas, en las que el espesor es de 5 a 10 veces menor que el tamaño de grano del material, podrían prevalecer fenómenos de difusión por borde de grano, como así también localizar allí de manera preferencial los procesos de adsorción y absorción de hidrógeno.³⁸ La utilización de muestras de muy bajo espesor también podrían resultar impracticables de acondicionar, dado que la preparación superficial de la membrana de acero implica obtener superficies libres de deformación plástica para evitar mediciones espurias de trampas. Para ello suele ser necesario recurrir a técnicas de electropulido, en las que es posible la introducción de hidrógeno en el material, por lo que se requiere de una etapa posterior de degasado en una estufa o mufla para promover la salida de dicho elemento.

A su vez, para evitar formación de capas de óxidos que interfieran con los mecanismos de desorción de hidrógeno y promuevan la oxidación parcial del mismo o inclusive su disolución, se sugiere aplicar un depósito superficial de paladio en la cara expuesta a la celda de detección.^{35,39} Aunque existen controversias acerca de la efectividad del depósito de paladio, en superficies sin dicha película se observó una mayor producción de burbujas de hidrógeno desprendidas de la superficie metálica expuesta en la celda de detección, por

lo que se sugiere que la presencia de dicho recubrimiento favorece el equilibrio entre la fase gaseosa y el metal según la Ley de Sieverts debido a que la reacción de oxidación de hidrógeno es más rápida y completa que en la superficie de acero sin dicho recubrimiento.^{35,40,41} Adicionalmente, cuando se utiliza carga de hidrógeno gaseoso se aplica un depósito de paladio para impedir la formación de películas pasivas como así también de otros óxidos sobre la superficie de entrada de la membrana y de esa forma se garantiza las mismas condiciones de ingreso para el hidrógeno en toda la superficie expuesta.^{39,41,42}

Finalmente, el radio de la membrana es otro parámetro a considerar en el diseño de la muestra para evitar efectos de borde que promuevan fuga de hidrógeno.³⁸ De acuerdo a Iyer y Pickering, debe considerarse una relación espesor/radio menor a 0,2 para garantizar que la pérdida de flujo de hidrógeno sea menor al 5% y asegurar un flujo de hidrógeno unidimensional.

4.1.1.2. Fundamentos teóricos de la técnica experimental

Durante un experimento de permeación de hidrógeno con detección electroquímica se supone que todo átomo de hidrógeno que difunde a través de la membrana que separa ambas cámaras se oxida de manera instantánea al llegar al lado de detección de acuerdo a la reacción de la Ecuación 4.6.^{31,43}



En ausencia de reacciones secundarias, la densidad de corriente de oxidación medida en el lado de detección (i_H) corresponde al equivalente faradaico del flujo de hidrógeno (J_H) que egresa de la superficie de salida de la membrana ($x = L$) a un dado tiempo, de acuerdo a la Ecuación 4.7, donde F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$i_H(L, t) = F \cdot J_H(L, t) \quad \text{(Ecuación 4.7)}$$

En la celda de detección se realiza la medición electroquímica de la corriente de oxidación de hidrógeno debido a que allí, la superficie de la membrana se encuentra en contacto con un electrolito, normalmente 0,1 M NaOH y a su vez, se polariza a un potencial anódico constante, el cual debe ser mayor al potencial reversible de evolución de hidrógeno en ese medio para mantener una concentración de hidrógeno nula ($C_{H,d} = 0$) a lo largo de todo el ensayo como se observa en el esquema de la Figura 4.3. La densidad de corriente de

oxidación se obtiene al normalizar el valor de la corriente por el área expuesta de la membrana en la celda de detección.

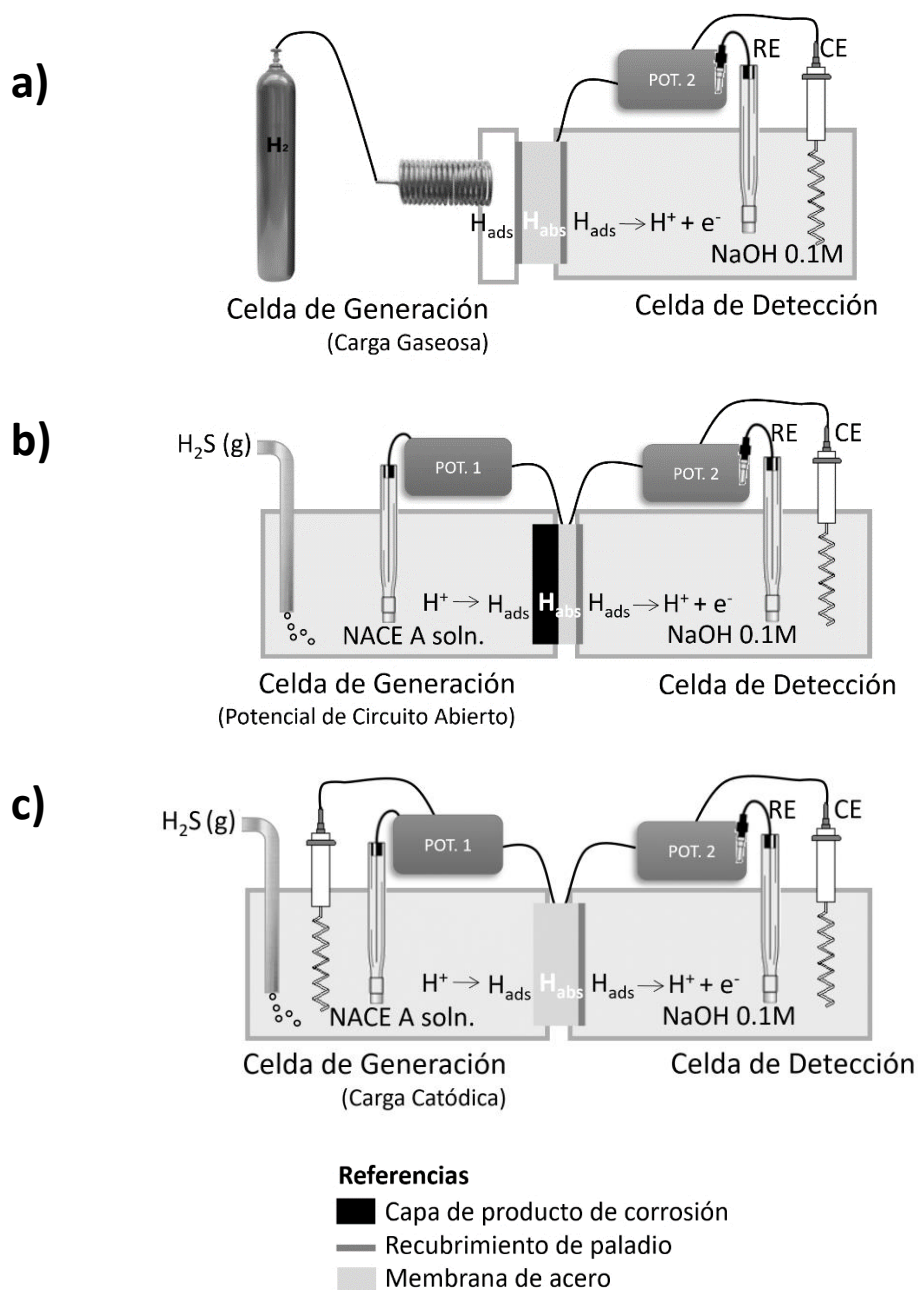


Figura 4.2. Esquema de la configuración experimental para permeación de hidrógeno con a) carga de hidrógeno gaseosa, b) generación de hidrógeno a OCP, c) generación de hidrógeno bajo carga catódica. RE: Electrodo de referencia, CE: Contraelectrodo, POT: potenciostato.

De acuerdo al experimento de permeación propuesto por Devanathan y Stachurski³¹, previo a iniciar el ensayo, a $t < 0$, el lado de generación se encuentra inactivo por lo que la concentración de hidrógeno es nula ($C_{H,g} = 0$) y en el lado de detección se puede medir una densidad de corriente de fondo (i_b), del orden de 0,001 a 0,01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Una vez activada la carga de hidrógeno en la celda de generación, a $t = 0$, se alcanza la concentración de hidrógeno máxima ($C_{H,g} = C_0$) que da lugar al gradiente de concentración de dicho elemento a lo largo de la membrana y representa la fuerza impulsora para el proceso de difusión.⁴⁴ El hidrógeno es absorbido en la superficie de entrada ($x = 0$), difunde a lo largo del espesor de la membrana, y en la superficie de salida todo el hidrógeno difundido es oxidado según la Ecuación 4.6. A medida que transcurre el ensayo, la densidad de corriente de oxidación aumenta paulatinamente desde el valor de densidad de corriente de fondo hasta alcanzar un valor correspondiente al estado estacionario (i_{Hss}).

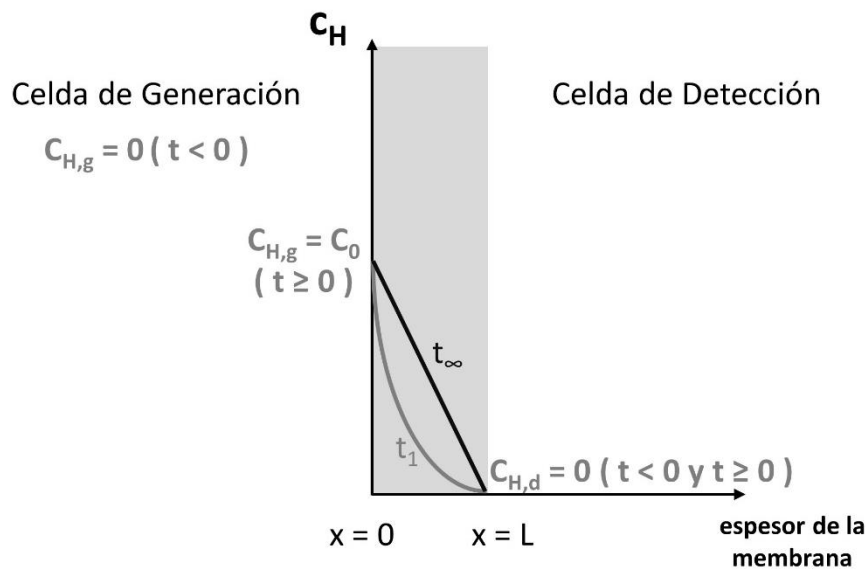


Figura 4.3. Esquema del experimento de permeación de hidrógeno de Devanathan-Stachurski en una membrana de espesor L , donde la superficie de entrada ($x = 0$) se encuentra expuesta a una concentración máxima $C_H = C_0$ al comienzo del mismo y la de salida ($x = L$) es nula $C_H = 0$ en todo momento.

4.1.1.3. Obtención de parámetros de interés mediante ensayos de permeación de hidrógeno en un material con trampas

Debido a la presencia de trampas en la estructura cristalina del material, la Segunda Ley de Fick no puede utilizarse de manera directa para caracterizar la difusión de hidrógeno en el acero.⁴⁵ En el Capítulo 2 se incluyó la demostración de la Teoría de McNabb y Foster en la que se considera un tipo de trampa en la red del hierro con la que el hidrógeno puede interactuar durante un cierto tiempo y por lo tanto, alterar el proceso de difusión.⁴⁵ A continuación se incluye el desarrollo utilizado para obtener un coeficiente de difusión en un material con trampas a partir de los ensayos de permeación descritos anteriormente, como así también otros parámetros de interés como el coeficiente de permeación, la solubilidad aparente y la de los sitios normales de red, como así también la energía de atrapamiento y la densidad de trampas de hidrógeno, entre otros.

La concentración de equilibrio de hidrógeno en una red cristalina de hierro a una dada presión y temperatura, C_0 , puede obtenerse por la Ley de Sieverts en función de su solubilidad:³⁷

$$C_0 = S(T)\sqrt{P} \quad \text{(Ecuación 4.8)}$$

La permeabilidad o coeficiente de permeación de hidrógeno, Φ , puede calcularse como el producto entre la difusividad o coeficiente de difusión de la red cristalina, D_L , y la solubilidad de hidrógeno en la misma, $S(T)$. D_L y $S(T)$ poseen una dependencia del tipo Arrhenius con la temperatura, por lo que Φ puede expresarse según:

$$\Phi = D_0 \exp(-E_d/RT) S_0 \exp(-E_s/RT) \quad \text{(Ecuación 4.9)}$$

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-E_p/RT) \quad \text{(Ecuación 4.10)}$$

donde $\Phi_0 = D_0 S_0$, es el factor preexponencial y $E_p = E_d + E_s$, es la energía de activación de permeación que consiste en la suma de la energía de activación de difusión de hidrógeno en la red, E_d , y la energía de solución de dicho elemento en la red cristalina de hierro, E_s .

La permeabilidad de hidrógeno de un material puede calcularse a partir de la corriente de permeación correspondiente al estado estacionario obtenida luego de un ensayo de permeación, i_{HSS} , a una dada temperatura:⁴⁶

$$\Phi = \frac{i_{HSS} L}{F \sqrt{p_{H_2}}} \quad \text{(Ecuación 4.11)}$$

donde L es el espesor de la muestra, F es la constante de Faraday y $p_{H_2} = 1$ bar es la presión parcial de hidrógeno en la celda de generación bajo carga gaseosa.

En el estado estacionario, el flujo de hidrógeno medido es independiente de las trampas presentes en el material. Por lo tanto, teniendo en cuenta las condiciones de borde del experimento de Devanathan-Stachurski puede utilizarse la primera ley de Fick para calcular la concentración subsuperficial de hidrógeno correspondiente a sitios normales de red del lado de carga de la membrana, C_0 , en función del flujo medido en el estado estacionario:

$$C_0 = \frac{J_{Hss}L}{D_L} = \frac{i_{Hss}L}{F D_L} \quad \text{(Ecuación 4.12)}$$

donde se tuvo en cuenta la Ecuación 4.7 que relaciona el flujo de hidrógeno y la densidad de corriente. De acuerdo a lo reportado por otros autores, se consideró que el coeficiente de difusión de hidrógeno en los sitios de red es independiente de la composición y de la microestructura para aceros ferríticos.^{23,40,46,47} Adicionalmente, en el rango de $-40^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$ dicho coeficiente puede calcularse de acuerdo a la Ecuación 4.13 para hierro puro en estado recocido:^{23,48}

$$D_L(\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) = 7,23 \times 10^{-4} \exp(-5,69\text{kJ}.\text{mol}^{-1}/RT) \quad \text{(Ecuación 4.13)}$$

Cuando el material posee trampas es posible definir un coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , para caracterizar los transitorios de crecimiento y de decrecimiento de hidrógeno obtenidos luego de presaturar las trampas irreversibles en un ensayo de permeación de carga y de descarga de hidrógeno, respectivamente.⁴⁵ Asumiendo que las poblaciones de hidrógeno difusible y la reversiblemente atrapada se encuentran en equilibrio local y para niveles bajos de ocupación de esta última, el coeficiente de difusión aparente se puede expresar de acuerdo a la Ecuación 4.14:^{20,32}

$$D_{ap} = \frac{D_L}{1 + \frac{KN_r}{N_L}(1-\theta)^2} \cong \frac{D_L}{1 + \frac{KN_r}{N_L}} \quad \text{(Ecuación 4.14)}$$

donde K representa la constante de equilibrio entre ambas poblaciones de hidrógeno³², N_r y N_L la cantidad de sitios de atrapamiento reversibles y sitios de red por unidad de volumen, respectivamente, y θ es la fracción de trampas reversibles ocupadas. De acuerdo a la Ecuación 4.14, el coeficiente de difusión aparente es independiente de la concentración de H cuando la fracción de ocupación de las trampas reversibles es baja, $\theta < 1$. Esta condición se verifica en los transitorios de permeación normalizados por i_{Hss} como un desplazamiento temporal del mismo, respecto del correspondiente al material sin trampas, sin presentar ninguna alteración en su forma.^{40,49}

Mediante el ajuste de los transitorios experimentales de carga y de descarga de hidrógeno es posible estimar los coeficientes de difusión aparente $D_{ap} \uparrow$ y $D_{ap} \downarrow$, respectivamente. Bajo la hipótesis de baja ocupación de las trampas reversibles, es posible ajustar los datos experimentales para el transitorio de carga utilizando la solución de la segunda ley de Fick que surge de resolver el problema de permeación de acuerdo a las condiciones de borde descriptas en la sección anterior:⁵⁰

$$\frac{i_L(t)}{i_{Hss}} = \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{D_{ap} \uparrow n^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \right) \quad \text{(Ecuación 4.15)}$$

El coeficiente aparente de difusión $D_{ap} \uparrow$ se puede obtener a partir de ajustar los transitorios de carga de hidrógeno con la Ecuación 4.15 como aquel valor que minimiza la suma de los cuadrados del error de dicho ajuste. En este trabajo se utilizó esta metodología y se realizó la sumatoria hasta $n=10$, aunque la norma ASTM G48 considera aceptables ajustes realizados con $n=3$ y lo suficientemente precisos cuando la sumatoria se extiende hasta $n=6$.⁵¹

La concentración subsuperficial total de hidrógeno, $C_{0,r}$, es decir la que considera el hidrógeno presente en sitios normales de red como así también en las trampas reversibles, también se estimó a partir del análisis de los transitorios de carga, $C_{0,r} \uparrow$, y de descarga o desorción, $C_{0,r} \downarrow$. Considerando la hipótesis de baja ocupación de las trampas reversibles, en el primer caso es posible calcular $C_{0,r} \uparrow$ a partir de la Ecuación 4.16:^{20,32}

$$J_{Hss} = \frac{D_{ap} \uparrow C_{0,r} \uparrow}{L} \quad \text{(Ecuación 4.16)}$$

En los ensayos de permeación con carga de hidrógeno gaseosa, es posible obtener los transitorios de desorción mediante la circulación de aire en la celda de generación. Por lo tanto, es posible asumir que la concentración de hidrógeno en la superficie de la membrana expuesta en la celda de carga, C_0 , cambia instantáneamente a cero al dar inicio al transitorio de descarga. Adicionalmente, la presencia de la capa de paladio previamente depositada en el lado de carga de la membrana permite asumir que el equilibrio entre la superficie metálica y el gas ocurre rápidamente. Para la condición de descarga de la muestra, puede considerarse que la concentración subsuperficial total inicial, $C(x)$, varía linealmente a lo largo del espesor de acuerdo a la Ecuación 4.17 cuando la ocupación de las trampas reversibles es baja:³²

$$C(x) = C_{0,r}(1 - x/L) \quad \text{(Ecuación 4.17)}$$

donde x es la distancia medida desde la superficie de la membrana expuesta a la celda de generación. Por lo tanto, para esta condición inicial y las de contorno especificadas para el experimento de permeación, es posible ajustar

el transitorio de desorción normalizado por la densidad de corriente de permeación, utilizando la solución de la segunda ley de Fick de acuerdo a:⁵²

$$\frac{i_L(t)}{i_{Hss}} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{D_{ap} \downarrow n^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \quad \text{(Ecuación 4.18)}$$

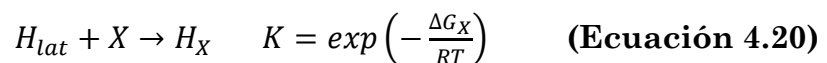
donde i_{Hss} es la densidad de corriente del estado estacionario medida justo antes de circular aire en la celda de generación. Mediante el ajuste del transitorio de desorción experimental con la Ecuación 4.18 es posible estimar el $D_{ap} \downarrow$ a partir del valor que minimiza la suma de los cuadrados del error entre el transitorio y la función de ajuste. Al igual que para los transitorios de carga, en este trabajo se consideró la sumatoria hasta $n=10$ para la obtención de los transitorios de desorción a partir de la Ecuación 4.18.

Debe tenerse en cuenta que previo a la circulación de aire en el lado de carga, la cantidad de hidrógeno difusible presente en la membrana de acero por unidad de área equivale a $C_{0,r}L/2$.⁵² Por lo tanto, $C_{0,r}$ puede obtenerse a partir de los transitorios de desorción si se conocen las proporciones de hidrógeno desorbidas tanto de la superficie de generación como de detección de la membrana.⁵² Mediante la integración de la Ecuación 4.18 es posible obtener la cantidad de hidrógeno desorbido (para $t \rightarrow \infty$), es decir, aquel que egresó del lado de detección por unidad de área, $q_{H,L}$, y que corresponde a:⁵²

$$q_{H,L} = C_{0,r} \downarrow L/6 \quad \text{(Ecuación 4.19)}$$

A partir de la cantidad inicial de hidrógeno en la membrana y teniendo en cuenta la Ecuación 4.19 se observa que 1/3 del mismo egresa de la misma a través del lado de detección. Por lo tanto, los 2/3 restantes deben egresar de la superficie expuesta a la celda de generación, lo cual resulta razonable teniendo en cuenta que el gradiente de concentración de hidrógeno es inicialmente mayor en $x = 0$ que en $x = L$.⁵² Cabe destacar que este modelo para la cantidad de hidrógeno desorbido es únicamente válido para casos de atrapamiento reversible de baja ocupación y cuando se verifica que el gradiente de concentración total de hidrógeno inicial varía linealmente a lo largo del espesor de la membrana.^{32,52}

Tal como se indicó en el Capítulo 2 de la presente tesis, la reacción de atrapamiento puede escribirse de acuerdo a la Ecuación 4.20 en la que X representa una trampa vacía y H_X una trampa ocupada por un átomo de hidrógeno, estando originalmente en un sitio normal de la red:



donde K es la constante de equilibrio entre la población de hidrógeno difusible y la de hidrógeno atrapado, la cual se puede escribir en términos del cambio

de energía libre para la reacción de atrapamiento, ΔG_x . Dado que la contribución de la entropía puede despreciarse, ΔG_x puede aproximarse al cambio de entalpía que ocurre como producto de la reacción de atrapamiento. Dicho cambio suele evaluarse tomando la fase gaseosa como el estado de referencia y normalmente es una cantidad negativa.³⁷ En términos energéticos esta diferencia se asocia a la energía de atrapamiento de hidrógeno, E_b , y su valor absoluto indica la profundidad del pozo de la trampa medido desde un sitio de red como referencia (ver Figura 4.1).

Linealizando la Ecuación 4.14 es posible obtener el valor de E_b como la pendiente de la regresión lineal, para un sistema en un dado rango de temperaturas, a partir de la siguiente expresión:⁴⁰

$$\ln\left(\frac{D_L}{D_{ap}} - 1\right) = \ln(K) + \ln\left(\frac{N_r}{N_L}\right) = -\frac{E_b}{RT} + \ln\left(\frac{N_r}{N_L}\right) \quad \text{(Ecuación 4.21)}$$

La Ecuación 4.21 también permite obtener la densidad de trampas reversibles, N_r , a partir del valor de la ordenada al origen de dicha recta y considerando la densidad de sitios intersticiales normales de red, $N_L = 5.20 \times 10^{23} \text{ sitios.cm}^{-3}$ reportada por otros autores.^{23,48}

Debe tenerse en cuenta que los valores de E_b y N_r obtenidos de esta forma representan la capacidad de atrapamiento de hidrógeno efectiva de todos los defectos microestructurales presentes en los aceros como los estudiados en este trabajo.

4.2. Objetivos

El objetivo de este capítulo es evaluar el efecto de la adición de níquel en la solubilidad, el transporte y el atrapamiento de hidrógeno de aceros al carbono utilizando la técnica de permeación de hidrógeno gaseoso y de caracterización microestructural, tales como metalografía y patrones obtenidos por difracción de electrones retrodispersados (*Electron Backscatter Diffraction*, EBSD).

4.3. Procedimiento Experimental

4.3.1. Preparación de muestras para permeación

Las muestras para los ensayos de permeación se fabricaron por duplicado a partir de las cinco aleaciones con contenido variable de níquel tratadas térmicamente de acuerdo a la descripción provista en el Capítulo 3 con el objetivo de obtener una microestructura de martensita completamente revenida con una dureza igual o menor a 22 HRC.

Las probetas se mecanizaron en forma de discos con un diámetro de 34 mm (para que quepan adecuadamente en el portaprobetas de la celda de permeación) a partir de prismas de 5 mm de espesor y caras de 38 a 40 mm de lado que contenían el plano formado entre la dirección de laminación y la transversal a esta. Una vez removido el sobreespesor debido a la descarburización sufrida durante los tratamientos térmicos mediante fresadora de copa para minimizar el daño superficial, las probetas fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC hasta granulometría 600 hasta alcanzar un espesor de 1,5 mm aproximadamente.

A continuación, para cada probeta se unió un contacto eléctrico por soldadura eléctrica de punto. Seguido a esto, se realizó un electropulido en una solución de 10% ácido perclórico y 90% monobutil éter etilenglicol (conocido comercialmente como Butil Cellosolve) con el objetivo de remover la capa de material deformado durante el desbaste mecánico. En esta etapa, se controló mediante la relación entre el espesor resultante y la pérdida de peso medida con balanza analítica que el espesor removido fuera al menos 10 μm por cada cara. El electropulido se realizó en un baño a 5°C utilizando una fuente de tensión continua a una diferencia de potencial de 35 V que dio lugar a una corriente de 5 A durante todo el proceso. Una vez terminado este paso, se midió el espesor de cada muestra con un micrómetro en 5 puntos distribuidos uniformemente en el área comprendida entre el centro de la misma y un diámetro de 16 mm, los cuales fueron promediados arrojando valores entre 1,2 y 1,4 mm para el conjunto de las diez probetas ensayadas.

Seguido a esto se realizó la electrodeposición galvanostática de una capa de paladio nanométrica sobre ambas caras de la muestra, debido a que se utilizarían para el ensayo de permeación bajo carga de hidrógeno gaseosa (Figura 4.2 a)). Previo a introducir la probeta en la celda de electrodeposición, se realizó un dekapado de 10 a 20 segundos en una solución 50% HCl con el objetivo de remover óxidos presentes en la superficie. La misma se enjuagó

rápida con agua destilada e inmediatamente se sumergió en la celda correspondiente donde se realizó una limpieza catódica previa a la deposición de paladio con el objeto de evitar la formación de películas pasivantes en la superficie.

La celda utilizada constó de un electrodo de referencia de Pd/PdH y un contraelectrodo de platino, a la cual se agregaron 200 ml de solución NaOH 0,1 M (desaireada con N₂). Inicialmente, el electrodo de trabajo fue sometido durante cinco minutos a una densidad de corriente catódica de 0,1 mA/cm² la cual fue configurada para cada muestra de acuerdo al área expuesta correspondiente. Manteniendo la misma densidad de corriente catódica en la probeta, a continuación se inyectaron 7 ml de una solución acuosa de Pd[Pd(NO₂)₄]²⁻, la cual contenía 0,54 g/l de paladio.⁴¹ Esta etapa se realizó lo suficientemente rápido, aumentando el caudal de N₂ de 30 cm³/min a 70 cm³/min y a través de un pequeño orificio con el fin de minimizar la entrada de oxígeno a la celda. Una vez agregada la solución de paladio, se observó un aumento de potencial y luego un decaimiento seguido de la estabilización del mismo. El proceso se interrumpió al cabo de 40 minutos y la probeta fue extraída, enjuagada y secada.

Posterior a la electrodeposición de Pd, las muestras fueron desgasadas en una estufa a 120°C durante 16 horas con el objetivo de remover hidrógeno que haya podido ser introducido en las trampas con energía de atrapamiento de hasta ~60 kJ/mol durante las etapas de electropulido y electrodeposición de paladio resultante de la reacción de reducción de H⁺.⁴⁰ Finalmente las probetas fueron limpiadas con alcohol, secadas y conservadas en desecador hasta el momento de ser ensayadas.

Cabe destacar que la solución con 0,54 g/l de paladio utilizada se preparó de acuerdo a la determinada por Bruzzoni, para la que se disolvieron 0,18 g de PdCl₂ en unas gotas de HCl concentrado, llevando luego a 90 ml con agua destilada.⁴¹ Seguido a esto se agregaron 0,4 g de NaNO₂ y se calentó durante 10 minutos a ebullición.⁴¹ Una vez finalizada esta etapa, se añadieron 0,2 g de NaCl y se llevó a 200 ml en un matraz con agua destilada.⁴¹ La solución se conservó en un lugar seco y oscuro debido a su fotosensibilidad.

4.3.2. Ensayos de permeación bajo carga de hidrógeno gaseosa

Se realizaron ensayos de permeación por duplicado en simultáneo en el mismo baño termostatzado de aceite de silicona para evitar la evaporación del fluido debido a la prolongada duración de los ensayos. Para esto, se utilizaron dos

celdas análogas del tipo “Devanathan-Stachurski” adaptadas en el lado de generación para utilizar carga gaseosa de H_2 99,999% a 1 bar (o aire purificado para descargar de hidrógeno la muestra), donde una de ellas se puede observar en la Figura 4.4.

La celda de detección se cargó con 120 ml de solución de NaOH 0,1 M y la misma se desaireó mediante burbujeo constante de N_2 , adicionalmente se colocó un electrodo de referencia de Pd/PdH y un contraelectrodo fabricado con un alambre de platino. La probeta preparada de acuerdo a la sección 4.2.1 se utilizó como membrana separadora entre las celdas de generación y de detección. El área efectiva de la misma (área expuesta) fue de 2 cm^2 en todos los casos.

Una vez colocadas las celdas en el baño termostatzado, cada probeta se conectó a un potenciostato que permitió la polarización potencioestática del lado de detección a un potencial de +200 mV por encima del potencial reversible del hidrógeno para 30°C, 50°C y 70°C con el fin de garantizar las condiciones favorables para que ocurriera la reacción de oxidación del hidrógeno de la Ecuación 4.6 de acuerdo a la recomendación de la norma ASTM G148.⁵³ El valor de sobrepotencial aplicado por el potenciostato se ajustó al inicio de cada ensayo utilizando un electrodo de referencia auxiliar de calomel saturado, cuyo potencial respecto del electrodo normal de hidrógeno es +244 mV_{ENH}. Este electrodo auxiliar fue utilizado únicamente para medir la diferencia de potencial respecto del electrodo de referencia Pd/PdH de la celda de detección a circuito abierto. En todos los casos se obtuvieron valores de diferencia de potencial entre ambos electrodos entre -970 mV y -968 mV, a partir de lo cual fue posible determinar que el potencial del electrodo de referencia de Pd/PdH en la solución de NaOH 0,1 M a OCP se encontraba entre -726 mV_{ENH} y -724 mV_{ENH}. Por lo tanto, se aplicó un sobrepotencial de +934 mV a +936 mV para obtener en todos los casos una polarización de +200 mV_{ENH} y a partir de ese momento se comenzó a registrar el valor de densidad de corriente.

Cabe destacar que la configuración experimental descripta permitió llevar a cabo los análisis de los resultados bajo las consideraciones de contorno e iniciales descriptas en la Sección 4.1.1.2. Es decir, que en el lado de generación hubo una concentración de hidrógeno fija, de valor constante y en equilibrio con 1 atm de H_2 cuando este gas circulaba en el lado de generación o equivalente a cero cuando lo hacía el aire. Mientras que en el lado de detección, la concentración de hidrógeno fue nula en todo momento del ensayo.

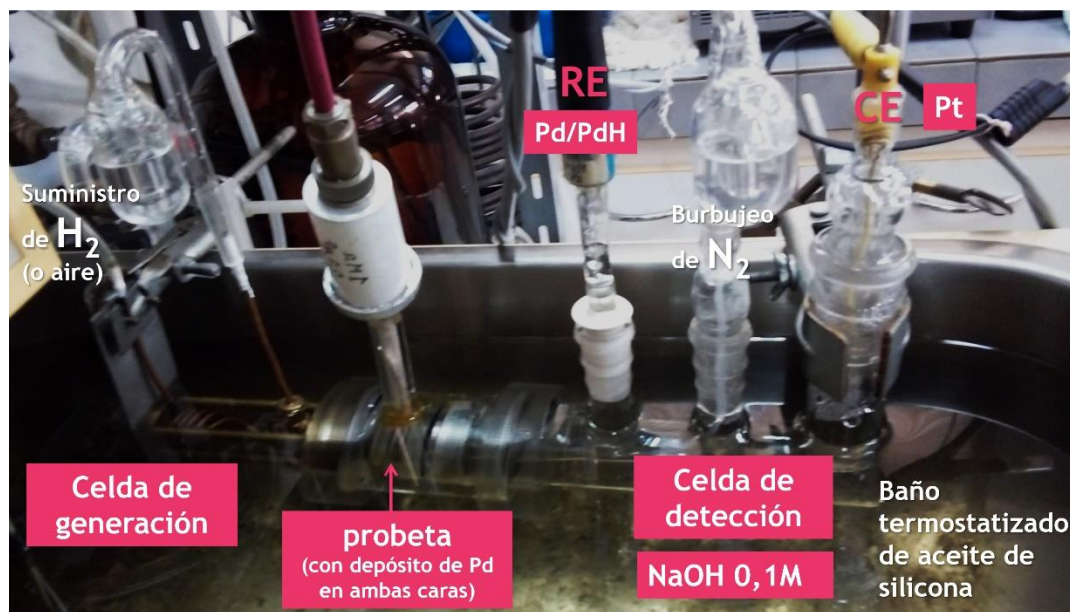


Figura 4.4. Configuración experimental de la celda de Devanathan-Stachurski para los ensayos de permeación de hidrógeno bajo carga gaseosa. RE: electrodo de referencia, CE: contraelectrodo

Previo a realizar la carga de hidrógeno en la celda de generación, se realizó una primera etapa de estabilización a 70°C durante 12 horas con el objetivo de remover trazas de hidrógeno residual como así también para verificar la integridad de la capa de paladio. Una vez que se obtuvo un valor de densidad de corriente estable se redujo la temperatura del baño termostatzado a 30°C y se continuó con el desgasado durante un tiempo no menor a 12 horas en el cual se estabilizó la temperatura del baño como así también, la densidad de corriente de fondo (i_b).

A continuación se inició el primer transitorio de crecimiento a 30°C mediante carga de hidrógeno gaseoso en la celda de generación hasta obtener un valor de densidad de corriente constante representativo del estado estacionario. Seguido a esto, se interrumpió el suministro de hidrógeno y se conectó la línea de aire purificado con el fin de obtener el primer transitorio de decrecimiento a 30°C. Este transitorio se dio por finalizado cuando se obtuvieron valores de densidad de corriente similares a los de i_b registrados inicialmente. Seguido a esto, se obtuvo el segundo transitorio de crecimiento y el de decrecimiento a 30°C repitiendo las dos etapas descritas sin desmontar la probeta con la intención de verificar la presencia de trampas irreversibles mediante dos transitorios sucesivos. Una vez alcanzada la densidad de corriente de fondo al término del segundo transitorio de decrecimiento, se modificó la temperatura del baño a 50°C y se dejó estabilizar el valor de i_b a dicha temperatura durante al menos 12 horas. Luego, se dio inicio al tercer

transitorio de crecimiento mediante la circulación de hidrógeno en la celda de generación. Una vez alcanzado el estado estacionario, se procedió a conectar el suministro de aire purificado y se obtuvo el tercer transitorio de decrecimiento. Finalmente, para obtener el cuarto transitorio de crecimiento y de decrecimiento, se modificó la temperatura del baño a 70°C y se realizó la misma secuencia operativa luego de la etapa de estabilización de 12 horas a dicha temperatura.

4.3.3. Caracterización de la microestructura

El tamaño promedio de grano austenítico previo (*prior austenitic grain size*, PAGS) se obtuvo mediante el método de intercepción descrito en la norma ASTM E112, utilizando 11 rectas por cada micrografía correspondiente a cada composición de acero evaluada.⁵⁴ Dichas micrografías se obtuvieron luego de desbastar la superficie metálica con papel de SiC hasta granulometría 600, pulir con pasta de diamante de 6 μm y 1 μm , y atacar a temperatura ambiente con una solución saturada de ácido pícrico que contenía 0,1 ml de surfactante y 0,3 ml de HCl concentrado por cada 100 ml de solución.⁵⁵ Para revelar los carburos presentes en la microestructura se atacó con Nital al 2%. En todos los casos se observó al microscopio electrónico de barrido (MEB) la superficie que contenía el plano conformado por la dirección de laminación y la transversal a esta.

Adicionalmente se caracterizó la microestructura de los aceros con 0%, 1% y 5% Ni mediante Difracción de Electrones Retrodispersados (*Electron Backscatter Diffraction*, EBSD). Dichas muestras fueron desbastadas con papel de SiC hasta granulometría 600, pulidas con pasta de diamante de 1 μm y 0,25 μm y finalmente, fueron pulidas con silica coloidal. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo equipado con un detector de EBSD y en todos los casos se analizó el plano que contenía a la dirección de laminación y la transversal a esta. Las probetas se montaron en el portamuestras del microscopio con una inclinación de 70° para asegurar difracción por incidencia rasante y permitir la recolección de las líneas de Kikuchi a partir de los electrones retrodispersados. Se utilizó una distancia de trabajo de 20 mm, un potencial de aceleración de 20 kV y un paso de 0,1 y 0,2 μm .

Los patrones obtenidos presentaron un nivel de acierto entre 93,30% y 98,55%, excepto para la muestra sin níquel en la que fue de 89,86%. Dichos datos se acondicionaron y procesaron mediante un software (AZtec Crystal) que permitió realizar un análisis microestructural a nivel cristalográfico. Se

obtuvieron los mapas coloreados de las figuras inversas de los polos correspondientes al eje Z (*Z inverse pole figure*, Z IPF) con el objetivo de determinar la presencia de una textura cristalográfica o una orientación preferencial de los granos debido al proceso de laminación.⁵⁶ Debido a que la martensita revenida puede almacenar grandes niveles de distorsión, la distribución de deformación plástica y densidad de dislocaciones se evaluó mediante mapas KAM (*kernel average misorientation*). Finalmente, debido a que algunos autores sugieren que el nivel de desorientación entre granos podría tener un rol fundamental en los procesos de fisuración^{57,58}, se obtuvieron los mapas de distribución del carácter de borde de grano.

4.4. Resultados

4.4.1. Ensayos de permeación bajo carga gaseosa

4.4.1.1. Efecto del Ni en la difusividad y en la solubilidad

Los transitorios de crecimiento y de decrecimiento de hidrógeno obtenidos experimentalmente y sus correspondientes curvas de ajuste a 30, 50 y 70°C se observan en la Figura 4.5. El primer y segundo transitorio se realizaron consecutivamente a 30°C para evaluar la presencia de trampas irreversibles. En todos los casos se presentan los resultados de la densidad de corriente de oxidación de hidrógeno i_H , normalizada por el espesor de cada probeta L en función del tiempo transcurrido durante el ensayo normalizado por el cuadrado del espesor de cada probeta, tL^{-2} . Las transitorios de crecimiento y de decrecimiento experimentales se ajustaron con las Ecuaciones 4.15 y 4.18 utilizando $D_{ap} \uparrow$ y $D_{ap} \downarrow$ como parámetros de ajuste, respectivamente.

Para cada aleación estudiada se observó un aumento en el flujo de hidrógeno al incrementar la temperatura del ensayo. Excepto para el material con 0,5% Ni, las diferencias entre el primer y segundo transitorio fueron despreciables por lo que es posible considerar ausencia de atrapamiento de carácter irreversible o de alta energía de interacción. Este comportamiento también se observó en los ensayos realizados en las muestras por duplicado. Se observó que la densidad de corriente de permeación correspondiente al estado estacionario, i_{Hss} , disminuyó gradualmente con el contenido de níquel en el material para las tres temperaturas ensayadas, como así también el tiempo requerido para alcanzar dicha condición.

Para una mejor visualización de la variación de la densidad de corriente de permeación y el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario con el contenido de níquel de la aleación se graficaron los segundos transitorios de permeación de hidrógeno correspondiente a 30°C en el gráfico de la Figura 4.6. El retardo en la difusión del hidrógeno con el contenido de níquel en los aceros se cuantificó mediante la estimación del coeficiente de difusión aparente, D_{ap} , como se mostrará más adelante.

La variación del flujo en estado estacionario, J_{HSS} , con el contenido de níquel y la temperatura de ensayo se representó a partir del coeficiente de permeación, Φ , calculado a partir de la Ecuación 4.11. En la Figura 4.7 se aprecia la relación de los coeficientes de permeación calculados para los aceros de interés en escala logarítmica y la dependencia lineal de los mismos con la inversa de la temperatura en la escala Kelvin en un gráfico de Arrhenius. De acuerdo a la Ecuación 4.10, la pendiente de dichas rectas representa la energía de activación de permeación, E_p . A partir de dicho gráfico se observa que el acero sin níquel presentó los mayores coeficientes de permeación para las tres temperaturas ensayadas y que en presencia de níquel disminuyó la permeabilidad de hidrógeno en los aceros evaluados, incluso con adiciones de níquel de tan solo 0,5%, a pesar de tener una microestructura similar a la del acero sin níquel. Sin embargo, se observó que el contenido de níquel no afectó significativamente a la energía de activación de permeación.

Los coeficientes de permeación obtenidos se compararon con el correspondiente al hierro puro de acuerdo a lo reportado por Kumnick y Johnson para ensayos de permeación de hidrógeno bajo carga gaseosa entre 9°C y 73°C utilizando detección electroquímica y membranas con depósito de paladio en ambos lados:⁴²

$$\Phi_{Fe} = 3,13 \times 10^{-7} e^{\left(\frac{-35,06 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)} \text{ mol}_H \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1/2} \quad \text{(Ecuación 4.22)}$$

La concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales, C_0 , (en ppm) calculada de acuerdo a la Ecuación 4.12, disminuyó con el contenido de níquel en los aceros y aumentó con el incremento de temperatura del ensayo (Figura 4.8). Cabe destacar que en la Ecuación 4.12 se utilizó el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro puro en ausencia de trampas, $D_L(T)$ (Ecuación 4.13) de acuerdo a lo reportado por otros autores.^{23,48} La solubilidad de hidrógeno en los sitios intersticiales tetraédricos de una red de hierro puro, c_0 (át H/át Fe), en equilibrio con H_2 a 1 atm en un rango de temperaturas entre 0 y 90°C, fue reportada por Kiuchi y McLellan:⁴⁸

$$\ln(c_0 T^{7/4}) = - \frac{3120 \pm 90}{T} + (3,21 \pm 0.32) \quad \text{(Ecuación 4.23)}$$

donde T es la temperatura en grados Kelvin. Luego de convertir las unidades de la Ecuación 4.23 se obtienen valores de solubilidad de H en hierro puro de $6,80 \times 10^{-4}$ ppm, $1,15 \times 10^{-3}$ ppm y $1,82 \times 10^{-3}$ ppm, respectivamente para 30, 50 y 70°C. Estos valores se incluyeron en el gráfico de la Figura 4.8 para comparación con los obtenidos en este trabajo.

El coeficiente de difusión aparente $D_{ap} \uparrow$ estimado mediante el ajuste de la Ecuación 4.15 a los transitorios de crecimiento experimentales disminuyó con el contenido de níquel en los aceros y aumentó con la temperatura del ensayo, tal como se observa en el gráfico de la Figura 4.9. El mismo comportamiento se obtuvo para el coeficiente de difusión $D_{ap} \downarrow$ obtenido a partir del ajuste de los transitorios experimentales de desorción con la Ecuación 4.18. El valor de D_{ap} obtenido para cada transitorio se comparó con el obtenido mediante el método de tiempo-lag detallado en la norma ASTM G48 ⁵³, y en todos los casos se encontró una diferencia cercana al 1% entre ambos. Excepto por el acero con 0,5%Ni, para el cual se observó atrapamiento irreversible, todos los aceros presentaron valores similares de D_{ap} para los transitorios consecutivos a 30°C.

Los transitorios de carga de hidrógeno obtenidos a 30, 50 y 70°C de los aceros estudiados en este trabajo se normalizaron por la densidad de corriente de permeación, i_{HSS} , y se graficaron en la Figura 4.10 en función del tiempo normalizado por el cuadrado del espesor de cada membrana y el coeficiente de difusión de hidrógeno en la red de hierro, $\tau = D_L t / L^2$. En la Figura 4.10 se incluyeron las curvas de ajuste para cada transitorio obtenidas a partir de la Ecuación 4.15 para la solución de la segunda ley de Fick. Adicionalmente, se graficó el transitorio de carga de hidrógeno esperado para hierro recocido en ausencia de trampas, indicado como “difusión en la red de Fe”, calculando D_L a cada temperatura de interés mediante la Ecuación 4.13.

Los transitorios de desorción obtenidos a 30°C se muestran en la Figura 4.11 para todos los aceros estudiados. El tiempo de desgasado de hidrógeno requerido aumentó con el contenido de níquel en los aceros, lo que se encontró en acuerdo con el efecto de este elemento en el comportamiento del coeficiente de difusión aparente. Adicionalmente, se observó que un aumento en el contenido de níquel daba lugar a una disminución en la densidad de corriente de permeación medida.

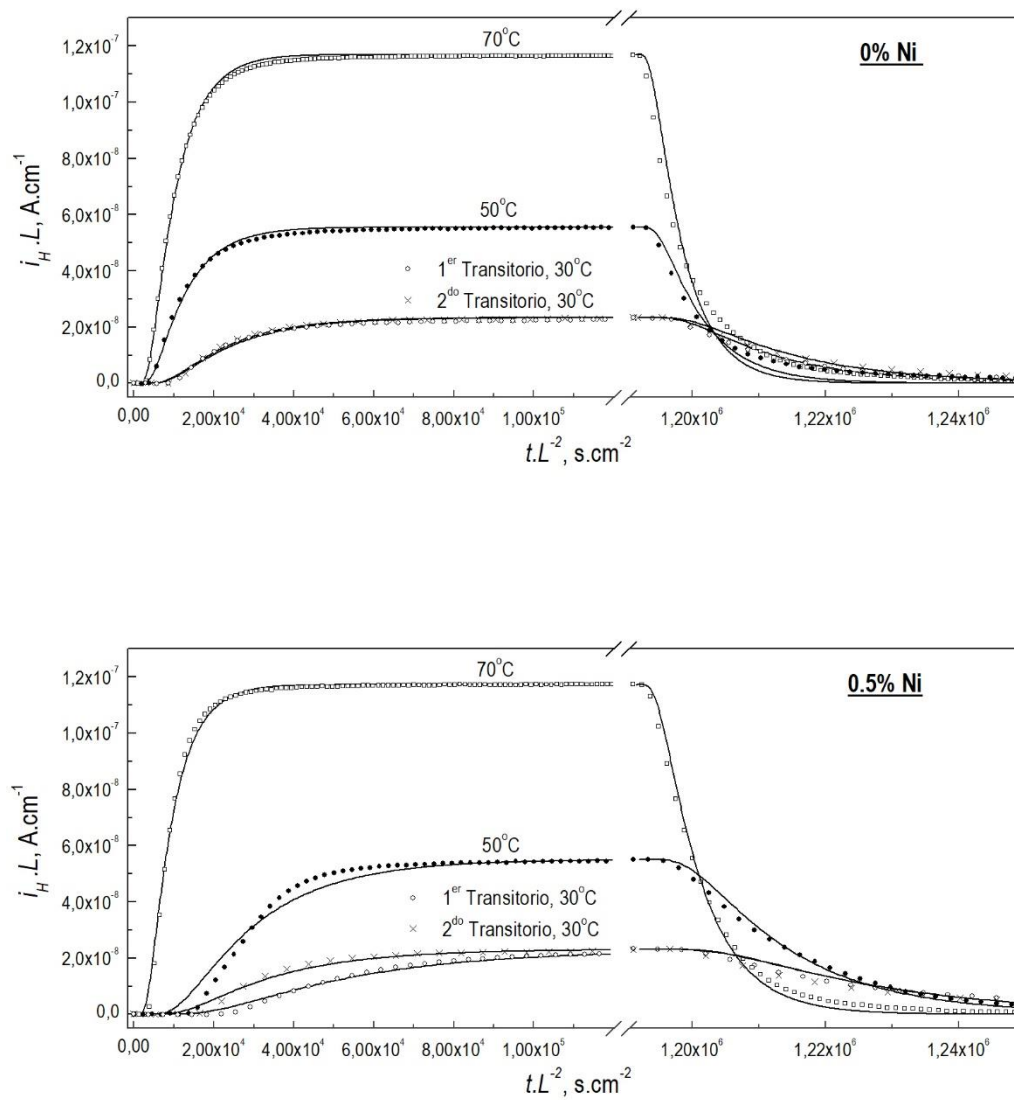


Figura 4.5. Transitorios de carga y de desorción obtenidos por permeación de hidrógeno obtenidos experimentalmente (símbolos) mediante carga gaseosa a 30°C, 50°C y 70°C y sus correspondientes curvas de ajuste (líneas sólidas) en función del contenido de níquel de cada acero.

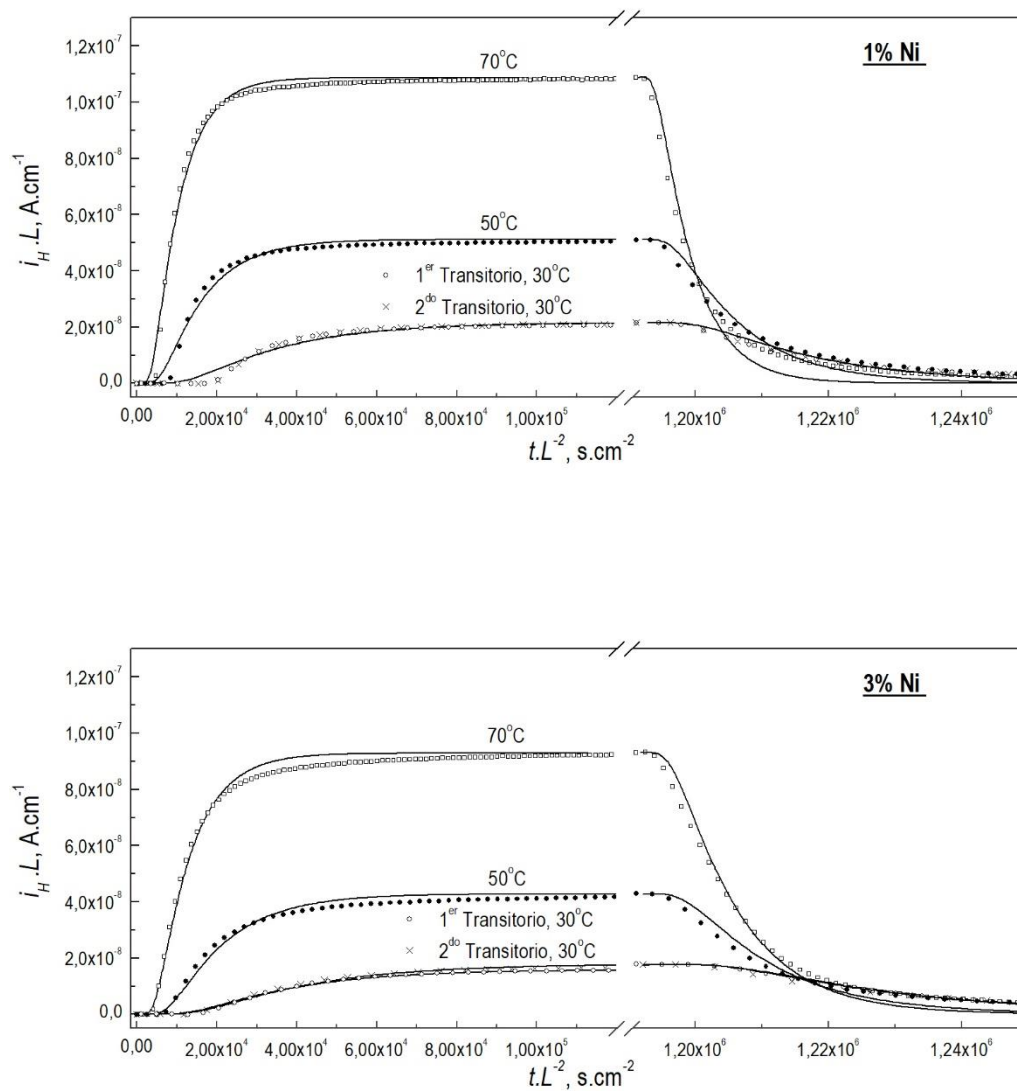


Figura 4.5 (cont.). Transitorios de carga y de desorción obtenidos por permeación de hidrógeno obtenidos experimentalmente (símbolos) mediante carga gaseosa a 30°C, 50°C y 70°C y sus correspondientes curvas de ajuste (líneas sólidas) en función del contenido de níquel de cada acero.

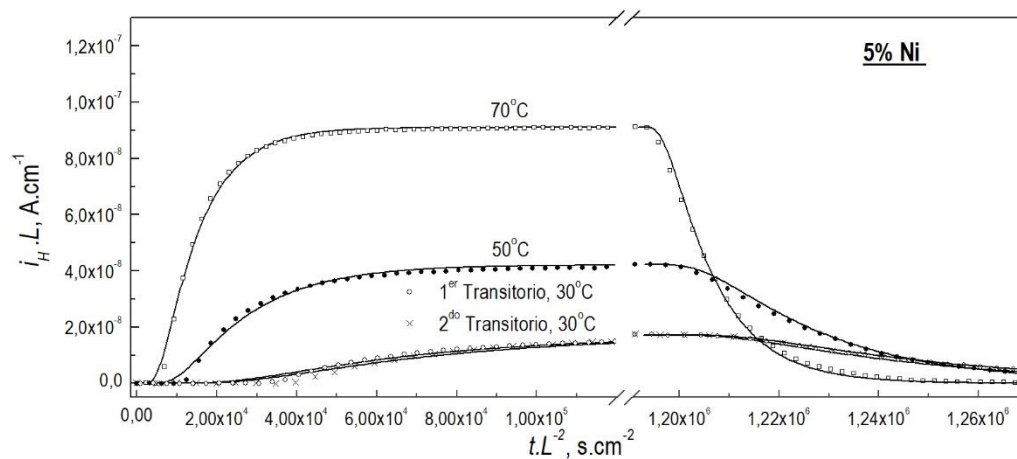


Figura 4.5 (cont.). Transitorios de carga y de desorción obtenidos por permeación de hidrógeno obtenidos experimentalmente (símbolos) mediante carga gaseosa a 30°C, 50°C y 70°C y sus correspondientes curvas de ajuste (líneas sólidas) en función del contenido de níquel de cada acero.

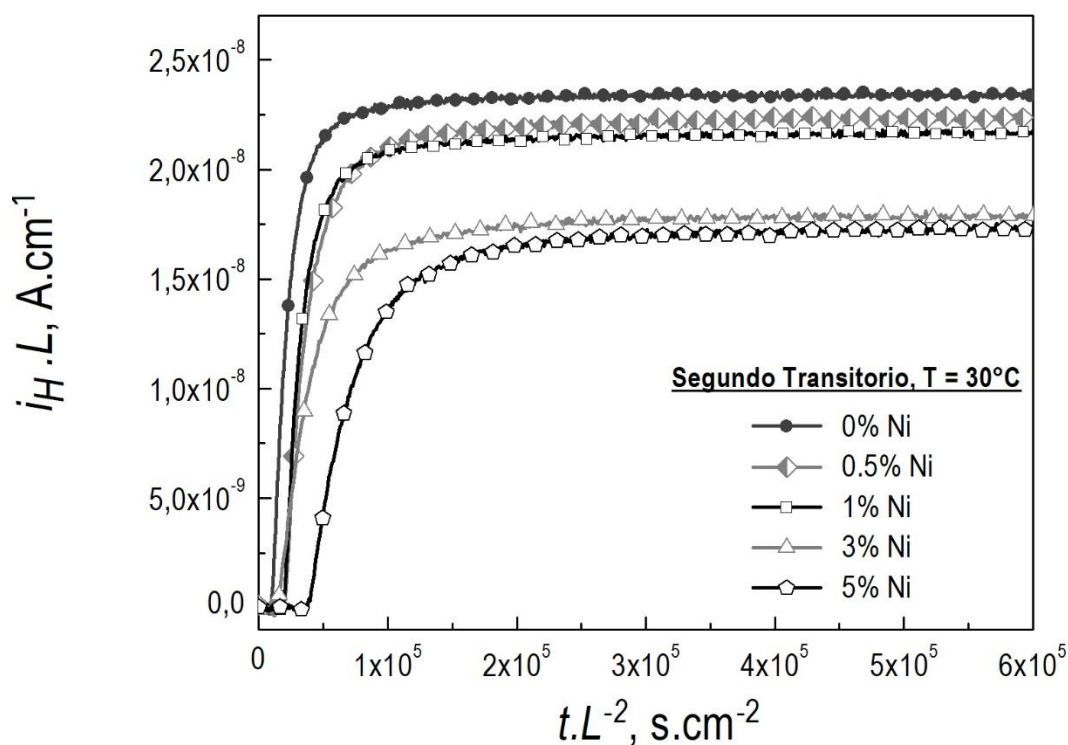


Figura 4.6. Segundo transitorio creciente de permeación de hidrógeno a 30°C de acuerdo al contenido de níquel de cada muestra.

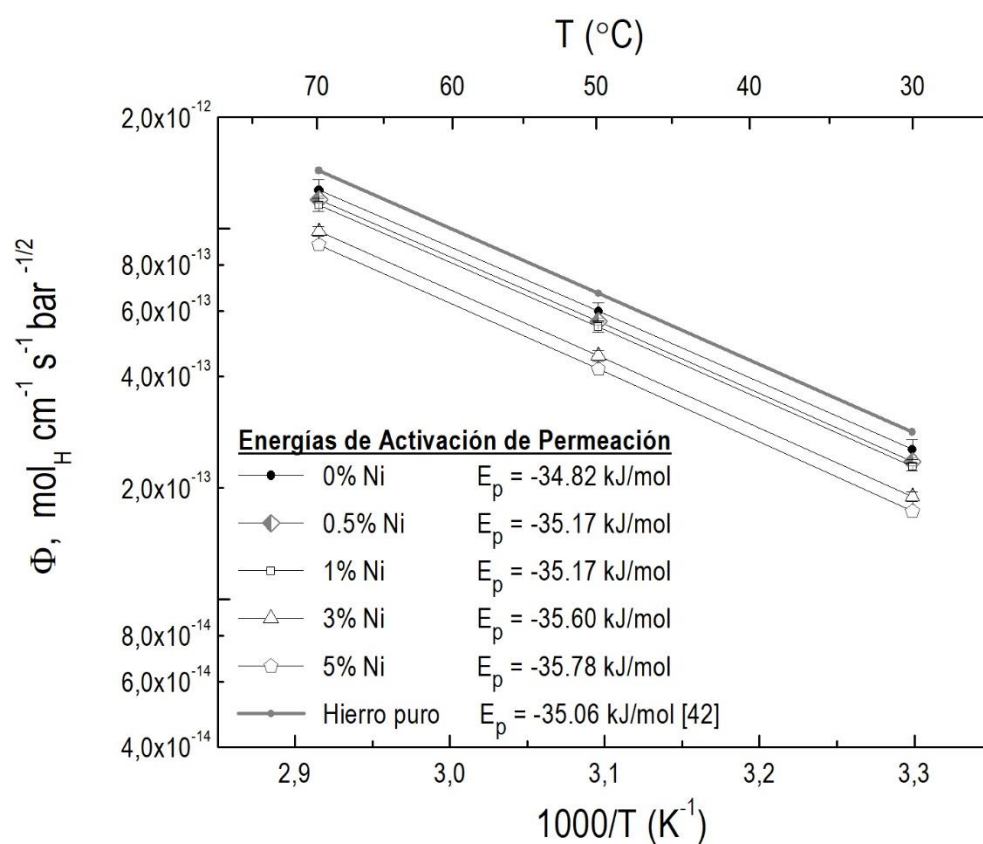


Figura 4.7. Gráfico de Arrhenius para los coeficientes de permeación calculados para hierro puro⁴² y los aceros de interés a 30°C, 50°C y 70°C. Las energías de activación de permeación indicadas se calcularon a partir de la pendiente de las rectas de ajuste. Las barras de error indican la desviación estándar.

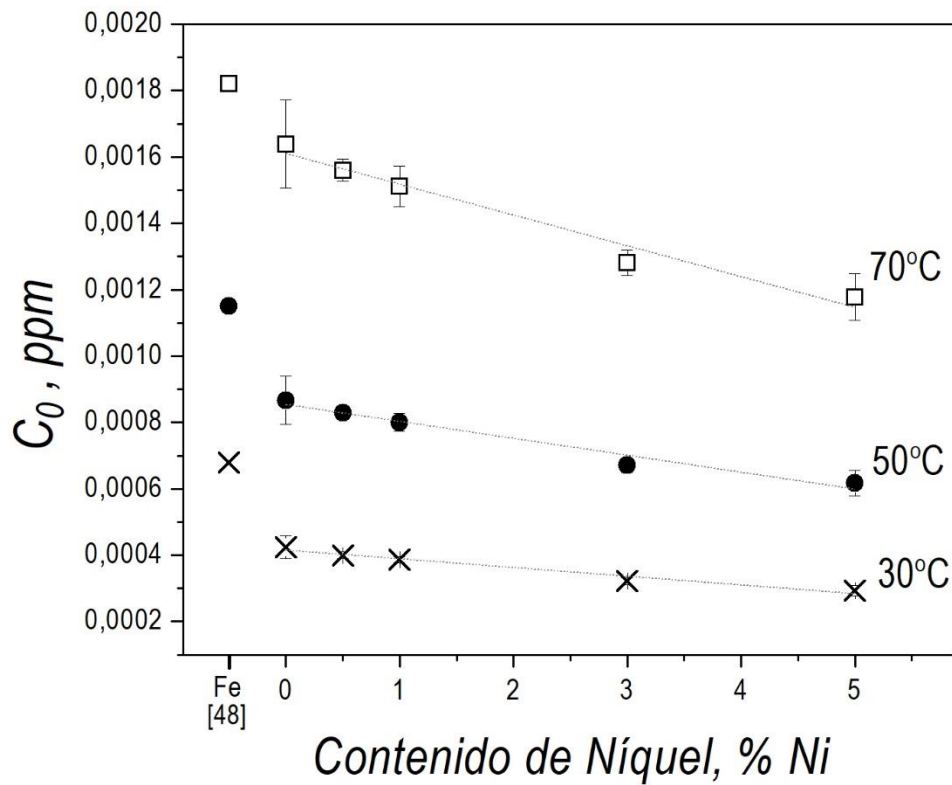


Figura 4.8. Concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales (C_0) para hierro puro⁴⁸ y en función del contenido de níquel en los aceros para cada temperatura de ensayo. Las barras indican la desviación estándar para cada par de probetas ensayadas y las líneas de trazo corresponden a los ajustes lineales por el método de cuadrados mínimos.

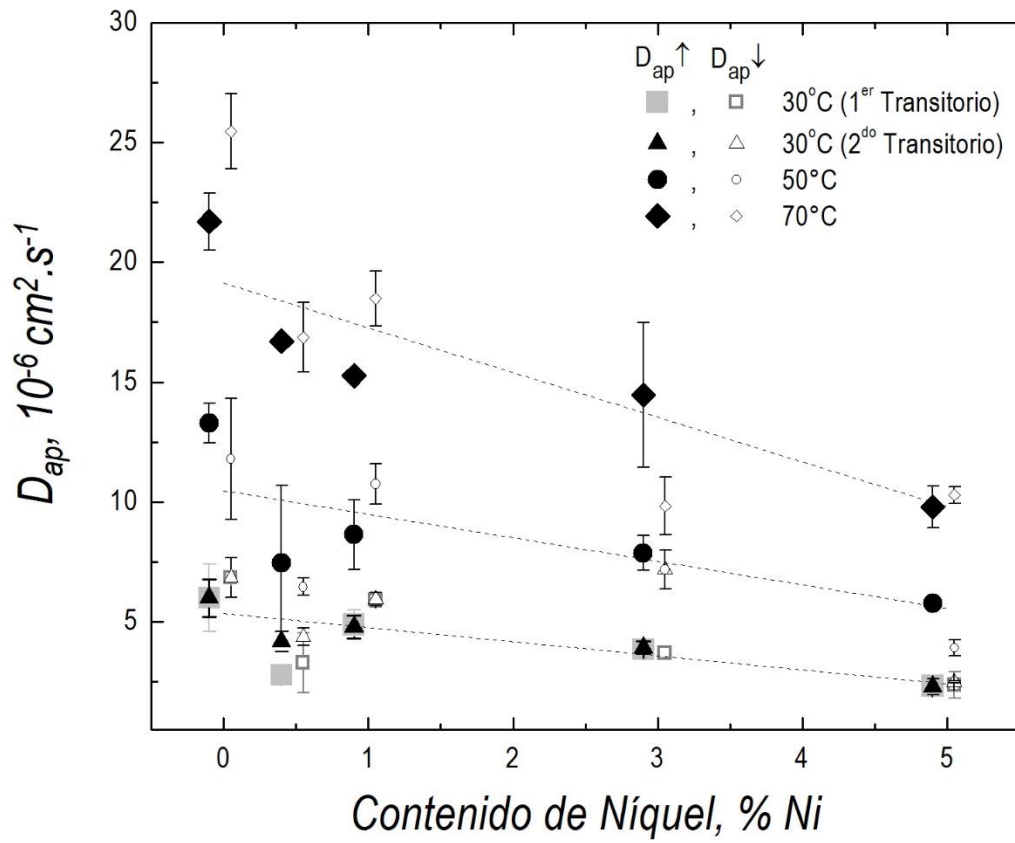


Figura 4.9. Coeficientes de difusión aparentes calculados para los transitorios de crecimiento, $D_{ap} \uparrow$ (símbolos llenos) y de decrecimiento, $D_{ap} \downarrow$ (símbolos vacíos) a 30°C, 50°C y 70°C. Excepto para el acero con 0,5%Ni, el resto de los materiales presentaron valores similares para los transitorios consecutivos a 30°C. Las barras de error representan la desviación estándar.

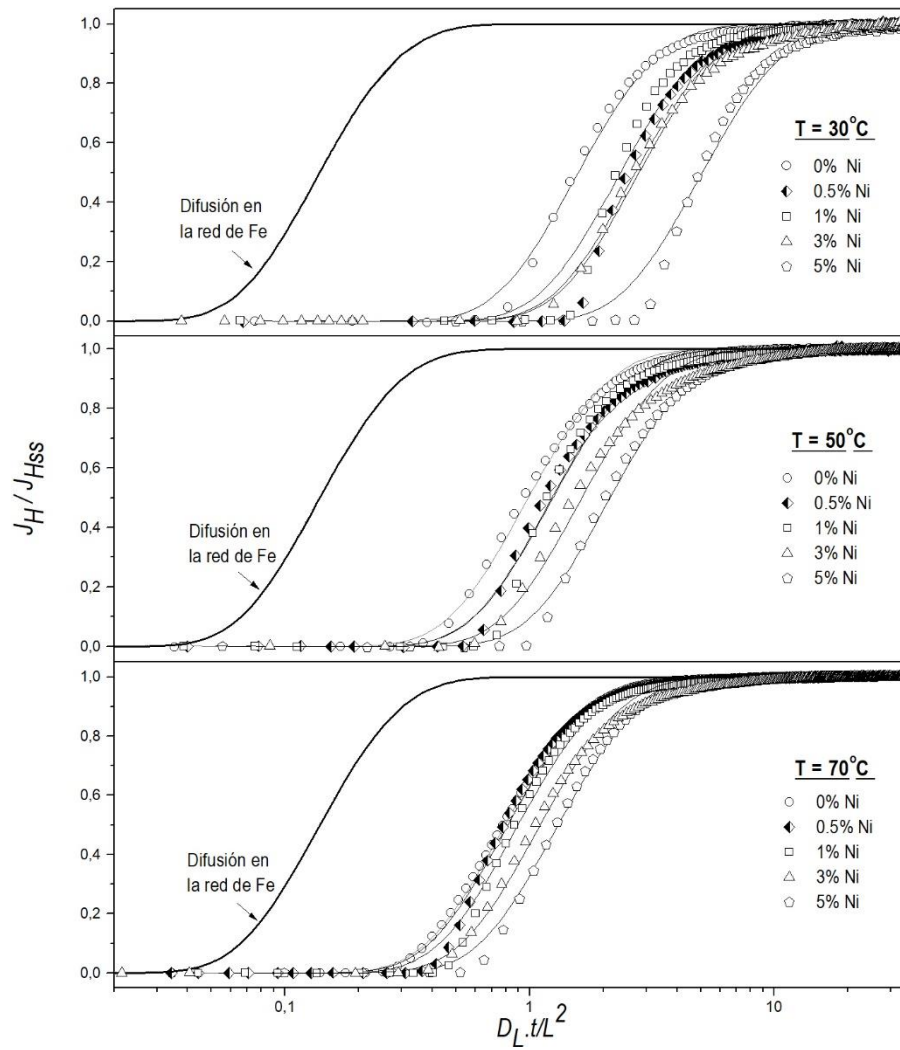


Figura 4.10. Transitorios de carga de hidrógeno experimentales (símbolos) junto a su correspondiente ajuste (líneas sólidas) normalizados por la densidad de corriente de permeación, i_{Hss} en función de $\tau = D_L t / L^2$ para cada acero a 30, 50 y 70°C. El transitorio de carga de hidrógeno teórico para hierro recocido en ausencia de trampas se señaló como “Difusión en la red de Fe”.

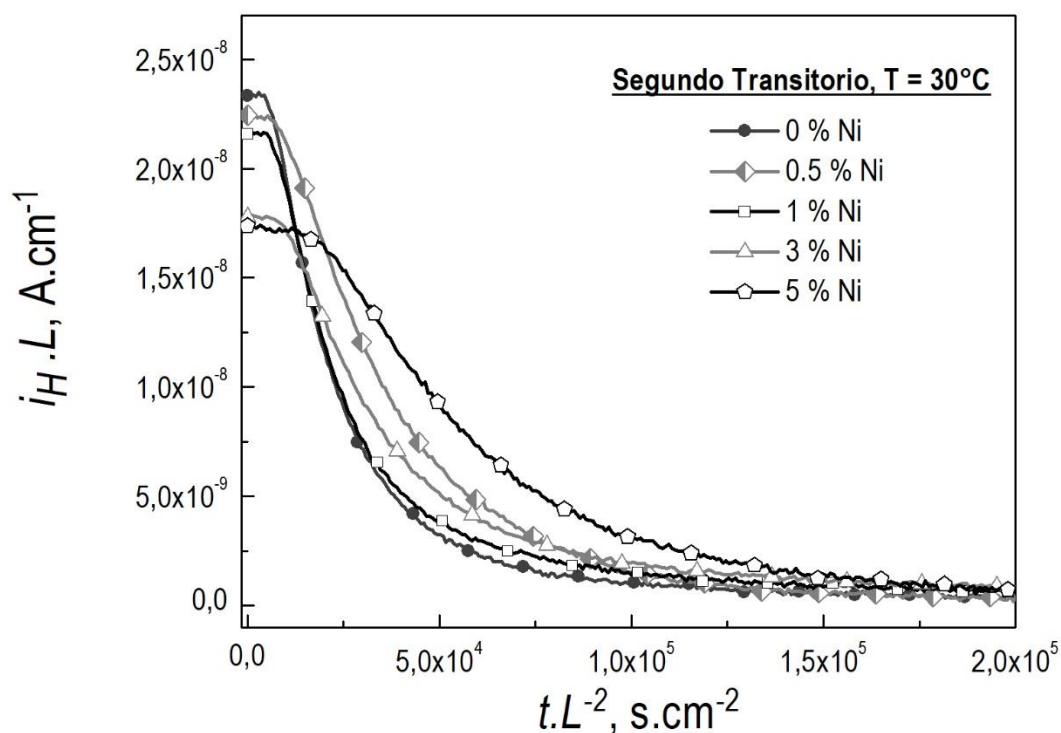


Figura 4.11. Transitorios de desorción de hidrógeno obtenidos a 30°C para los aceros utilizados en este trabajo.

4.4.1.2. Análisis del atrapamiento reversible

La concentración subsuperficial de hidrógeno en sitios intersticiales de la red del hierro y en trampas reversibles, $C_{0,r}$, correspondiente al lado de carga de la membrana expuesta a 1 atm de H_2 se calculó con dos métodos independientes entre sí. Por un lado se obtuvo $C_{0,r} \uparrow$, con la Ecuación 4.16 para los transitorios crecientes de permeación y por el otro, $C_{0,r} \downarrow$ mediante la Ecuación 4.19 para los decrecientes.

En el primer caso, se determinó la contribución del hidrógeno disuelto en los sitios de red, C_0 , a través de la Ecuación 4.12 y se obtuvo la concentración de hidrógeno atrapado reversiblemente, C_r , como la diferencia entre $C_{0,r} \uparrow$ y C_0 . Para el caso de los transitorios de descarga, se integró gráficamente cada curva y se obtuvo así la cantidad de hidrógeno desorbido por unidad de área, $q_{H,L}$, que a su vez se utilizó para calcular $C_{0,r} \downarrow$ de acuerdo a la Ecuación 4.19.

De acuerdo a los experimentos realizados, C_0 puede calcularse de manera independiente con un único método, correspondiente a la Ecuación 4.12. Por lo tanto, la contribución de la población subsuperficial de hidrógeno disuelto en los sitios normales de red a la concentración subsuperficial total, $C_{0,r}$, se indicó únicamente de manera explícita para los transitorios de carga. Cabe destacar que la diferencia entre los valores de $C_{0,r}$ calculado por ambos métodos se mantuvo por debajo del 10%, excepto para las muestras de 5% Ni a 50°C y la de 3% Ni a 70°C en las que $C_{0,r} \downarrow$ superó en más del 50% a $C_{0,r} \uparrow$. Debe tenerse en cuenta que la Ecuación 4.19 considera que la concentración de hidrógeno en la superficie de carga, C_0 , es fija y equivale a cero a lo largo de todo el transitorio de descarga. Por lo tanto, si durante alguno de los experimentos no se verificó esta condición, por ejemplo debido la presencia de una capa de Pd defectuosa, la $C_{0,r}$ calculada por el método utilizado pudo haber sido sobrestimada. Debido al alto nivel de concordancia obtenido entre los valores de $C_{0,r}$ calculada mediante ambos métodos (Figura 4.12) es posible confirmar que la fracción de ocupación de las trampas de hidrógeno fue baja para los materiales estudiados.

A partir de la Figura 4.12 se observa que $C_{0,r}$ se mantuvo aproximadamente en un orden de magnitud mayor que C_0 . A nivel general, se observó una correlación débil entre el contenido de níquel y $C_{0,r}$. Si bien la solubilidad aparente aumentó levemente con el %Ni en los aceros, los valores más altos de $C_{0,r}$ se obtuvieron para los aceros con 0,5% y 5% Ni. Esto pudo deberse a que $C_{0,r}$ depende del cociente entre J_{Hss} y D_{ap} , y ambos parámetros disminuyeron con el contenido de níquel en los aceros en un factor de 1,5 y 2 como se observa en las Figuras 4.8 y 4.12, respectivamente, dando lugar a un débil efecto del Ni.

Bajo la hipótesis de baja ocupación de las trampas reversibles se calculó la densidad de trampas reversibles, N_r , y el valor absoluto de la energía de atrapamiento, $|E_b|$, mediante la Ecuación 4.21. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 4.2, a partir de los cuales se observó que no hubo una correlación clara con el contenido de níquel en los aceros en comparación con el acero al carbono sin níquel. Estos resultados sugieren que otro defecto microestructural aparte de los átomos de níquel en solución sólida podría estar controlando el atrapamiento en estos aceros. Cabe destacar que los valores obtenidos para N_r y E_b son comparables con lo reportado por Husby para aceros ferrítico-perlíticos con la misma composición que los utilizados en este trabajo, ensayados por permeación de hidrógeno bajo carga catódica entre 15 y 70°C⁴⁷.

En los casos donde hay baja ocupación de las trampas, se verifica que la dependencia de la concentración de hidrógeno atrapado con la temperatura es proporcional a $\exp(|E_b| - E_s)$,^{37,59} donde E_b representa la energía de atrapamiento del hidrógeno en una trampa y es una cantidad negativa, y E_s es la energía de solución de hidrógeno desde la fase gaseosa, la cual es una cantidad positiva para el caso del H en la red de Fe que corresponde a un valor de 28,6 kJ mol⁻¹.⁵⁹ A partir de la Tabla 3 se observa que $|E_b| < E_s$, por lo que es posible predecir que la concentración de hidrógeno atrapado aumentará con la temperatura, pero a una velocidad mucho menor que la concentración de hidrógeno difusible, C_0 .³⁷ A partir de la Figura 4.12 se observa que la contribución de C_0 a la concentración total, $C_{0,r}$, aumentó con la temperatura, por ejemplo, para el acero sin níquel C_0 representó 8,5% de $C_{0,r}$ a 30°C, y 22% del valor de $C_{0,r}$ obtenido a 70°C. Para el acero con 5% Ni, se estimaron valores de C_r de $9,48 \pm 1,93 \times 10^{-3}$ ppm y $10,70 \pm 0,41 \times 10^{-3}$ ppm a 30°C y 70°C, respectivamente, mientras que C_0 representó el 3% y 10% de $C_{0,r}$ para esas dos temperaturas de ensayo.

Este análisis se validó luego de cuantificar la ocupación de las trampas reversibles, θ , de acuerdo a la relación entre la concentración de hidrógeno en las trampas y la densidad de las mismas, C_r/N_r . Excepto para el acero con 0,5% Ni para el que se obtuvo $\theta = 1,05 \times 10^{-4}$ a 30°C, el resto de los aceros evaluados presentaron un nivel de ocupación de trampas de un orden de magnitud menor ($\theta \approx 10^{-5}$) luego del primer transitorio, a partir del cual se saturaron las trampas irreversibles en caso de encontrarse presentes. En todos los casos, el nivel de ocupación de las trampas presentó un incremento leve como resultado del aumento correspondiente en C_r . A pesar de dicho aumento las trampas reversibles se encontraron ocupadas por debajo del 0,010%, lo que se encontró en acuerdo con la forma de los transitorios de los aceros evaluados cuando se compararon con el correspondiente a una red de hierro recocido en ausencia de trampas (Figura 4.10).

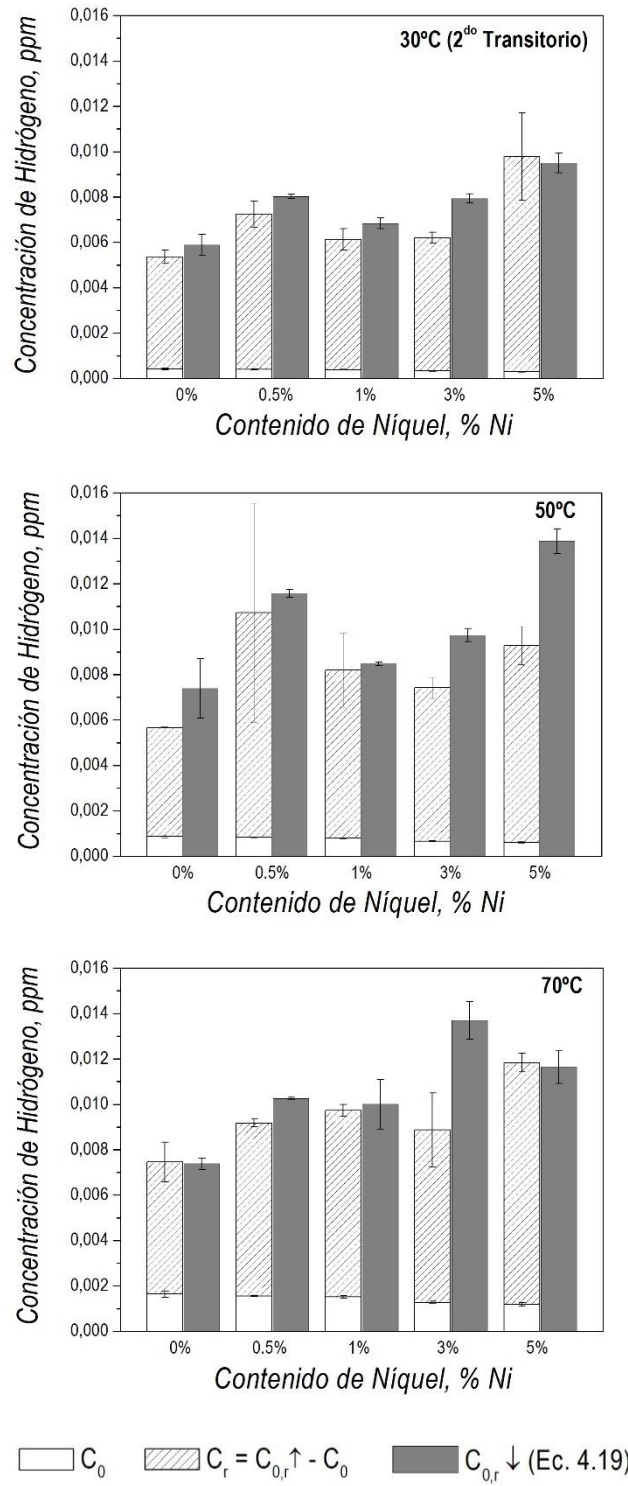


Figura 4.12. Concentración subsuperficial de hidrógeno total ($C_{0,r}$), en sitios intersticiales (C_0) y de hidrógeno atrapado reversiblemente (C_r) en función del contenido de níquel en los aceros estimadas a partir de los transitorios de carga y de descarga, para cada temperatura ensayada, en equilibrio con 1 atm de H_2 . Las barras indican la desviación estándar para cada par de probetas ensayadas.

Tabla 4.2. Energía de atrapamiento, $|E_b|$, y densidad de trampas, N_r , para los aceros evaluados.

%Ni	$ E_b $ [kJ mol ⁻¹]	N_r [sitios cm ⁻³]
0	25,9 ± 4,5	3,59 ± 4,17 x 10 ²⁰
0,5	26,9 ± 2,8	3,06 ± 2,90 x 10 ²⁰
1	21,6 ± 2,3	1,77 ± 1,41 x 10 ²¹
3	24,6 ± 3,7	9,08 ± 10,2 x 10 ²⁰
5	27,5 ± 5,4	6,29 ± 7.88 x 10 ²⁰

4.4.1.3. Análisis del atrapamiento irreversible

En la Figura 4.5 se observa que para el acero con 0,5% Ni el segundo transitorio a 30°C alcanza el estado estacionario en menor tiempo que el primero. Esto puede racionalizarse teniendo en cuenta que durante el segundo transitorio de carga, el hidrógeno difundió a través de un material cuyas trampas irreversibles ya se encontraban presaturadas. El término de “atrapamiento irreversible” se utiliza para denominar a aquellas trampas en donde el hidrógeno posee una probabilidad de escape muy baja. Sin embargo, en la literatura no hay una definición consistente de que tan baja debe ser dicha probabilidad. En la búsqueda de una definición práctica para las trampas irreversibles, Turnbull propone considerar a todas aquellas para las que la velocidad de fuga del hidrógeno es lo suficientemente baja, para un dado tiempo y temperatura.²⁰ Debido a que en este trabajo el desgasado correspondiente al primer transitorio de carga se llevó a cabo durante 18 horas a 30°C previo a circular H₂ nuevamente en la celda de generación, se consideraron como trampas irreversibles a aquellas que retuvieron el hidrógeno aún luego de concluido dicho procedimiento.

La concentración de hidrógeno irreversiblemente atrapado, C_i , se midió como el cociente entre el área comprendida entre los dos transitorios consecutivos a 30°C y el espesor de las membranas de acero para las dos muestras ensayadas.⁶⁰ De esta forma se obtuvo un valor medio de $C_i = 6,4 \pm 1,6 \times 10^{-4}$ ppm, comparable a los valores obtenidos para C_0 y aproximadamente un orden de magnitud menor a C_r .

4.4.2. Caracterización de la microestructura

El tamaño de grano austenítico previo medio se reporta en la Tabla 4.3 para cada acero utilizado en este trabajo de acuerdo al número ASTM correspondiente y el respectivo diámetro de grano medio, medido en μm . Se observó que el aumento del contenido de níquel refinó el tamaño de grano del acero, inclusive cuando este se encontró presente con una concentración de solo 0,5% Ni en dicho material.

Tabla 4.3. Tamaño de grano austenítico previo para los aceros utilizados en este trabajo expresados en función del Número ASTM [G] y su diámetro medio [μm].

% Ni	Número ASTM [G]	Diámetro Medio de Grano [μm]
0	6,55	33,0
0,5	7,44	24,3
1	7,97	20,2
3	7,30	25,5
5	8,06	19,6

En la Figura 4.13 se incluyen los mapas coloreados correspondientes a las figuras inversas de polo sobre el eje (Z IPF) y los mapas KAM obtenidos para los aceros con 0, 1 y 5% Ni con EBSD. A partir de los mapas de Z IPF, Figura 4.13 a) - c), no se observó una orientación preferencial de los granos. Los mapas KAM para 0 y 1% Ni revelaron una distribución similar para el nivel de deformación plástica en la microestructura de los aceros. Sin embargo, la distribución de deformación resultó más homogénea para los aceros que

contenían níquel. En todos los casos, los mayores valores de KAM fueron medidos en los bordes de grano austenítico previos y en el interior de los listones de martensita previos.

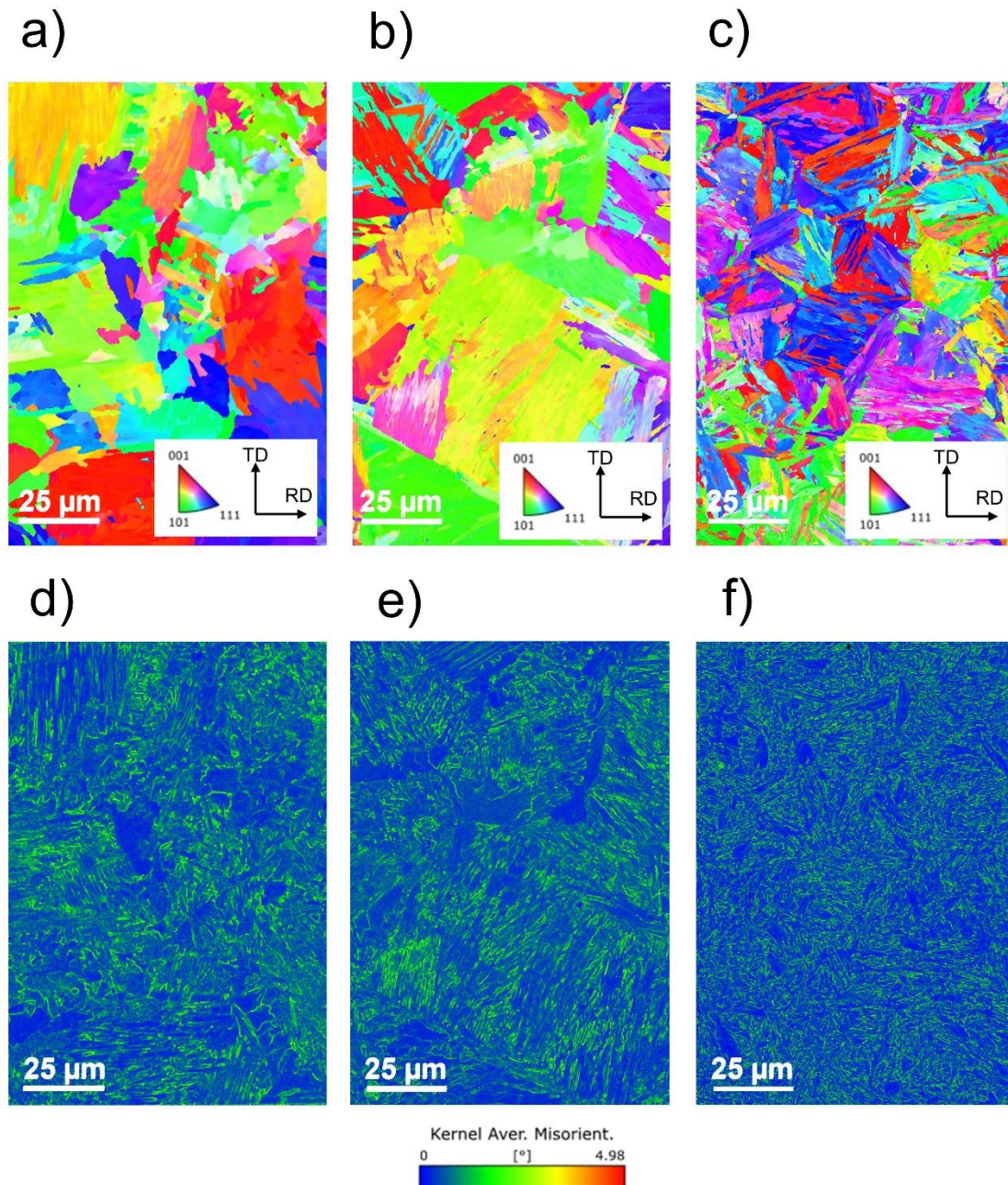


Figura 4.13. Mapas coloreados de orientación los granos de acuerdo a la dirección Z de las figuras de polos inversas de aceros con a) 0% Ni, b) 1% Ni, c) 5% Ni; d), e) y f) corresponden a los mapas de desorientación KAM para los aceros a), b) y c), respectivamente, obtenidos con EBSD a partir de los planos que contienen las direcciones transversal y de laminación.

El carácter de los bordes de grano de los aceros con 0, 1 y 5% Ni se analizó a partir de los patrones de EBSD obtenidos como se observa en la Figura 4.14. Los bordes de grano con un ángulo de desorientación mayor a 15° se consideraron bordes de alto ángulo (*high-angle boundaries*, HABs)⁵⁷, mientras que los que poseían un ángulo de desorientación entre 2° y 15° se caracterizaron como bordes de bajo ángulo (*low-angle boundaries*, LABs). La adición de níquel a los aceros incrementó la proporción de HABs desde ~38% para el acero sin níquel a ~54% para aquel que contenía 5% Ni.

Se observó que la microestructura analizada con EBSD consistió de martensita revenida y no se detectaron otras fases perjudiciales como austenita retenida o martensita sin revenir. Mediante MEB se analizó el tamaño de los carburos presentes en la microestructura, Figura 4.15. Debido a que el níquel no participa en la formación de carburos y que los aceros estudiados no contenían otros elementos aleantes, se consideró que los carburos presentes correspondían únicamente a Fe_3C . Se utilizó un software de procesamiento de imágenes para medir el diámetro de las partículas. En el caso de carburos alargados, se consideró el radio mayor. Para cada aleación se obtuvo un valor promedio luego de cien mediciones correspondientes a 14 nm, 12 nm, 14 nm, 13 nm y 15 nm para los aceros con 0, 0,5, 1, 3 y 5% Ni, respectivamente. En acuerdo con lo reportado por otros autores, a medida que el contenido de níquel aumentó en los aceros no se observó engrosamiento de los carburos.⁶¹

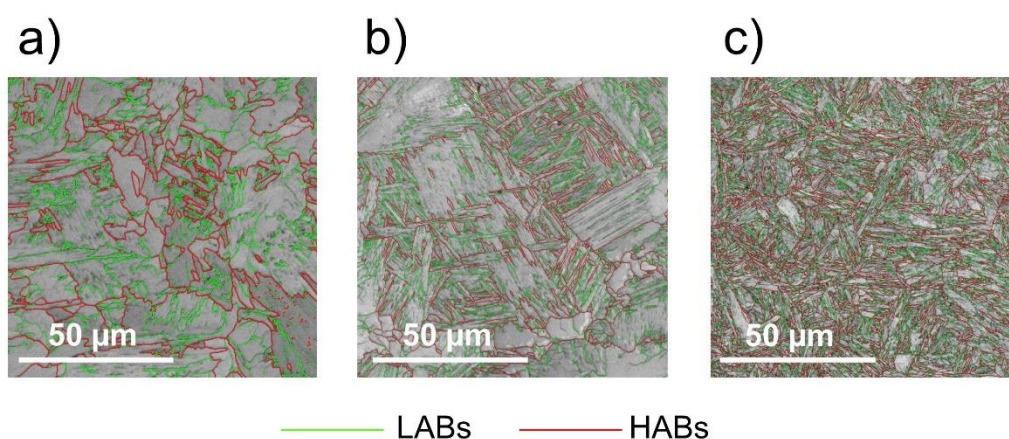


Figura 4.14. Análisis del carácter de borde de grano con EBSD para los aceros con a) 0% Ni, b) 0,5% Ni y c) 5% Ni.

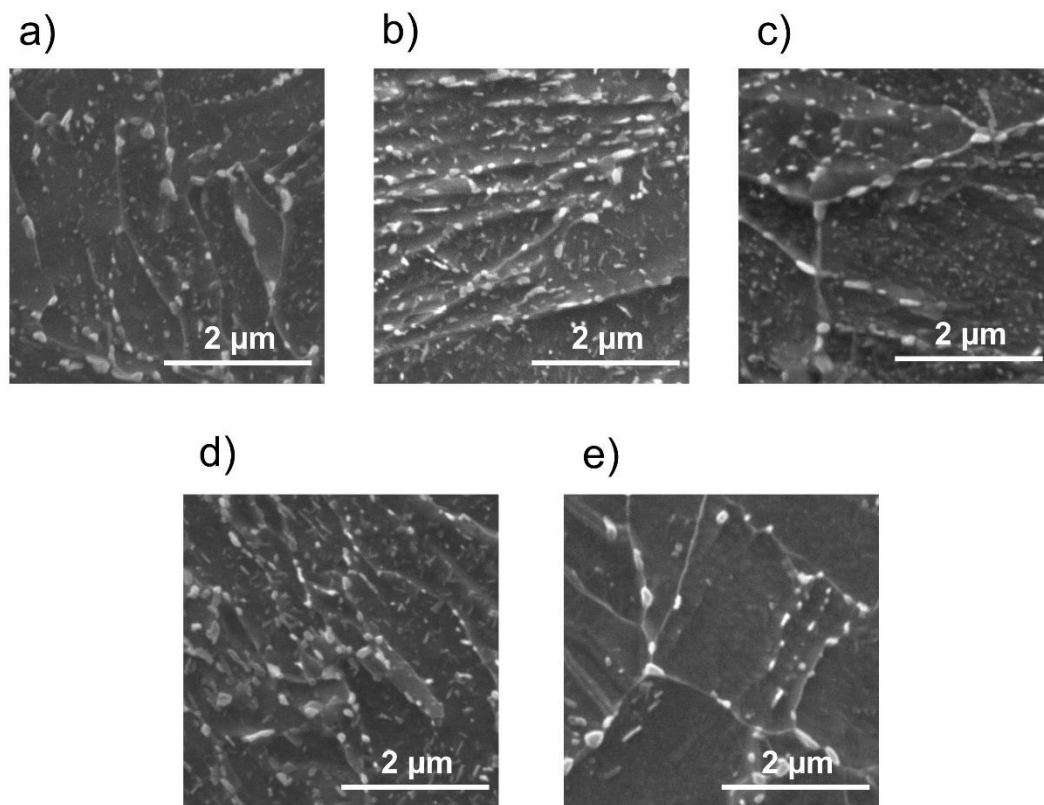


Figura 4.15. Micrografías obtenidas con MEB donde se muestran los carburos y su distribución para los aceros con a) 0% Ni, b) 0,5% Ni, c) 1% Ni, d) 3% Ni y e) 5% Ni, a una magnificación de 40.000 X, Ataque con Nital al 2%.

4.4.3. Efecto de la microestructura en el atrapamiento de hidrógeno

A partir de la caracterización de la microestructura de los aceros se estimó la contribución de tres posibles tipos de trampas a N_r . Se evaluó el rol de los átomos de níquel en solución sólida en la red de hierro, la influencia de los bordes de grano, como así también el rol de las interfaces ferrita- Fe_3C en el atrapamiento reversible de hidrógeno observado mediante los ensayos de permeación. Debido a que los aceros evaluados contenían menos de 9 ppm de azufre, las interfases correspondientes a inclusiones no metálicas no se consideraron en el siguiente análisis. Aunque las dislocaciones pueden actuar como potenciales sitios de trampas, notar que los mapas KAM de la Figura 4.13 no evidenciaron una acumulación de deformación plástica posterior al

tratamiento térmico de revenido realizado en función del contenido de níquel de los aceros. La densidad de dislocaciones se estimó indirectamente, considerando que, para los aceros templados y revenidos como los de este trabajo, la misma disminuye con el aumento de la temperatura de revenido.⁶² La densidad de dislocaciones no fue medida en este trabajo a pesar de que es esperable que la misma varíe con los parámetros del tratamiento térmico y la composición química de la aleación^{62,63}. De acuerdo a la temperatura de revenido que se utilizó (550°C - 575°C), es esperable una densidad de dislocaciones aproximada de $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ para los aceros ensayados.⁶² Conociendo la densidad de dislocaciones, expresada como la longitud de líneas de dislocación por unidad de volumen, es posible estimar teóricamente la densidad de sitios de atrapamiento de hidrógeno disponibles a partir del cociente entre ese valor y el parámetro de la red cristalina de $\alpha\text{-Fe}$, $a_{\alpha\text{-Fe}}$.⁴⁰ Utilizando $a_{\alpha\text{-Fe}} = 0,287 \text{ nm}$ de acuerdo a lo reportado por Seki *et al.*,⁶⁴ se estimó que la densidad de trampas debido a la presencia de dislocaciones correspondería a $1,4 \times 10^{18} \text{ sitios cm}^{-3}$, es decir, más de dos órdenes de magnitud menor que las densidades de trampas calculadas en este capítulo.

Para estimar el efecto del níquel como soluto en los aceros se asumió que el mismo se encontraba como un defecto puntual en la microestructura, considerando una capacidad de atrapamiento de 1 átomo de H por cada átomo de Ni. Adicionalmente, se asumió que todos los átomos de níquel presentes en el acero se encontraban formando una solución sólida sustitucional con el hierro. El número de átomos de Ni se estimó como $\delta_{Fe} N_A \%Ni / 100 M_{Ni}$, donde δ_{Fe} es la densidad del hierro, N_A el número de Avogadro y M_{Ni} es la masa atómica del níquel. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 4.4 donde se puede apreciar que los mismos fueron consistentes con el orden de magnitud de N_r obtenida a partir de los ensayos de permeación. Sin embargo, debido a que no se encontró una correlación clara entre N_r y el contenido de níquel de los aceros, no sería razonable atribuir el atrapamiento de hidrógeno observado, únicamente, a los átomos de Ni. Otras limitaciones para la implementación de este enfoque se encontraron en que el acero sin níquel presentó una densidad de trampas similar a la de la aleación con 0,5% Ni, y que la energía de atrapamiento para átomos de Ni en la red de hierro es aproximadamente -2 kJ mol^{-1} ²², es decir, un orden de magnitud menor a los valores de E_b obtenidos en este trabajo.

Tabla 4.4. Densidad de trampas [sitios cm⁻³] estimada para átomos de Ni en solución sólida, bordes de granos austeníticos previos e interfases ferrita-Fe₃C para los aceros ensayados en función del contenido de níquel.

Tipo de Trampa	0% Ni	0,5% Ni	1% Ni	3% Ni	5% Ni
Átomos de Ni en solución sólida	0	4,04 x 10 ²⁰	8,08 x 10 ²⁰	2,43 x 10 ²¹	4,06 x 10 ²¹
Bordes de granos austeníticos previos	2,21 x 10 ¹⁸	3,01 x 10 ¹⁸	3,62 x 10 ¹⁸	2,86 x 10 ¹⁸	3,73 x 10 ¹⁸
Interfases Ferrita-Fe₃C	6,22 x 10 ¹⁸	7,26 x 10 ¹⁸	6,02 x 10 ¹⁸	6,81 x 10 ¹⁸	6,07 x 10 ¹⁸

La densidad de trampas asociadas a los bordes de granos austeníticos previos se calculó utilizando el diámetro medio de grano reportado en la Tabla 4.3 para cada aleación, representando cada grano austenítico previo como un cubo.⁴⁰ Para ello también se tuvo en cuenta que a bajas temperaturas, el hidrógeno se encontraba atrapado preferencialmente en los intersticios tetraédricos^{23,65} de la red de α -Fe que se encuentran ubicados sobre los planos {100} y cuya área puede obtenerse como $a_{\alpha-Fe}^2/2$, con $a_{\alpha-Fe} = 0,287$ nm⁶⁴. La densidad de trampas así calculada fue del orden de $\approx 10^{18}$ sitios cm⁻³. Los resultados detallados en la Tabla 4.4 indicaron que el poder del Ni en la refinación del tamaño de grano tuvo un impacto menor en la densidad de trampas calculada para los bordes de granos, la cual aumentó débilmente con el contenido de Ni en los aceros. La energía de atrapamiento para este tipo de defecto lineal varía con el grado de desorientación entre granos, por lo que los bordes de grano de bajo ángulo de desorientación pueden considerarse como trampas de hidrógeno débiles o reversibles ($E_b = -9.6$ - -20.4 kJ mol⁻¹)^{22,40}, mientras que los bordes de grano de alto ángulo pueden actuar como trampas fuertes o irreversibles ($E_b = -48.0$ - -53.2 kJ mol⁻¹)²². A pesar de que mediante el análisis con EBSD se verificó un aumento en la densidad de bordes de grano de alto ángulo para el acero con 5% Ni, no se evidenció un cambio significativo en el valor de E_b con el contenido de níquel.

Mediante la técnica de microimpresión de hidrógeno⁶⁶ otros autores demostraron que las interfaces entre la matriz y los carburos de cementita pueden comportarse como sitios preferenciales de atrapamiento de H en

aceros de bajo y medio carbono en un rango amplio de microestructuras^{63,67}. La influencia en el atrapamiento de H de dichas interfases se estimó para los aceros de este trabajo de acuerdo al procedimiento descrito por Castaño-Rivera, considerando el área de una trampa de H equivalente a $a_{\alpha-Fe}^2/2$ y asumiendo que todo el carbono presente en los aceros se encontraba distribuido en carburos de Fe_3C esferoidales. Utilizando el diámetro medio de los carburos reportados en la Sección 4.3.2, se calcularon densidades de trampas de alrededor de 6×10^{18} sitios cm^{-3} correspondientes a las interfases de ferrita- Fe_3C presentes en los aceros. Estos valores se encontraron dos órdenes de magnitud por debajo de los calculados para N_T . En la literatura disponible, estas interfases son consideradas como trampas irreversibles y se les asocia una energía de atrapamiento $E_b = -78.3$ kJ mol⁻¹.²² El carácter del atrapamiento de H provisto por estos defectos puede modificarse en función del tamaño, forma y distribución de los carburos de acuerdo al tratamiento térmico realizado en aceros de composición similar. Por ejemplo, para un acero SAE 1045 tratado térmicamente para obtener microestructuras ferrítico-perlíticas, ~ 100% de martensita revenida y carburos esferoidizados, los valores de E_b se encuentran en -18.4 , -29.7 y -36.4 kJ mol⁻¹, respectivamente.⁶⁸ Sin embargo, para un acero A516 Gr.60 con 0,12% C se reporta una energía de atrapamiento de -45 kJ mol⁻¹, independientemente de encontrarse normalizado o templado y revenido a bajas o altas temperaturas.⁶³

Cabe destacar que aceros de baja aleación como los estudiados en este trabajo evaluados mediante la técnica de microimpresión de H y posteriormente a un templado revelaron un atrapamiento significativo en los bordes de listones martensíticos.⁶³ Sin embargo, la cantidad de hidrógeno atrapada en los bordes de los listones martensíticos previos disminuyó considerablemente luego de un tratamiento de revenido tanto a 180°C como a 500°C.⁶³ En ese trabajo el hidrógeno atrapado se visualizó como granos de plata depositados sobre las interfases mencionadas mediante MEB.⁶³ Debido a que en este trabajo se condujeron los tratamientos de revenido entre 550 y 575°C, es razonable esperar un efecto menor en el atrapamiento de H debido a los bordes de listones previos de martensita.

4.5. Discusión

La adición de níquel como aleante refinó la microestructura de los aceros a través de una reducción del tamaño medio de los granos austeníticos previos. La distribución del carácter de los bordes de grano medida mediante EBSD también se vio afectada con el aumento del contenido de níquel. En particular, se observó una fracción mayor de bordes de grano de alto ángulo en el acero con 5% Ni respecto de la aleación sin níquel. Para todos los aceros evaluados se observó una microestructura compuesta en su totalidad por martensita revenida con carburos de Fe_3C distribuidos homogéneamente en bordes de granos austeníticos previos y de listones martensíticos previos.

4.5.1. Efecto del níquel en el coeficiente de permeación

Normalmente, el coeficiente de permeación es considerado una medida de la resistencia que presenta el material a la difusión del hidrógeno debido a que en esencia representa el producto de la solubilidad y la difusividad en estado estacionario.³⁷ En este trabajo se encontró un muy buen ajuste de la permeabilidad de los aceros evaluados con el comportamiento esperado por la Ley de Arrhenius con el aumento de la temperatura. Adicionalmente, la permeabilidad de hidrógeno de los aceros evaluados en este trabajo presentó una dependencia con la temperatura similar a la del hierro puro⁴².

Sin embargo, con el aumento de Ni en las aleaciones se registró una disminución en el coeficiente de permeabilidad obtenido, Figura 4.7. Otros autores reportaron un comportamiento similar para un acero API 5L Gr.60⁴⁰ y un acero al carbono con 0,4% C⁶⁹, ambos con una microestructura de martensita revenida. Cualitativamente, el efecto del Ni en Φ es similar al observado por Gadgeel y Johnson para el C, debido a que estos autores observaron una disminución del coeficiente de permeación cuando el contenido de este elemento aumentó de 0 a 1,2% en un rango de temperaturas entre 500 y 900 K.⁷⁰ Sin embargo, la influencia del Ni fue moderada en comparación a la reportada para el C. En este sentido, mientras la permeabilidad de los aceros disminuyó más de tres veces con el aumento de 0 a 1,2% C, para los aceros con Ni se observó una disminución en Φ en un factor de 1,5 cuando se aumentó su contenido de 0 a 5% en los mismos, Figura 4.7. Este factor de 1,5 observado con el incremento de Ni también aplica a J_{Hss} y por lo tanto al valor de C_0 obtenido de acuerdo a la Ecuación 4.12.

Todos los aceros estudiados presentaron una pendiente del gráfico de Arrhenius de la Figura 4.7, $\log(\Phi)$ vs. $1/T$, cercana a -35 kJ mol^{-1} correspondiente a la energía de activación de permeación para el hierro puro. Considerando una energía de activación para la difusión de hidrógeno en los sitios intersticiales de la red de Fe de $E_d = 5,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^{23,48}, se obtuvo un valor de energía de solución de hidrógeno en sitios de red, E_s , de alrededor de 29 kJ mol^{-1} en acuerdo con lo reportado por otros autores para hierro puro^{37,59}.

4.5.2. Influencia del Ni en la solubilidad de H

A 1 bar de presión de H_2 , la solubilidad de hidrógeno en los sitios intersticiales normales de red, C_0 , se obtuvo dividiendo el coeficiente de permeación (Ecuación 4.11) por el coeficiente de difusión en la red de Fe, D_L (Ecuación 4.13). C_0 aumentó con la temperatura del ensayo y disminuyó con el contenido de Ni en los aceros, Figura 4.8. Para todas las temperaturas estudiadas, la solubilidad de H obtenida para el acero libre de níquel fue menor que la calculada para H en hierro puro con la Ecuación 4.23 ⁴⁸. Esto se encuentra en acuerdo con los resultados presentados por Johnson y Wu, a partir de los cuales se indica que la concentración de hidrógeno en los sitios intersticiales de la red de Fe disminuye cuando aumenta el %C en los aceros.⁷¹ Adicionalmente, Johnson y Wu también proponen un efecto de la microestructura en la solubilidad debido a que aceros templados y revenidos estudiados por estos autores, similares a los utilizados en este trabajo, presentaron una solubilidad inferior a la de aceros en estado recocido.⁷¹

La solubilidad de H aparente, $C_{0,r}$, es decir la que además contempla el hidrógeno contenido en los sitios de atrapamiento, aumentó ligeramente en los aceros con Ni. La importancia de conocer la solubilidad de H en los aceros radica en que puede ser considerada como una medida de la susceptibilidad a sufrir SSC que posee un material.^{22,24} Para un dado nivel de tensiones, la nucleación y posterior crecimiento de una fisura originada por SSC ocurre cuando se alcanza la concentración crítica de hidrógeno en un sitio potencial de fisuración.^{22,24} Por lo tanto, debido a que C_0 disminuye gradualmente con el contenido de níquel en la aleación, podría sugerirse que incluir este elemento en la química de los aceros beneficiaría la resistencia al SSC o al menos no tendría un efecto negativo sobre esta.²⁵ Sin embargo, al considerar la concentración subsuperficial de hidrógeno aparente medida con la Ecuación 4.16, se observó que el níquel en cantidades muy bajas (0,5% Ni) o muy altas (5%Ni) tendría el mismo efecto en la resistencia al SSC debido a que ambas aleaciones presentaron los mayores niveles de $C_{0,r}$. Los aceros con

1% Ni y 3% Ni arrojaron valores de $C_{0,r}$ menores y similares entre sí, pero fue para el acero al carbono sin níquel que se verificaron los valores mínimos de la concentración subsuperficial aparente a las tres temperaturas de ensayo utilizadas.

4.5.3. Difusividad aparente y atrapamiento de H en los aceros con Ni

La difusividad aparente, medida en términos de D_{ap} , disminuyó con un mayor contenido de níquel en los aceros. Esto se encontró en línea con lo reportado por otros autores para aceros ferrítico-perlíticos con la misma composición utilizada en este trabajo⁴⁷, como así también para aceros comerciales y de laboratorio con distinto contenido de Ni estudiados por otros autores en estado templado y revenido^{25,39} y otros estados metalúrgicos³³.

Independientemente del contenido de níquel y para las tres temperaturas evaluadas, los aceros ensayados por permeación de hidrógeno electroquímica bajo carga gaseosa mostraron un D_{ap} de un orden de magnitud menor que el correspondiente al hierro puro en estado recocido, D_L (Ecuación 4.13). Dicho retardo en la difusividad de los aceros estudiados en este trabajo puede deberse a la presencia de sitios especiales o trampas donde el hidrógeno permanece mayor tiempo. Excepto para el acero con 0,5%Ni para el cual se midió una baja concentración de hidrógeno atrapado irreversiblemente, se consideró que el atrapamiento fue de carácter reversible. Esto se encuentra en acuerdo con el comportamiento reportado para los aceros ferrítico-perlíticos con un contenido de hasta de 3%Ni ensayados por Husby y colaboradores.²⁶

Ferris y Turnbull analizaron el efecto del atrapamiento irreversible en los transitorios de carga de H y observaron que este origina un retraso temporal significativo respecto del obtenido para una red de Fe sin trampas, y que los mismos adquieren una forma escalonada por el aumento en la pendiente de las curvas, aún para un número bajo de sitios de atrapamiento irreversible por unidad de volumen.⁴⁹ En la bibliografía consultada no se reporta al níquel como un elemento que promueva el atrapamiento irreversible. En función del análisis de la forma y el solapamiento entre los transitorios consecutivos a 30°C, se asumió que excepto para el acero con 0,5%, el atrapamiento irreversible fue despreciable, o que de encontrarse ese tipo de trampas, las mismas se encontraban presaturadas al tiempo de comenzar los ensayos. Adicionalmente, el buen ajuste con las Ecuaciones 4.15 y 4.18 de los transitorios experimentales para los que tampoco se observan cambios de pendiente respecto del transitorio calculado para la red de Fe libre de trampas

(Figura 4.10), alentó la verificación de baja ocupación de las trampas reversibles.

Bajo la hipótesis de baja fracción de ocupación de trampas se calculó la energía de atrapamiento, E_b , para la cual no se observó una variación significativa con el contenido de Ni en los aceros. El acero con 5% Ni presentó el mayor valor de $|E_b| = 27,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, mientras que el menor valor de energía de atrapamiento se obtuvo para el acero con 1% Ni, con $|E_b| = 21,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. El acero sin níquel presentó una energía de atrapamiento intermedia, $|E_b| = 25,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, por lo que no fue posible obtener una relación directa entre E_b y el contenido de Ni. Tampoco se observó una dependencia clara de la densidad de trampas, N_r , con el %Ni en los aceros. Para los aceros con 0,5, 1, 3 y 5% Ni se obtuvo una proporción para la cantidad de sitios de atrapamiento de 0,85, 4,9, 2,5 y 1,75, respecto del acero sin níquel.

La obtención de valores de E_b similares para todos los aceros, sumado a que no se observó un aumento en la densidad de trampas con el incremento del %Ni, podría indicar que el efecto de este elemento en el atrapamiento de H fue menor. De acuerdo a estos resultados, es posible suponer que el atrapamiento de H se encuentra gobernado por otro defecto microestructural en estos aceros, ya sea por su cuenta o en combinación con el propiciado por los átomos de Ni en solución sólida.

De acuerdo a Oriani, el atrapamiento de H predomina en las interfaces sólido-sólido de los aceros, mientras estos hayan sido sometidos previamente a procesos de deformación en frío.³² En este trabajo y partiendo de un conjunto de suposiciones, se estimó la densidad de trampas teórica correspondiente a bordes de granos austeníticos previos y a las interfases ferrita- Fe_3C , Tabla 4.4. Para aceros ferríticos-perlíticos con la misma composición que los de este trabajo, Husby *et al.* reporta que $|E_b|$, obtenida a partir de ensayos de permeación bajo carga catódica, aumenta de 22.5 a 27.1 kJ mol^{-1} cuando el contenido de níquel se incrementa de 0 a 2% Ni en acuerdo con valores de energía de atrapamiento correspondientes a la interfase ferrita-perlita.⁴⁷ En un acero con 0,45% C, se encontraron valores de E_b para la interfase ferrita-carburos de -36.4 , -18.4 kJ , y $-29.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para carburos pertenecientes a una microestructura esferoidizada, perlítica y martensítica (revenida), respectivamente.⁶⁸

La similitud encontrada entre E_b y N_r , independientemente del contenido de Ni, refleja la semejanza de la microestructura de los aceros estudiados en este trabajo. Debe tenerse en cuenta que dichos aceros fueron templados y revenidos para obtener propiedades mecánicas homogéneas indistintamente del %Ni. Adicionalmente, el tamaño de los carburos osciló entre 12 y 15 nm

para todas las aleaciones ensayadas. Algunos autores sugieren que el Ni al ser segregado por la cementita, evita su engrosamiento y su alargamiento, asistiendo así al refinamiento del tamaño y de la forma de los carburos.⁶¹ Debe tenerse en cuenta que la hipótesis principal utilizada para analizar los parámetros de atrapamiento de H en este trabajo está basada en que este fenómeno se encuentra gobernado por un único tipo de trampa reversible.³² Sin embargo, los aceros de baja aleación cuentan con una diversa población de defectos microestructurales como los detallados en la sección 4.3.3, por lo que los parámetros de atrapamiento obtenidos probablemente reflejan una capacidad de atrapamiento efectiva correspondiente a dicha variedad de caracteres de la microestructura presentes en estos aceros.

El efecto menor del Ni en los parámetros de atrapamiento de H en la matriz de hierro se contrastó con el de otros elementos de aleación, como el Ti.³⁹ En los aceros de baja aleación, el titanio participa en la formación de carburos, TiC, como así también puede encontrarse en solución sólida en la red de Fe. Los valores de energía de atrapamiento reportados por otros autores corresponden a $-89.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ cuando se encuentra como TiC, y $-20.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ cuando forma una solución sólida con el hierro.³⁹ Mientras que un acero con 5% Ni presentó un D_{ap} correspondiente a la mitad del medido para el acero sin Ni, Pressouyre encontró que la adición de 1,5% Ti a un acero de bajo carbono produjo una disminución de un orden de magnitud en el D_{ap} medido respecto del acero sin Ti.³⁹ En contraste con lo observado en este trabajo, Tabla 4.3, la densidad de trampas aumentó linealmente con el contenido de Ti en los aceros evaluados por Pressouyre.³⁹ Este efecto puede racionalizarse en términos de la expansión lineal sufrida por la red de Fe, la que es 2,5 veces mayor para el titanio que para la misma concentración de níquel, como así también debido al carácter de las interacciones electrónicas de ambos elementos con el H.⁶⁵

En función de este último factor, debe tenerse en cuenta que la capacidad de atrapamiento de H aumenta en presencia de gradientes de deformación en la red de hierro y que mientras que para el titanio y el hidrógeno se verifica una interacción electrónica atractiva, dicha interacción es repulsiva para el Ni-H.⁶⁵ En función a este comportamiento, Pressouyre sugiere que los elementos como el Ni, que se hallan a la derecha del Fe en la tabla periódica, pueden comportarse de manera opuesta a las trampas, es decir, como repelentes del H o “antitrampas” en los aceros.⁷²

En la vecindad de una antitrampa predominan las interacciones repulsivas con el H, por lo que actúa como un obstáculo que el H debe atravesar o rodear, dificultando su paso pero sin disolverlo.⁷² Esto da lugar a un aumento del camino de difusión del H, el cual puede estimarse como una distancia

proporcional a la fuerza de repulsión ejercida por cada átomo del elemento antitrampa en la matriz o bien en función del tamaño del mismo,⁷² pero que en ambos casos resulta en un retardo en la difusividad del H.

De acuerdo a Pressouyre, una antitrampa se origina por el efecto de átomos de elementos aleantes disueltos en una matriz de Fe-BCC, y puede ser representada por:⁷²

- i. un repelente del hidrógeno si en ella predominan las fuerzas repulsivas, por ejemplo a) átomos que introducen un exceso de electrones a la banda 3d de la nube de electrones del enlace metálico (elementos a la derecha del hierro en la tabla periódica), b) átomos cuyo coeficiente de primer orden para la energía de interacción con el hidrógeno es positivo^[1], c) átomos sustitucionales que generan compresión en la red por ser más voluminosos que los de hierro u otros defectos que introducen un campo de tensiones de compresión en la red, entre otros motivos; o por,
- ii. un obstáculo o discontinuidad física en la red que dificulta la difusión del hidrógeno a través de la misma, como en el caso de un precipitado coherente que no disuelve hidrógeno.

Por lo tanto, no se podría descartar que el níquel en solución sólida en una red de hierro, como el caso de los aceros de este trabajo, haya actuado como un repelente, lo que podría explicar el bajo aumento producido por la adición de Ni en la solubilidad aparente de H (Figura 4.12) y el retardo en la difusividad (Figura 4.9).

Finalmente, debe tenerse en cuenta que la concentración de hidrógeno disuelto durante los ensayos de permeación bajo carga gaseosa es pequeña en comparación al generado catódicamente en presencia de un veneno, como el H₂S, que promueve su absorción en el acero. Por lo tanto, la principal ventaja de utilizar la técnica de permeación gaseosa es que la baja ocupación de trampas permite obtener resultados confiables en la difusividad y solubilidad aparentes.

Sobre la base de lo observado, la adición de níquel podría resultar beneficiosa para aumentar la resistencia al SSC, debido al retardo que representa en la difusión del hidrógeno y la disminución en la solubilidad y además, al no

^[1] Las fuerzas de atracción o repulsión de origen electrónico debido a la presencia de átomos intersticiales o sustitucionales en la red del hierro pueden caracterizarse por el coeficiente de la energía de interacción entre el hidrógeno (ε_H^j) y esos j-átomos en función de su concentración en %p/p (x_j), que deriva de la definición del coeficiente de actividad de hidrógeno f_H según: $\log f_H = \sum_j \varepsilon_H^j x_j$.³⁹

formar carburos no promueve el atrapamiento irreversible ni de alta energía a bajas temperaturas en los aceros.⁷²

4.6. Conclusiones

Un conjunto de cinco aceros al carbono con 0, 0,5, 1, 3 y 5% Ni templados y revenidos entre 550°C y 575°C con una tensión de fluencia promedio de 620 MPa y una microestructura compuesta de martensita revenida, fueron ensayados por permeación bajo carga gaseosa de H₂ con 99,999% de pureza y a 1 bar a 30°C, 50°C y 70°C. El efecto del Ni en la solubilidad y el transporte de H en estos aceros se evaluó partir del análisis de su microestructura y de los transitorios de permeación bajo la hipótesis de baja ocupación de trampas reversibles. Se puede concluir que:

1. La adición de Ni a los aceros refinó el tamaño de grano austenítico previo sin alterar el tamaño o la distribución de carburos. Mediante el análisis de los aceros con 0, 1 y 5% se concluye que no se observaron orientaciones cristalográficas preferenciales ni acumulación de deformación plástica luego del revenido.
2. El aumento del contenido de Ni en los aceros dio lugar a una disminución de la permeabilidad de H sin afectar a la energía de activación de permeación. Dicha disminución constó en un factor de 1,5 cuando se aumentó de 0 a 5% Ni en los aceros. Teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión de H en la red de Fe no depende del nivel de aleantes en los aceros, se observó que la solubilidad de H en la misma, C_0 , disminuyó con el contenido de Ni.
3. La difusividad aparente se obtuvo mediante el D_{ap} y la misma disminuyó a la mitad con una adición de 5% Ni al acero al carbono originalmente sin níquel. Mediante el ajuste de los transitorios de carga y de desorción de H se obtuvieron valores de D_{ap} similares. Esto se encontró en acuerdo con la hipótesis de baja fracción de ocupación de trampas reversibles.
4. La concentración subsuperficial de hidrógeno disuelto en sitios intersticiales de red y atrapado en trampas reversibles, $C_{0,r}$, tuvo una ligera correlación con el contenido de Ni en comparación con C_0 y D_{ap} . La cuantificación de $C_{0,r}$ se realizó a partir de los transitorios

crecientes como el cociente entre el flujo de permeación hidrógeno normalizada por el espesor ($J_{Hss}L$) y D_{ap} . La baja correlación entre $C_{0,r}$ y el %Ni pudo deberse a una cancelación del efecto del Ni por el método de cálculo utilizado, debido a que el valor de J_{Hss} disminuyó en un factor de 1,5 y el de D_{ap} en un factor de 2 como se observó para el acero con 5% Ni. Independientemente a estos resultados, $C_{0,r}$ también se estimó a partir de los transitorios de descarga de H y se obtuvieron diferencias menores al 10% entre ambos métodos.

5. La energía de atrapamiento, E_b , y la densidad de trampas N_r presentaron una dependencia débil con el contenido de Ni. $|E_b|$ se encontró levemente por debajo del valor absoluto de la energía de disolución de H en la red. Por lo tanto, la concentración de H reversiblemente atrapado, C_r , presentó una dependencia mucho más leve con la temperatura que C_0 , por lo que la contribución de C_0 a la concentración total aumentó con la temperatura.
6. Excepto para el acero con 0,5% Ni, el atrapamiento irreversible fue prácticamente indetectable. La concentración de hidrógeno atrapado irreversiblemente se estimó para dicho acero y resultó menor a 10% de $C_{0,r}$.
7. Se intentó correlacionar el retardo en la difusión de H observado mediante la estimación de la densidad de trampas debida a la presencia de Ni en solución sólida y a interfases sólido-sólido presentes en los aceros ensayados. La correlación obtenida no fue lineal con el contenido de níquel de las aleaciones, por lo tanto se concluyó que otro defecto microestructural, aparte de los átomos de níquel en solución sólida, podría estar controlando el atrapamiento en estos aceros.

4.7. Referencias

1. Kawashima, A., Hashimoto, K. & Shimodaira, S. Hydrogen Electrode Reaction and Hydrogen Embrittlement of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Solutions. *Corrosion* 32, 321–331 (1976).
2. Craig, B. Hydrogen Damage. in *ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* (eds. Cramer, S. D. & Covino, B. S. J.) 367–380 (2003).
3. Becker, W. T. & Shipley, R. J. Hydrogen Damage and Embrittlement. in *ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention* (eds. Becker, W. T. & Shipley, R. J.) 11, 809–822 (ASM International, 2002).
4. Foroulis, Z. A. Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution. *Mater. Corros.* 31, 463–470 (1980).
5. Elboujdaini, M. Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking. in *Uhlig's Corrosion Handbook: Third Edition* 448, 183–194 (2011).
6. Snape, E. Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels. *Corrosion* 23, 154–172 (1967).
7. Perez, T. E. Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials. *JOM* 65, 1033–1042 (2013).
8. Berkowitz, B. J. & Heubaum, F. H. Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels. *Corrosion* 40, 240–245 (1984).
9. Mendibide, C. & Sourmail, T. Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement. *Corros. Sci.* 51, 2878–2884 (2009).
10. Snape, E. Roles of composition and microstructure in sulfide cracking of steel. *Corrosion* 24, 261–282 (1968).
11. Fraser, J. P. & Treseder, R. S. Cracking of High Strength Steels In Hydrogen Sulfide Solutions. *Corrosion* 8, 342–350 (1952).
12. Ikeda, A., Kaneko, T. & Ando, Y. On the evaluation method of sulfide stress cracking susceptibility of carbon and low alloy steels. *Corros. Sci.* 27, 1099–1115 (1987).
13. ISO. ISO 15156-2: Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. 2009, (2009).
14. Troiano, A. Delayed Failure of High Strength Steels. *Corrosion* 15, 57–62 (1959).
15. Beachem, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking

- (Hydrogen ‘Embrittlement’). Metall. Trans. 3, 437–451 (1972).
16. Lynch, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. Corros. Rev. 30, 105–123 (2012).
 17. Pressouyre, G. M. A clasiffication of hydrogen traps in steel. Metall. Trans. A 10A, 1571–1573 (1979).
 18. Wilde, B. E., Kim, C. D. & Turn, J. C. Influence of Noble Metal Additions on the Sulfide Corrosionperformance of Aisi 4130 Steel. Corros. V 38, 515–524 (1982).
 19. Kappes, M., Iannuzzi, M., Rebak, R. B. & Carranza, R. M. Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels. Corros. Rev. 32, 101–128 (2014).
 20. Turnbull, A. Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping. Int. J. Hydrogen Energy 40, 16961–16970 (2015).
 21. Bhadeshia, H. K. D. H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels. ISIJ Int. 56, 24–36 (2016).
 22. Bernstein, I. M. & Pressouyre, G. M. The Role of Traps in the Microstructural Control of Hydrogen Embrittlement of Steels. in Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys (eds. Oriani, R. A., Hirth, J. P. & Smialowski, M.) (Noyes Publication, 1985).
 23. Turnbull, A., Carroll, M. W. & Ferriss, D. H. Analysis of Hydrogen Diffusion and Trapping in a 13% Chromium Martensitic Stainless Steel. Acta Metall. 37, 2039–2046 (1989).
 24. Pressouyre, G. M. Trap theory of Hydrogen embrittlement. Acta Metall. 28, 895–911 (1980).
 25. Yoshino, Y. & Minozaki, Y. Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Nickel Steels. Corrosion 42, 222–233 (1986).
 26. Husby, H., Iannuzzi, M., Johnsen, R., Kappes, M. & Barnoush, A. Effect of nickel on hydrogen permeation in ferritic/pearlitic low alloy steels. Int. J. Hydrogen Energy 43, 3845–3861 (2018).
 27. Asahi, H. & Ueno, M. Effects of Ni Addition on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Tempered Martensite Steels. ISIJ Int. 34, 290–294 (1994).
 28. Smialowski, M. Hydrogen in steel: effect of hydrogen on iron and steel during production, fabrication and use.
 29. Thual, M. A. et al. Understanding of the sour resistance improvement of an industrial X52MS line pipe via ni addition. in NACE - International Corrosion Conference Series 2020-June, C2020-14873 (2020).
 30. Wang, Y. et al. Catalytic activity of Ni₃S₂ and effects of reactor wall in hydrogen production from water with hydrogen sulphide as a reducer

- under hydrothermal conditions. *Appl. Energy* 104, 306–309 (2013).
31. Devanathan, M. A. V & Stachurski, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 270, 90–102 (1962).
 32. Oriani, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metall.* 18, 147–157 (1970).
 33. Beck, W., Bockris, J. O. M., Genshaw, M. A. & Subramanyan, P. K. Diffusivity and solubility of hydrogen as a function of composition in Fe-Ni alloys. *Metall. Trans.* 2, 883–888 (1971).
 34. Turnbull, A., Hutchings, R. B. & Ferriss, D. H. Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. *Mater. Sci. Eng. A* 238, 317–328 (1997).
 35. Manolatos, P., Jerome, M. & Galland, J. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. *Electrochim. Acta* 40, 867–871 (1995).
 36. Kappes, M. et al. Hydrogen permeation and corrosion fatigue crack growth rates of X65 pipeline steel exposed to acid brines containing thiosulfate or hydrogen sulfide. *Corrosion* 68, 1015–1028 (2012).
 37. Johnson, H. H. Hydrogen in Iron. *Metall. Trans. A* 19, 2371–2387 (1988).
 38. Iyer, R. N. & Pickering, H. W. Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20, 299–338 (1990).
 39. Pressouyre, G. M. & Bernstein, I. M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. *Metall. Trans. A* 9, 1571–1580 (1978).
 40. Castaño Rivera, P., Ramunni, V. P. & Bruzzoni, P. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. *Corros. Sci.* 54, 106–118 (2012).
 41. Bruzzoni, P. Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas. (2003).
 42. Kumnick, A. J. & Johnson, H. H. Hydrogen and deuterium in iron, 9–73°C. *Acta Metall.* 25, 891–895 (1977).
 43. McBreen, J., Nonis, L. & Beck, W. A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen Through Metal Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 113, 1218 (1966).
 44. Cancio, M. J. Fragilización por Hidrógeno en Hierro y Aceros de Alta Resistencia. Estudio de los Mecanismos de Descarga y Transporte del Hidrógeno. (Instituto Sabato, UNSAM - CNEA, 2011).
 45. McNabb, A. & Foster, P. K. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels. *Trans. Am. Inst. Mining, Metall. Eng.* 227,

618–627 (1963).

46. Kumnick, A. J. & Johnson, H. H. Steady state hydrogen transport through zone refined irons. *Metall. Trans. A* 6, 1087–1091 (1975).
47. Husby, H., Iannuzzi, M., Johnsen, R., Kappes, M. & Barnoush, A. Effect of nickel on hydrogen permeation in ferritic/pearlitic low alloy steels. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 3845–3861 (2018).
48. Kiuchi, K. & McLellan, R. B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. *Acta Metall.* 31, 961–984 (1983).
49. Ferris, D. H. & Turnbull, A. Analysis of Reversible and Irreversible Hydrogen Trapping in Metals. (1988).
50. Boes, N. & Zochner, H. Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals. *J. Less-Common Met.* 49, 223–240 (1976).
51. ASTM. ASTM G 148: Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. 12 (2003). doi:10.1520/G0148-97R11.2
52. Zakroczymski, T. Electrochemical determination of hydrogen in metals. *J. Electroanal. Chem.* 475, 82–88 (1999).
53. ASTM G 48-11. Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steel and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. 1–13 (2011).
54. ASTM. ASTM E 112 (1996):Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. (1996).
55. ASM International. ASM handbook: Volume 9. (2004).
56. Liu, M. et al. Effect of quenching and tempering process on sulfide stress cracking susceptibility in API-5CT-C110 casing steel. *Mater. Sci. Eng. A* 688, 378–387 (2017).
57. Arafin, M. A. & Szpunar, J. A. A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies. *Corros. Sci.* 51, 119–128 (2009).
58. Cancio, M. J., Giacomel, B., Kissner, G., Valdez, M. & Vouilloz, F. High Strength Low Alloy Steel for HPHT Wells. *Proc. Annu. Offshore Technol. Conf.* 1, 675–687 (2014).
59. Hirth, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metall. Trans. A* 11, 861–890 (1980).
60. Coudreuse, L. & Charles, J. The use of a permeation technique to predict critical concentration of H₂ for cracking. *Corrosion Sci.* 27, 1169–1181 (1987).

61. Peters, J. A., Bee, J. V., Kolk, B. & Garrett, G. G. On the mechanisms of tempered martensite embrittlement. *Acta Metall.* 37, 675–686 (1989).
62. Takebayashi, S., Kunieda, T., Yoshinaga, N., Ushioda, K. & Ogata, S. Comparison of the Dislocation Density in Martensitic Steels Evaluated by Some X-ray Diffraction Methods. *ISIJ Int.* 50, 875–882 (2010).
63. Luppo, M. I. & Ovejero-García, J. The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel. *Corros. Sci.* 32, 1125–1136 (1991).
64. Seki, I. & Nagata, K. Lattice constant of iron and austenite including its supersaturation phase of carbon. *ISIJ Int.* 45, 1789–1794 (2005).
65. Shirley, A. I. & Hall, C. K. Trapping of Hydrogen by Substitutional and Interstitial Impurities in α -iron. *Scr. Metall.* 17, 1003–1008 (1983).
66. Pérez, T. E. & Ovejero García, J. Direct observation of hydrogen evolution in the electron microscope scale. *Scr. Metall.* 16, 161–164 (1982).
67. Luu, W. C. & Wu, J. K. The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels. *Corros. Sci.* 38, 239–245 (1996).
68. Robertson, W. M. & Thompson, A. W. Permeation Measurements of Hydrogen Trapping in 1045 Steel. *Metall. Trans. A* 11, 553–557 (1980).
69. Bruzzoni, P., Domizzi, G., Luppo, M. I., Zalcmán, D. & Ovejero-García, J. Effect of Boron as a Micro-Alloying Element on the Behavior of a 1038 Steel in a Hydrogen Environment. in *Proceedings of the Fifth International Conference on the Effect of Hydrogen on the Behavior of Materials* (eds. Thompson, A. W. & Moody, N. R.) 1001–1009 (The Minerals, Metals & Materials Society, 1966).
70. Gadgeel, V. L. & Johnson, D. L. Gas-phase hydrogen permeation and diffusion in carbon steels as a function of carbon content from 500 to 900 K. *J. Mater. Energy Syst.* 1, 32–40 (1979).
71. Johnson, D. L. & Wu, J. K. Hydrogen transport in carbon steels as a function of carbon content and heat treatment near 298 K. *J. Mater. Energy Syst.* 8, 402–408 (1987).
72. Pressouyre, G. M. Hydrogen traps, repellers, and obstacles in steel; Consequences on hydrogen diffusion, solubility, and embrittlement. *Metall. Trans. A* 14, 2189–2193 (1983).

5

Influencia del níquel en la fisuración bajo tensión de aceros al carbono en medios acuosos que contienen sulfuros

La fisuración bajo tensión en medios con H_2S (*Sulfide Stress Cracking*, SSC) es un caso de fragilización por hidrógeno asistido por el medio (*Hydrogen Environmental Embrittlement*, HEE) que ocurre principalmente en aceros de baja aleación (*Low Alloy Steels*, LASs) por la acción combinada de tres factores: ingreso de hidrógeno desde el medio, cargas de tracción (aplicadas y/o residuales) y la presencia de un material con una microestructura susceptible. Por lo tanto, la susceptibilidad de un componente de acero de baja aleación a sufrir SSC depende de su tensión de fluencia (*yield strength*, YS) y microestructura, como así también del estado de tensiones que experimenta el mismo y la agresividad del medio al que se encuentra sometido. Con el objetivo de evaluar la influencia del níquel en la fisuración bajo tensión en medios con H_2S de aceros templados y revenidos hasta una tensión de fluencia de alrededor de 620 MPa, se realizaron ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta (*Slow Strain Rate Tests*, SSRTs) a temperatura ambiente en una solución de salmuera acidificada con adiciones de tiosulfato de sodio de 10^{-3} M como reemplazo del burbujeo de H_2S . Los ensayos se llevaron a cabo bajo condiciones de polarización catódica, anódica y al potencial de circuito abierto (*Open Circuit Potential*, OCP) para evaluar el rol del potencial electroquímico en la iniciación y propagación de fisuras. En cada caso, se realizó una evaluación de las superficies de fractura y de la morfología de las indicaciones secundarias, cuando estas se encontraron presentes en la zona calibrada de las probetas de tracción ensayadas. Debido a las características de las indicaciones secundarias halladas en los aceros con níquel, se profundizó en el concepto de “*trenches*” o trincheras superficiales, para referirse a aquellas que poseen un aspecto intermedio entre una picadura y una fisura. En este capítulo se incluye una revisión bibliográfica que intenta unificar todas las denominaciones que han recibido las trincheras superficiales a lo largo del tiempo, como así también clasificarlas según su morfología y analizar los factores que influyen en su formación y crecimiento. Finalmente, se compararon los resultados obtenidos en función del contenido de níquel y la

microestructura, como así también de acuerdo a las condiciones experimentales y el tipo de medio utilizado por otros autores.

5.1. Introducción

La fisuración bajo tensión es una de las principales amenazas a la integridad de los aceros de baja aleación de media y alta resistencia mecánica expuestos a medios acuosos con H_2S . Como se indicó en los Capítulos 1 y 2, las primeras fallas por este mecanismo ocurrieron en la década de 1950 en componentes tubulares de acero con 9% p/p Ni en estado normalizado y revenido hasta una tensión de fluencia mínima de 620 MPa (90 ksi). Estas fallas continuaron investigándose durante al menos dos décadas para comprender su causa.¹ Como resultado, en la norma NACE MR 0175 se limitó el contenido de níquel a un máximo de 1% p/p en los aceros de baja aleación con el objetivo de disminuir la susceptibilidad al SSC de estos materiales.

Sin embargo, dicha limitación en el %Ni no fue fundamentada consistentemente y en la actualidad, el “efecto del Ni” en la fisuración bajo tensión de los aceros de baja aleación en presencia de sulfuros continúa siendo discutido.² En particular, el Ni podría tener un efecto pronunciado en la iniciación de fisuras en medios con H_2S a partir de la formación de “trincheras superficiales”.³ Por lo tanto, a continuación se describen y se clasifican las trincheras superficiales en función de su morfología, como así también se analizan los factores que influyen en su nucleación, crecimiento y transición a fisuras, incluyendo el efecto del Ni en las mismas.

Por último, se incluye una descripción de la técnica experimental utilizada en este trabajo, SSRT, para analizar la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros de los aceros en función de su contenido de Ni, como así también sus ventajas y limitaciones.

5.1.1. Caracterización de trincheras superficiales

Las “trincheras superficiales” representan una forma de corrosión localizada y suelen describirse como “picaduras alargadas” o “fisuras de punta redondeada”, que en algunos casos pueden presentar ramificaciones, como se observa en la Figura 5.1. Las trincheras poseen una relación de

profundidad (d) *vs.* ancho (a) alta y las mismas se producen como resultado de un mecanismo asistido por el medio y la presencia de cargas de tracción aplicadas. El riesgo asociado a la ocurrencia de trincheras superficiales es que pueden representar una transición entre picado y fisuración en componentes de acero al carbono y de baja aleación sometidos a tensión en medios que contienen H_2S .

Este tipo de trincheras fue presentado por primera vez en 1977 por Dunlop en aceros de baja aleación con 3,5% Ni luego de ensayos de flexión en tres puntos (Método B según NACE TM 0177) en soluciones 0,5% CH_3COOH y una presión parcial de H_2S , pH_2S , entre 0,015 y 0,045 psi.³ Wilde y Doyle utilizaron el término de “trincheras superficiales” para referirse a indicaciones perpendiculares a la dirección del esfuerzo aplicado resultantes de un proceso de disolución anódica asistido por deformación.⁴ A su vez, otros autores denominan a las trincheras superficiales^{5,6} como picaduras profundas o alargadas⁷⁻⁹, fisuras cortas y redondeadas³, microsurcos inducidos por tensión¹⁰, grietas¹¹⁻¹³ o microfisuras¹⁴.

En la literatura se reporta la presencia de trincheras en aceros al carbono y acero de baja aleación con una YS entre 360 y 1083 MPa como resultado de diferentes tipos de ensayos realizados a distintas presiones parciales de H_2S , y que en todos los casos se debe a la ocurrencia de un fenómeno asistido anódicamente en presencia de tensiones.^{5-7,9-11,14,15}

El análisis metalográfico de las secciones transversales de las muestras ensayadas y reportadas en la literatura permite apreciar que las trincheras presentan disolución anódica que ocurre preferencialmente en forma transgranular y cuya morfología es similar a la de una picadura alargada con punta redondeada.^{3,5,6,14} Si bien la punta suele ser redondeada, también se han observado puntas triangulares e inclusive las mismas pueden presentar ramificaciones.^{3,6,14} Dichas ramificaciones pueden ser anchas y dar lugar a “bifurcaciones” o bien pueden ser finas y dar lugar a una trinchera con forma de “embudo”, cuya punta presenta un cuello a partir del cual emergen las ramificaciones. En algunos casos, las trincheras presentan una fisura intergranular que nuclea en la punta de las mismas.^{11,12,14} También se han reportado fisuras terciarias nucleadas a lo largo de las paredes de las trincheras, paralelas a la dirección principal del esfuerzo, que pueden deberse a la presencia de fases segregadas en la microestructura con una dureza mayor a 22 HRC.^{3,5} Es común que los cortes transversales presenten una combinación de dos ó más de estas morfologías de trincheras. En la Figura 5.1 se incluye un esquema de las trincheras descriptas y los parámetros utilizados para caracterizarlas y en la Figura 5.2 se encuentra a modo de “atlas micrográfico” una recopilación de las trincheras presentes en

secciones transversales de muestras reportadas en la bibliografía, en especial para aceros con níquel.

Respecto a los parámetros utilizados para describir a las trincheras, algunos autores han informado únicamente su profundidad, mientras que otros incluyeron la relación de aspecto (d/a) para una caracterización más descriptiva.

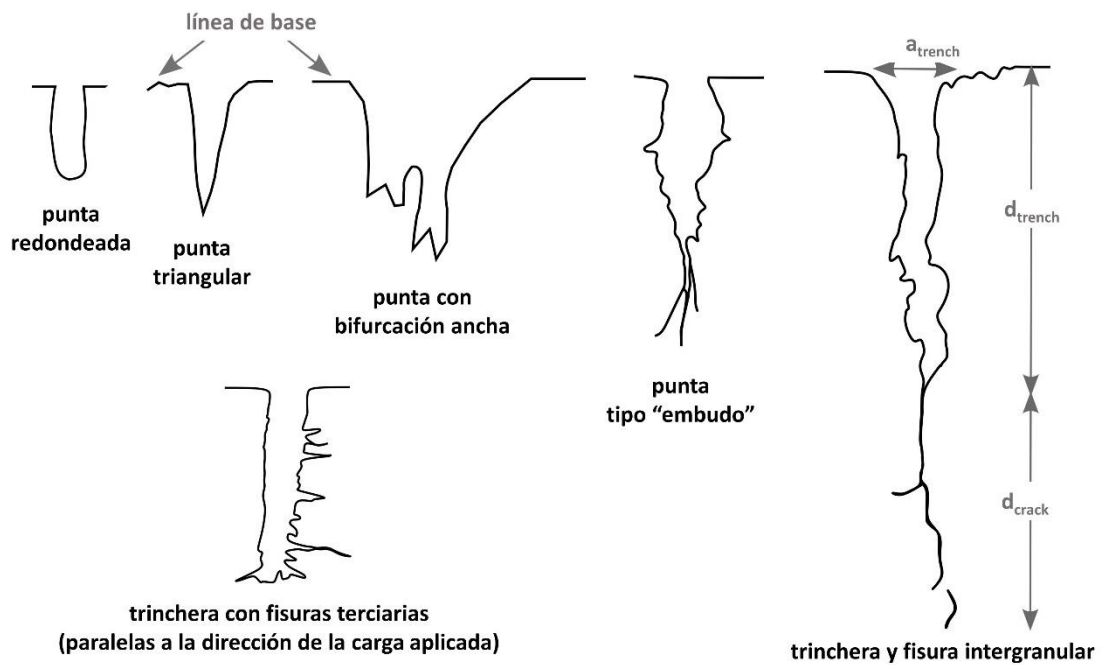
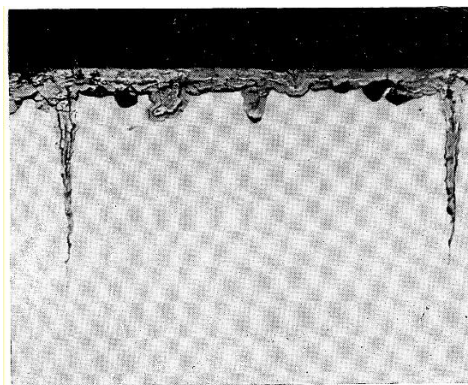


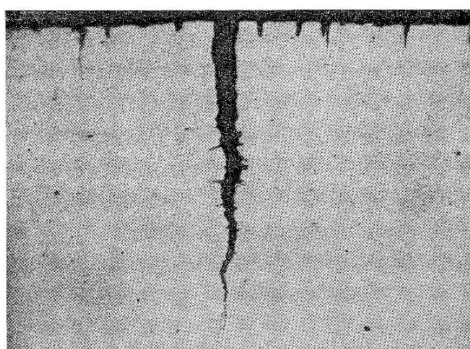
Figura 5.1. Morfologías de trincheras superficiales y parámetros de caracterización.^{3,5,6,10,11,14-16}



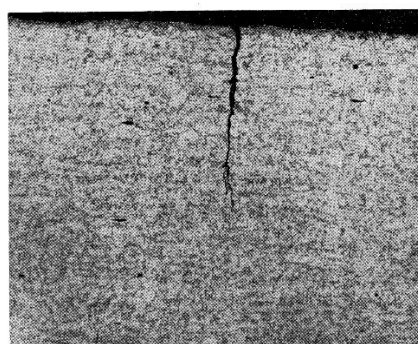
a. Vollmer, 1952: Fisuras nucleadas en picaduras originadas por corrosión bajo tensión en un acero 9% Ni encontradas luego de 115 días de exposición a una solución acuosa saturada con H_2S y CO_2 a presión atmosférica y temperatura ambiente luego de remover una capa de productos de corrosión firmemente adherida. Ataque con Nital, Magnificación de 500X.¹



b. Vollmer, 1952: Corte transversal de un acero 9% Ni ensayado a 482 MPa durante 306 días en una solución acuosa saturada con H_2S y CO_2 a presión atmosférica y 35°C donde se observan dos fisuras asociadas a corrosión bajo tensión e indicaciones menos profundas que contienen productos de corrosión.¹

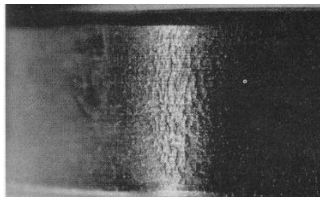


c. Fraser, 1952: Picaduras adyacentes a la fisura principal, perpendiculares a la dirección del esfuerzo de tracción obtenidas al cabo de cinco días en un ensayo de flexión en tres puntos para un acero 9% Ni expuesto a una solución acuosa 0,5% HAc saturada con H_2S a 80°C. Ataque con Nital 4%, Magnificación de 50X.¹⁷

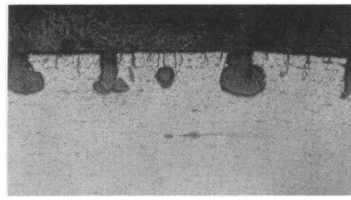


d. Fraser, 1952: Fisura transgranular originada del lado sometido a esfuerzos de tracción de un acero 5% Ni ensayado por flexión en tres puntos en una solución acuosa de H_2S acidificada con HAc, a 20 - 25°C. Ataque con Nital 1,5%, Magnificación de 250X.¹⁷

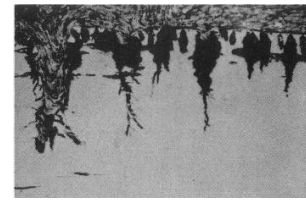
Figura 5.2. Morfología de las trincheras superficiales reportadas en la bibliografía disponible para aceros al carbono y de baja aleación con y sin níquel, en medios con H_2S .



e. Dunlop, 1978: Aspecto del lado de tracción de un acero A 203 Gr. E en una solución 0,5% CH_3COOH y a una presión parcial de H_2S de 0,003 atm. Magnificación 11X.³



f. Dunlop, 1978: “Fisuras redon-deadas por corrosión”, de acuerdo al autor, en un corte transversal de la probeta mostrada en e. Magnificación 200X.³



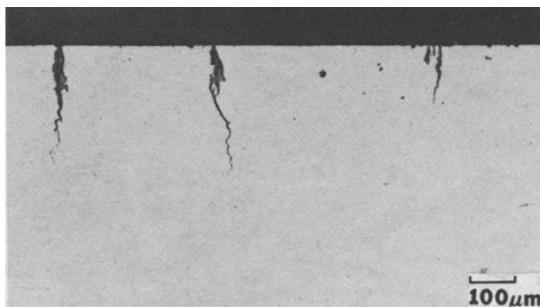
g. Dunlop, 1978: Fisuras rami-ficadas nucleadas en el lado sometido a tracción expuesto a una solución 0,5% CH_3COOH y a una presión parcial de H_2S de 0,001 atm. Magnificación 60X.³



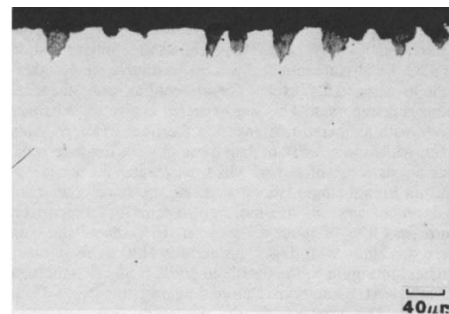
h. Yamane, 1986: “Microfisuras” en un acero comercial 0,8% Ni (YS 765 MPa) ensayado por flexión en 4 puntos, en una solución con 50 ppm H_2S durante 1000 horas a 25°C.¹⁴



i. Yamane, 1986: Fisura intergranular nucleada a partir de una “microfisura” (trinchera) en un acero de laboratorio con 1% Ni (YS 784,5 MPa) sometido a un ensayo de carga constante a 80%YS, en una solución saturada con 3000 ppm H_2S a OCP.¹⁴

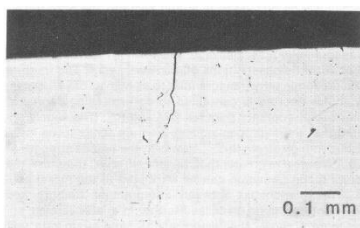


j. Payer, 1986: Fisuras secundarias en un acero 0,5% Cr - 0,5% Mo con 0,77% Ni, luego de la falla a 56 h en un ensayo a carga constante a 72% YS (solución NACE A saturada con H_2S , OCP).¹¹

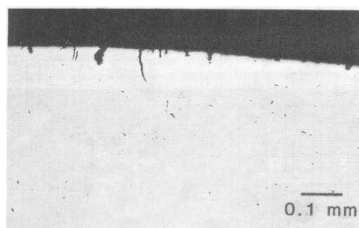


k. Payer, 1986: “Grietas” (*fissures*) en un acero AISI 4130 sin níquel que no evidenció falla luego de 30 días bajo carga constante a 74% YS (solución NACE A saturada con H_2S , OCP).¹¹

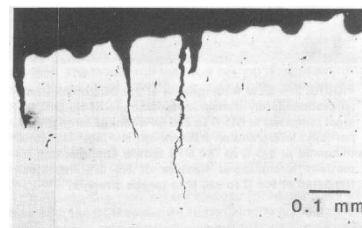
Figura 5.2 (cont.). Morfología de las trincheras superficiales reportadas en la bibliografía disponible para aceros al carbono y de baja aleación con y sin níquel, en medios con H_2S .



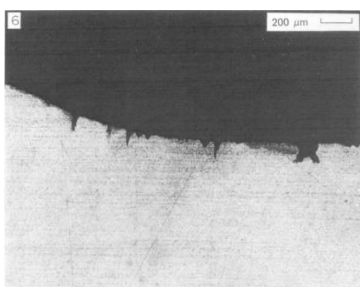
l. Yoshino, 1986: Acero 1% Cr - 0,5% Mo con 5% Ni, SSRT en solución NACE A saturada con H_2S , 24 horas de inmersión seguida de una polarización catódica a $-1,5 \text{ mA/cm}^2$.⁶



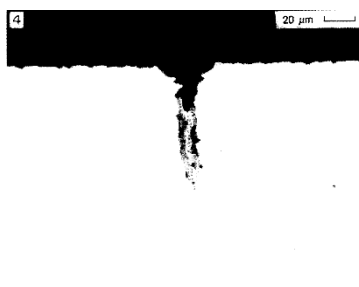
m. Yoshino, 1986: Acero 1% Cr - 0,5% Mo con 5% Ni luego de 24 horas de exposición a una solución NACE A saturada con H_2S a OCP y posteriormente ensayada por SSRT.⁶



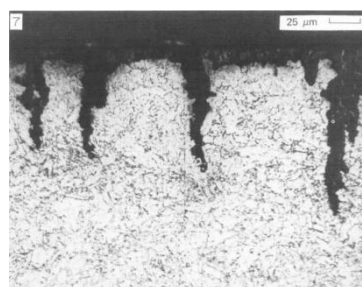
n. Yoshino, 1986: Acero 1% Cr - 0,5% Mo con 5% Ni ensayado mediante SSRT en solución NACE A saturada con H_2S bajo polarización anódica $1,8 \text{ mA/cm}^2$.⁶



o. Erlings, 1987: Picaduras agudas de 0,1 mm de profundidad en la transición entre la zona calibrada y el hombro de una probeta de acero A203 Gr. F con 3,5% Ni ensayada bajo carga constante a 0,86 YS en la solución NACE tamponada y saturada con 1 bar H_2S .⁷

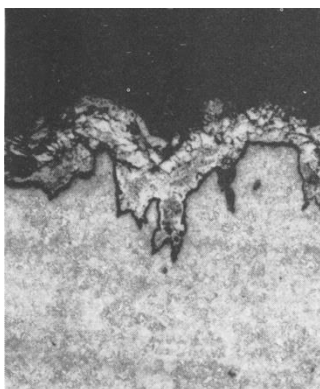


p. Erlings, 1987: Aspecto de una fisura con producto de corrosión en su interior presente en la sección transversal de una probeta de acero A203 Gr. F con 3,5% Ni luego de un ensayo de SSRT a OCP en una solución NACE tampón y saturada con 1 bar H_2S .⁷

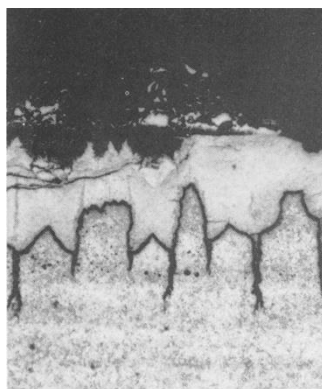


q. Erlings, 1987: Sección transversal de una probeta de acero A203 Gr. F con 3,5% Ni luego de un ensayo de SSRT a OCP en agua de mar artificial con 0,2 mbar de H_2S a 40°C .⁷

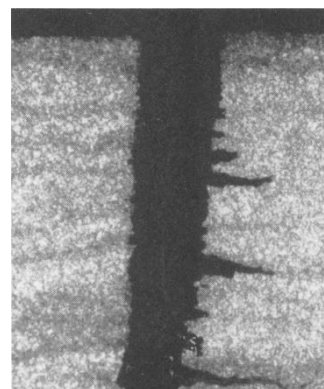
Figura 5.2 (cont.). Morfología de las trincheras superficiales reportadas en la bibliografía disponible para aceros al carbono y de baja aleación con y sin níquel, en medios con H_2S .



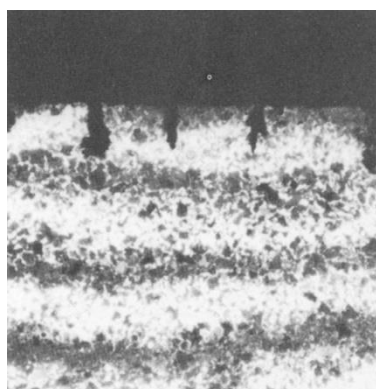
r. Craig, 1990: Aspecto de la superficie de un acero 1% Cr sin níquel, templado y con doble revenido, ensayado a 80% YS en una solución NACE A saturada con H_2S a presión atmosférica. Magnificación 100X.⁵



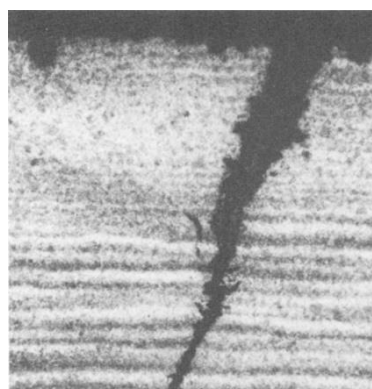
s. Craig, 1990: Aspecto de las trincheras superficiales en un acero 1% Cr - 2% Ni, templado y con doble revenido ensayado a 80% YS en una solución NACE A saturada con H_2S a presión atmosférica. Magnificación 100X.⁵



t. Craig, 1990: Fisura secundaria y fisuras terciarias en un acero 1% Cr - 4% Ni, templado y con doble revenido ensayado a 80% YS en una solución NACE A saturada con H_2S a presión atmosférica. Magnificación 100X.⁵

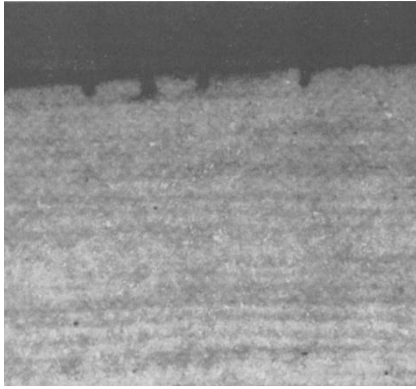


u. Craig, 1990: Aspecto de las trincheras superficiales en un acero normalizado con 1% Cr - 2% Ni, ensayado a 80% YS en una solución NACE A saturada con H_2S a presión atmosférica. Magnificación 100X.⁵

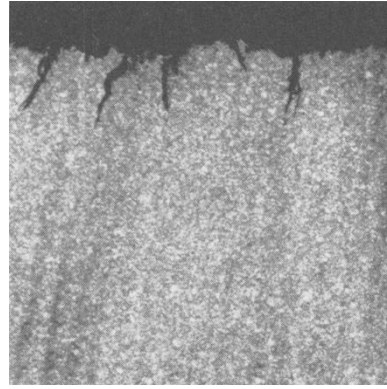


v. Craig, 1990: Transición de trinchera superficial a fisura en un acero 1% Cr - 4% Ni normalizado ensayado a 80% YS en una solución NACE A saturada con H_2S a presión atmosférica. Magnificación 100X.⁵

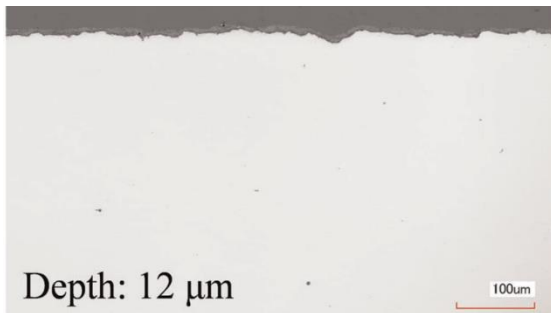
Figura 5.2 (cont.). Morfología de las trincheras superficiales reportadas en la bibliografía disponible para aceros al carbono y de baja aleación con y sin níquel, en medios con H_2S .



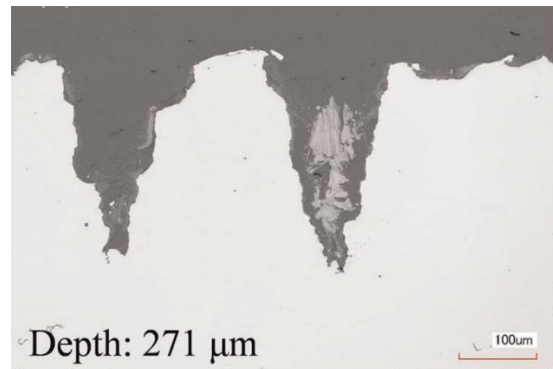
w. Craig, 1990: Corte transversal de un acero 1% Cr sin níquel, templado y revenido, ensayado a 80% YS en una solución 0,5% HAc (sin cloruros) saturada con H_2S a presión atmosférica. Magnificación 100X.⁵



x. Craig, 1990: Trincheras superficiales y fisuras en un acero 1% Cr - 4% Ni, templado y revenido ensayado a 80% YS en una solución 0,5% HAc saturada con H_2S a presión atmosférica. Magnificación 100X.⁵



y. Samusawa, 2021: Corrosión generalizada debajo del producto de corrosión depositado en la superficie de un acero X65 expuesto durante 30 días a una solución tampón NACE B a pH 3,1 en ausencia de tensiones.¹⁸



z. Samusawa, 2021: Trincheras superficiales con producto de corrosión en su interior luego de ensayar un acero X65 durante 30 días a una solución tampón NACE B a pH 3,1 a 90% YS.¹⁸

Figura 5.2 (cont.). Morfología de las trincheras superficiales reportadas en la bibliografía disponible para aceros al carbono y de baja aleación con y sin níquel, en medios con H_2S .

5.1.1.1. Factores que controlan la formación de trincheras

En la literatura se reporta que en ausencia de cargas aplicadas no se observa formación de trincheras sino corrosión uniforme y/o localizada (picaduras), pero que las mismas se aprecian luego de aplicar esfuerzos de tracción correspondientes a un rango entre 30% YS y 50% YS.^{6,10,16,18} Adicionalmente, diversos autores verificaron que bajo polarización catódica fue posible suprimir la formación de trincheras^{3,6,10,16}, lo cual sugiere que nuclean por un mecanismo de disolución anódica localizada.

Las variables que controlan esta forma de daño asistido por el medio pueden agruparse en: metalúrgicas, del medio y aquellas asociadas a la carga mecánica aplicada. A continuación se describirán los puntos más importantes de la revisión de la bibliografía publicada por la autora de esta tesis.¹⁹

5.1.1.1.1. Variables metalúrgicas

La formación de trincheras en medios acuosos con H₂S ha sido reportada en aceros al carbono y de baja aleación comerciales y de laboratorio con diversas microestructuras, propiedades mecánicas y composición química.

- **Microestructura**

La presencia de trincheras superficiales se ha reportado para aceros cuyas microestructuras estaban compuestas principalmente por ferrita acicular¹⁵, ferrita y perlita^{3,5}, bainita¹⁸ y martensita revenida^{5,6,10-14,20}. A partir del análisis de la bibliografía disponible no es posible realizar una jerarquización de las microestructuras mencionadas respecto a su susceptibilidad a la formación de trincheras.

- **Tensión de fluencia**

La tensión de fluencia de los aceros donde se verificó presencia de trincheras se encontró en un rango entre 360 y 1083 MPa.^{3,6,9-16,18,20} Colwell observó que en medios con características similares (0,5 psi de presión parcial de

H₂S, 2% NaCl y pH entre 5,2 y 6,6), aceros al carbono de mayor resistencia mecánica (YS entre 760 y 966 MPa) presentaban trincheras cuyas puntas contenían fisuras transgranulares e intergranulares, mientras que aceros al carbono con una resistencia mecánica menor (YS entre 550 a 620 MPa) sólo evidenciaban picado y trincheras con puntas triangulares.¹² Adicionalmente, este autor verificó que si la severidad del medio disminuía, también lo hacía la profundidad de las trincheras de manera independiente a la tensión de fluencia de los aceros.

- **Composición química**

Probablemente la composición química sea la variable con mayor repercusión en la formación y morfología observada de las trincheras superficiales. Por un lado, aceros de alta aleación, como el acero inoxidable ferrítico 13 Cr, son inmunes a la formación de trincheras, mientras que los aceros al carbono, C-Mn, presentan una variedad de tipos de ataque en función del medio al que son expuestos.¹² Por otro lado, la adición de ciertos aleantes, en particular el níquel, podrían promover la nucleación de trincheras en los aceros de baja aleación e inclusive afectar la morfología y densidad de las mismas en función del %Ni de los aceros.^{5,6}

Por ejemplo, Craig y colaboradores reportan la presencia de trincheras en aceros con y sin níquel templados y doblemente revenidos, con una tensión de fluencia de 660 a 680 MPa.⁵ Mientras que el acero sin níquel presentó trincheras con puntas bifurcadas cubiertas de productos de corrosión, el aumento del contenido de níquel de 2% a 5% Ni favoreció la transición de trincheras de puntas tipo “embudo” (cubiertas con productos de corrosión) a fisuras, como se observa en las Figuras 5.2. r), s) y t). Si bien varios autores han demostrado que el níquel no posee un efecto adverso en la propagación de fisuras en aceros que fueron tratados térmicamente de manera adecuada^{6,11,13,14}, su presencia podría estar relacionada a la iniciación de trincheras^{5,6,11,13,14}, como se observa en las micrografías de la Figura 5.2 y tal como se mencionó en el Capítulo 2. Cabe destacar que la transición de trincheras a fisuras con el %Ni no se encuentra racionalizada en la bibliografía disponible.

5.1.1.1.2. Variables del medio

El rol del medio es decisivo en el comportamiento de los componentes expuestos a soluciones acuosas con H_2S debido a que un aumento de la actividad del hidrógeno se traduce en un aumento de la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión. Como regla general, en ambientes menos agresivos, es decir, pH_2S bajas y/o pH alto; y a potenciales cercanos al OCP, la formación de múltiples trincheras a lo largo de la superficie de la muestra domina sobre la fisuración en aceros como los mencionados en 5.1.1.1.1.^{3,5,6,9,12}

Además de la pH_2S y el pH, la formación de trincheras depende de otros factores ambientales, como la presencia de ácido acético, el nivel de cloruros, el potencial electroquímico y el tiempo de exposición.

5.1.1.1.3. Variables asociadas a la carga mecánica aplicada

La presencia de trincheras superficiales, su morfología y su transición a fisuras depende de la tensión a la cual se encuentra sometido el componente.^{10-12,18} En particular, por debajo de una tensión crítica entre 30% y 50% YS no se ha observado formación de trincheras en aceros de baja aleación en salmueras acidificadas saturadas con H_2S .¹¹ Adicionalmente, a tensiones intermedias entre la tensión crítica para la formación de trincheras, σ_{trench} , y la tensión umbral para la cual no se reporta fisuración del componente luego de 720 horas, σ_{th} , se verifica un aumento en la profundidad de las trincheras.¹¹

A tensiones aplicadas por debajo de σ_{trench} , la deformación plástica preexistente en los componentes favorece la iniciación de trincheras, inclusive a niveles bajos de tan solo 1% de deformación en frío.¹⁰ Sin embargo a tensiones mayores, no se observan diferencias en la formación de trincheras en muestras con y sin deformación en frío previa. A su vez, la deformación en frío subsuperficial remanente de los procesos de preparación superficial con papeles abrasivos (aproximadamente zonas con un espesor de 10 μm) también podría favorecer la nucleación de trincheras. Mediante la utilización de probetas electropulidas y otras desbastadas con papel SiC hasta granulometría 600, Smanio *et al.*, observaron que las primeras no presentaban indicaciones secundarias luego de 800 horas de exposición a

una solución TM 0177 NACE A, mientras que las otras fallaban luego de 64 y 200 horas de exposición al mismo medio.²⁰

Samusawa y colaboradores verificaron que en ausencia de esfuerzos aplicados no se forman trincheras superficiales (micrografía y, Figura 5.2) pero en ensayos de carga constante a 90% de la tensión de fluencia, a OCP en una solución tampón NACE B con 5% p/p HAc, observaron indicaciones que alcanzan profundidades de hasta 270 μm (micrografía z, Figura 5.2).¹⁸ Estos autores también constataron el aumento de la penetración de las trincheras con el incremento del esfuerzo aplicado, por lo que sugieren que este podría asistir a la ruptura de la capa protectora que recubre la superficie del acero y dar lugar a la posterior disolución anódica del escalón de metal desnudo, que ocurre como consecuencia de la deformación plástica, expuesto a la solución.¹⁸ Fraser propone que los esfuerzos aplicados mantienen abiertas las trincheras, y que también podrían tornar el potencial en las puntas de las mismas hacia valores más anódicos que en el resto de la superficie expuesta al medio agresivo, favoreciendo allí la disolución anódica de manera localizada.¹⁷

5.1.2. Técnicas experimentales para determinar la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros

La discusión acerca del mecanismo que origina la fisuración bajo tensión por H_2S dio lugar al desarrollo de técnicas experimentales que intentan simular y unificar las condiciones operativas bajo las cuales se determina o no la ocurrencia de dicho fenómeno. Los primeros ensayos experimentales para evaluar el efecto del Ni, a cargo de los grupos de Vollmer, Schuetz y Fraser, se realizaron en probetas de distintas dimensiones y utilizando formas diferentes de aplicación de la carga mecánica y del potencial electroquímico, como así también, a tiempos variables de inmersión a la solución agresiva (cuya composición y temperatura fue elegida arbitrariamente según cada autor).^{1,17,21} Fraser y colaboradores fueron los pioneros en establecer lineamientos generales y desarrollar técnicas de laboratorio reproducibles para evaluar la resistencia de los aceros al carbono y de baja aleación a la fisuración por H_2S , como por ejemplo, los ensayos de flexión en tres puntos.¹⁷

El fundamento de las técnicas experimentales para determinar la susceptibilidad a SSC de aceros de baja aleación consiste en someter muestras de material de dimensiones específicas y con la menor cantidad de

defectos superficiales posibles, excepto en los ensayos fractomecánicos en los que se mecaniza una prefisura, a condiciones ambientales muy agresivas que aceleran la ocurrencia del fenómeno con el objetivo de que sea observado en tiempos razonables. En primer lugar, se encuentran los métodos de ensayo A, B, C y D detallados en la norma NACE TM 0177: “Ensayos de laboratorio de metales para determinar la resistencia a la fisuración bajo tensión en sulfuros y corrosión bajo tensión en medios con H₂S” (Tabla 5.1) que adicionalmente sirven para calificar aceros que no se encuentran incluidos en las tablas A.2, A.3 y A.4 de la norma ISO 15156-2.^{22,23} Estos ensayos son útiles para establecer un orden de mérito en los materiales de interés frente a la resistencia al SSC y a su vez, orientan respecto al comportamiento en servicio.²² Sin embargo, debe tenerse en cuenta que no replican las condiciones durante la operación y que debido a que los métodos A, B y C se basan en un criterio de “falla/no falla”, muchas veces resulta confuso el procedimiento para la identificación precisa de fisuras en las muestras ensayadas. Por otro lado, el método D es un ensayo fractomecánico en el que se mide la capacidad de arresto de fisuras por SSC de un acero, mediante la cuantificación del factor crítico para propagación de fisuras por SSC, K_{ISCC} .

Otros ensayos que pueden utilizarse para caracterizar la resistencia a SSC son los de flexión en cuatro puntos (*Four-Point Bending Test*, FPBT) y tracción a velocidad de deformación lenta (*Slow Strain Rate Test*, SSRT). Si bien estos ensayos cuentan con sus normativas ASTM, ISO y NACE para evaluar corrosión bajo tensión de materiales en diversos medios, recién en el año 2016, FPBT obtuvo su norma NACE TM 0316 específica para caracterizar la resistencia al SSC (como así también SCC) de aceros al carbono, LASs y aleaciones resistentes a la corrosión (*Corrosion Resistant Alloys*, CRAs). Al igual que los métodos de ensayo descriptos en NACE TM 0177, FPBT también es aceptado por ISO 15156-2 para calificación de aceros al carbono y LASs.²⁴ Por otro lado, en 2016 también se publicó la primera edición de la norma NACE TM 0198: “Ensayo de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT) para evaluar la corrosión bajo tensión de aleaciones resistentes a la corrosión en servicio en pozos de crudo agrios” para estudiar la resistencia a SSC de aceros inoxidables y aleaciones base níquel.²⁵ Debido a que la técnica de SSRT es adecuada para evaluar la resistencia a la fisuración bajo tensión de grupos de materiales que poseen una microestructura similar entre sí, se seleccionó como método de ensayo en este trabajo. A continuación se describen las ventajas y limitaciones del ensayo de SSRT.

5.1.2.1. Ensayo de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT): Alcance y limitaciones

El principio de la técnica de SSRT es la deformación a una velocidad ingenieril lenta y constante de una probeta de tracción con una sección calibrada, expuesta a un medio agresivo y a cargas de tracción uniaxiales, para lo que se utiliza una celda de corrosión y una máquina de tracción. Según el mecanismo que se desee estudiar y la severidad del ensayo, las velocidades de deformación utilizadas se encuentran en el rango de 10^{-5} a 10^{-7} s^{-1} .²⁶ El ensayo de tracción a velocidad de deformación lenta en el medio agresivo se compara con un ensayo realizado en un medio inerte de control, es decir donde no sufran degradación por la interacción con el medio, tal como aire o aceite. La técnica de SSRT permite realizar ensayos de menor duración en comparación a los métodos que se presentan en la Tabla 5.1, que normalmente se llevan a cabo durante treinta días (Método A, B y C) o catorce días en el caso del Método D.

La deformación dinámica permite mantener la superficie de la probeta en un estado “activo”, a diferencia de los ensayos bajo cargas estáticas constantes en los cuales dicha condición se logra únicamente durante la iniciación de los fenómenos de corrosión localizada. En esos casos, la concentración de tensiones en el fondo de una picadura puede conllevar a la activación de los sistemas de deslizamiento del metal dando lugar a que escalones de metal desnudo emerjan hacia la superficie quedando expuestos a la solución agresiva.²⁷ A su vez, en un ensayo de carga constante si bien es posible la formación de un escalón de metal desnudo por deslizamiento, resulta más difícil mantenerlo en un estado de corrosión localizada activa a diferencia de un ensayo de SSRT. Esto ocurre porque por un lado, de acuerdo a las condiciones electroquímicas variará la velocidad de repasivación de la superficie expuesta, y por el otro lado en un ensayo dinámico como SSRT, la velocidad a la cual se crean nuevas superficies por deformación plástica puede ser mayor que en uno de carga constante.²⁷

Por lo tanto, la elección adecuada de la velocidad de deformación resulta un factor muy importante en un ensayo de SSRT. Por un lado, velocidades muy altas causan que las tensiones requeridas para deformación plástica, nucleación y coalescencia de microhoyuelos se alcancen prematuramente. En consecuencia, la muestra se rompe por fractura dúctil debido a que una velocidad de deformación muy alta impide que las reacciones anódicas y catódicas necesarias para promover fenómenos de fisuración bajo tensión afecten el comportamiento mecánico.²⁷ A su vez, a velocidades de ensayo altas podrían iniciarse los fenómenos de SSC o SCC (*Stress Corrosion*

Cracking), pero la deformación plástica podría provocar el redondeo de la punta de las fisuras inclusive antes de que pueda desarrollarse la corrosión localizada en ellas.²⁷ Por otro lado, velocidades muy bajas favorecerían la formación de las capas protectoras incluso sobre el metal desnudo expuesto en la superficie originado por deslizamiento, inhibiendo la iniciación de procesos de corrosión localizada en la muestra a ensayar y por lo tanto, la ocurrencia de mecanismos de corrosión bajo tensión (curva 1, Figura 5.3).²⁷ Contario a esto, las velocidades de deformación muy bajas favorecen la ocurrencia de los fenómenos de fisuración inducida por hidrógeno debido a que estos requieren que tengan lugar las reacciones catódicas de generación de hidrógeno como así también, la absorción de hidrógeno a través de la superficie del metal y la difusión de este elemento hacia el interior de la probeta. Todos estos procesos requieren de tiempo, por lo que como se aprecia en la curva 2 de la Figura 5.3, a velocidades muy lentas aumenta la susceptibilidad del material a sufrir fenómenos de fragilización por hidrógeno.²⁷

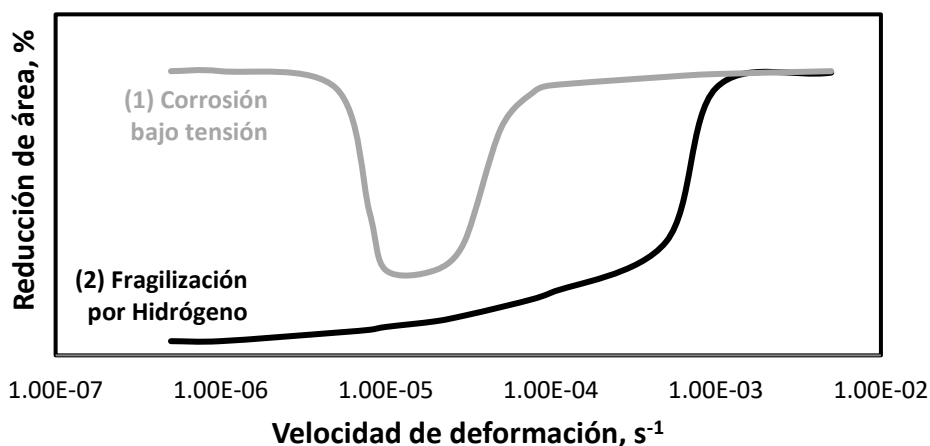


Figura 5.3. Influencia de la velocidad de deformación en un ensayo de SSRT en el grado de fragilización para fenómenos controlados por SCC (1) y por fragilización por hidrógeno (2).²⁷

Dado que los fenómenos de fisuración bajo tensión poseen una primera etapa extensa de incubación seguida por otra de propagación, esta técnica fue desarrollada en la década de 1960 con el propósito de minimizar el tiempo requerido para la ocurrencia de la etapa de incubación sin la necesidad de introducir modificaciones en la superficie de los especímenes a ensayar (entallas, prefisuras, etc.).²⁸ La principal característica de la técnica de SSRT es asegurar la falla del espécimen en tiempos relativamente cortos,

lo que representa una ventaja respecto a los métodos propuestos por la norma NACE TM0177, en los cuales la finalización de un ensayo puede ocurrir arbitrariamente si una muestra no presenta fisuración al cabo de 30 días (720 horas).²⁸ Adicionalmente, con este ensayo se prescinde del uso de probetas con prefisuras o entallas, en las que se ha verificado una influencia del método de mecanizado en los resultados obtenidos y la variación de los mismos de acuerdo al laboratorio donde fueron realizados.^{28,29}

Una vez finalizado el ensayo de SSRT, la evaluación de la superficie de fractura permite determinar si corresponde a una fractura dúctil por la presencia de microhoyuelos, o a una fractura frágil por efecto del medio. Los ensayos se realizan en forma comparativa con un medio inerte. Se evalúa el grado de deformación plástica a nivel macroscópico y se determina si la fisuración es transgranular, intergranular y/o mixta bajo la observación en un microscopio. Adicionalmente, la observación de la superficie de la muestra en la zona calibrada también aporta información, debido a que la presencia de fisuras secundarias, perpendiculares a la dirección de la carga uniaxial aplicada evidencia la ocurrencia de fenómenos de fisuración bajo tensión.

La comparación de las curvas tensión-deformación en el medio corrosivo y en el de control, y en particular la comparación de los valores de elongación a la rotura y tensión máxima alcanzada, permite cuantificar el comportamiento en el medio agresivo.²⁸ Dicha cuantificación se realiza calculando la pérdida de ductilidad en el medio respecto a probetas ensayadas en el medio de control. Estos parámetros pueden obtenerse tanto de las curvas de tensión-deformación, como así también de las dimensiones iniciales y finales de las probetas ensayadas, para obtener la relación de reducción de área y del alargamiento a la rotura. Sin embargo, la interpretación de estos valores puede representar dificultad, en casos en que el material sufra corrosión generalizada durante el ensayo de SSRT, debido a que en este escenario disminuiría el diámetro de la sección resistente afectando los valores medidos sin que esto se relacione con la susceptibilidad a la fisuración. Frente a esto, otro factor de error posible es la presencia de una alta densidad de fisuras secundarias que puede contribuir al alargamiento de la probeta, el cual no necesariamente se encuentra asociado a un aumento de la ductilidad.

Si se reporta el tiempo a la falla, el mismo debe acompañar a los parámetros de pérdida de ductilidad, porque en sí no se trata de un valor determinante, excepto en el caso en que los ensayos en el medio corrosivo y en el de control hayan sido realizados a la misma velocidad de deformación, pudiéndose informar la razón entre ambos.²⁶ Algunos autores sugieren que a partir de

SSRT es posible calcular la velocidad de propagación de las fisuras con la misma precisión que con métodos más sofisticados.²⁸ Dicho valor puede obtenerse midiendo la indicación de mayor penetración en un corte transversal de la probeta en el plano diametral y realizando el cociente con el tiempo de falla.²⁸ Sin embargo, es importante destacar que la velocidad calculada será una velocidad promedio a lo largo de todo el tiempo de ensayo, durante el cual variaron factores de gran influencia en la velocidad de propagación de fisura, como por ejemplo la tensión.

Dentro de las limitaciones que posee esta técnica, se encuentra que para establecer un orden de mérito de los materiales a ensayar, los mismos deben poseer microestructura y resistencia mecánica similares.²⁷ A su vez, este ensayo puede usarse para estudiar combinaciones de medio/material susceptibles a fisuración o a corrosión bajo tensión. Sin embargo, si un material no presenta características propias de los fenómenos de SSC o SCC para una dada velocidad de deformación, se deberán considerar ensayos adicionales previo a considerar su inmunidad en un dado medio. A su vez, podría ocurrir que mediante SSRT, un material se considere susceptible a fisuración bajo tensión, aun habiendo operado satisfactoriamente en servicio, lo cual podría deberse al alto nivel de tensiones y deformación plástica aplicados durante el ensayo. Finalmente, cabe destacar que la utilización de los ensayos de SSRT, a diferencia de los métodos englobados en la norma NACE TM 0177, en principio no permite obtener parámetros cuantitativos para el dimensionamiento y diseño de componentes, como en el caso de la tensión umbral para la ocurrencia de fisuración bajo tensión, σ_{th} (Métodos A y C), y el factor crítico para propagación de fisuras por SSC, K_{ISCC} , (Método D).²⁸ Un resumen de los métodos de ensayo disponibles en la norma NACE TM 0177 y de los parámetros que permiten obtener se incluye en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Ensayos estandarizados en NACE TM 0177 para la determinación de la resistencia a la fisuración por SSC de aceros al carbono y LAS.²²

NACE TM 0177	Tipo de ensayo y probeta	Condiciones Experimentales	Resultado
Método A: NACE Standard Tensile Test	Ensayo de tracción a carga constante o sostenida por debajo de la tensión de fluencia. Carga aplicada mediante “anillo” (<i>proof-ring</i>) o peso muerto. El anillo es una sección de caño que se ovaliza en el régimen elástico, generando cargas normales en la probeta, que se sitúan en la dirección del diámetro del anillo. El fabricante del anillo provee una curva de calibración de deflexión del anillo <i>vs.</i> la carga aplicada sobre la probeta, mediante la cual es posible controlar la tensión a la que se encuentra sometida la probeta. Probeta de tracción sin entallas con una rugosidad media, $R_a < 0.25 \mu\text{m}$. Permite el uso de probetas <i>subsize</i>.	Solución A¹⁾, B²⁾, C³⁾ y D⁴⁾. Medio saturado con H_2S, previamente desaireado. Temperatura ambiente y presión atmosférica. Se requiere un volumen entre 20 y 40 ml de solución por cada cm^2 de superficie de muestra expuesta al medio.	Se reporta el tiempo a la falla en función de la tensión aplicada, expresada como porcentaje de YS (%YS). Se indica la tensión umbral, σ_{th}, es decir la tensión uniaxial máxima para la que no ocurren fallas durante 720 horas. Indicadores de susceptibilidad a SSC: tiempo de falla a un dado nivel de tensión y σ_{th}.

Tabla 5.1 (cont.). Ensayos estandarizados en NACE TM 0177 para la determinación de la resistencia a la fisuración por SSC de aceros al carbono y LAS.²²

Método B: NACE Standard Bent-Beam Test	Ensayo de flexión en tres puntos en el rango elástico de 12 a 16 probetas. Se utiliza un dispositivo en el que el ajuste de un tornillo central permite la flexión de la probeta, apoyada sobre dos rodillos. Se utiliza la ecuación de deflexión de una viga simplemente apoyada, con la que se puede conocer el %YS al cual está sometida la probeta. Probeta rectangular con dos orificios equidistantes mecanizados en el centro ($\phi = 0,71$ mm) y en el sentido transversal de la misma. La superficie debe poseer una $R_a < 0,81$ μm. El valor de tensión calculado es una <i>pseudo</i>-tensión que corresponde al valor de tensión en la fibra externa de la viga, suponiendo que no existiesen concentradores de tensiones. Por efecto de los concentradores de tensión, las fisuras nucleas asistidas por deformación plástica.	Solución de 0,5% p/p HAc (sin adición de NaCl), saturada con H_2S, previamente desaireada. Temperatura ambiente y presión atmosférica. Se requiere un volumen entre 20 y 40 ml de solución por cada cm^2 superficie de muestra expuesta al medio.	Ensayo falla/no falla. Se debe reportar el valor de tensión para la deflexión utilizada y el tiempo a la falla (opcional). Criterio de falla: fisuración de la probeta. Debido a la presencia de productos de corrosión, suele ser necesario realizar ensayos metalográficos para determinar la presencia de fisuras. Para cada material ensayado a un dado valor de su tensión de fluencia, se calcula un factor de tensión crítica (S_c). Este se obtiene estadísticamente y representa el valor de tensión ($\text{psi} \times 10^{-4}$) para el cual existe una probabilidad de falla de 50% durante 720 horas de ensayo.

Tabla 5.1 (cont.). Ensayos estandarizados en NACE TM 0177 para la determinación de la resistencia a la fisuración por SSC de aceros al carbono y LAS.²²

Método C: NACE Standard C-Ring Test	Ensayo de sollicitación circunferencial para probetas extraídas en el sentido de la dirección transversal de los componentes, las cuales tienen forma de “C”. La carga se aplica a partir de un tornillo pasante de paso calibrado a través de dos orificios mecanizados en cada extremo de la probeta. Se utiliza una fórmula para calcular el valor de la deflexión a la cual se debe someter la probeta en función de la tensión deseada en la fibra externa, factores geométricos y el módulo elástico del material. Las tensiones aplicadas deben encontrarse por debajo del límite elástico durante todo el tiempo del ensayo. La terminación superficial de la probeta no debe exceder una R_a de 0,81 μm.	Solución A, B, C y D. Medio saturado con H_2S, previamente desaireado. Temperatura ambiente y presión atmosférica. Se requiere un volumen entre 20 y 40 ml de solución por cada cm^2 de superficie de muestra expuesta al medio.	Similar al método A, ya que solo cambia la forma de sollicitación mecánica, optimizada para productos tubulares.

Tabla 5.1 (cont.). Ensayos estandarizados en NACE TM 0177 para la determinación de la resistencia a la fisuración por SSC de aceros al carbono y LAS.²²

Método D: NACE Standard Double Cantilever Beam Test	Ensayo de mecánica de fractura basado en el arresto de una fisura que se propaga en el material. Se utilizan probetas con una prefisura existente, originada por fatiga, por lo que no depende del tiempo de iniciación de fisuras. Esto permite tiempos de ensayo más cortos en el caso de aceros al carbono y de baja aleación (336 horas ó 14 días). Se utilizan cuñas (fabricadas con el mismo material que la probeta) para solicitar la fisura mediante un desplazamiento constante. La probeta solicitada con la cuña se coloca en el medio, en el cual absorbe hidrógeno que causa la propagación de fisuras. La fuerza impulsora para la propagación de fisuras disminuye a medida que propaga la fisura, y luego de 14 días, se extrae la probeta del medio. Con una máquina de tracción, se registra carga <i>vs.</i> desplazamiento, lo cual permite retirar la cuña y obtener el valor de carga para el cual la misma se suelta del conjunto. Dicha carga representa el nivel de carga aplicado por la cuña en el momento del arresto y se utiliza para estimar K_{ISSC}. Se pueden ensayar probetas obtenidas de componentes que posean cierta curvatura. La elección de una cuña del espesor adecuado es fundamental, como así también el control del desplazamiento de los brazos de la probeta. Este debe calcularse a partir de la tensión de fluencia del material.	Solución A, B, C y D. Temperatura ambiente y presión atmosférica. Se requiere un volumen entre 10 a 12 ml de solución por cada cm^2 de superficie de muestra expuesta al medio.	Permite caracterizar la resistencia a la propagación de fisuras a partir de un valor numérico ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$), por lo que los resultados no dependen de un criterio falla/no falla. Dicho valor corresponde al factor de intensidad de tensiones crítico promedio (K_{ISSC}) para arresto de fisuras. Permite utilizar los resultados para el diseño de componentes. Se puede medir la velocidad de propagación de fisuras, con cierta instrumentación adicional. Se debe validar el ensayo para asegurar que la propagación de la fisura se deba a la acción de un mecanismo de SSC y no a causas espurias.

Notas:

¹⁾ Solución A: 5% NaCl, 0,50% HAc (% en peso), pH = 2,6 – 2,8, saturada en H_2S .

²⁾ Solución B, tampón: 5% NaCl, 2,5% HAc , 0,41% NaAc (% en peso), pH = 3.4 – 3.6, saturada en H_2S .

³⁾ Solución C: 0,4 g/L NaAc, la concentración de cloruros se agrega como NaCl de acuerdo al medio a simular, se agrega HCl o NaOH para regular el pH, se burbujea una mezcla de H_2S y CO_2 que permita tener la presión parcial de gas deseada.

⁴⁾ Solución D: 5% NaCl, 0,40% NaAc (% en peso), se agrega HCl o NaOH para regular el pH, se burbujea una mezcla de 7 mol.% H_2S en balance con N_2 .

5.2. Objetivos

El objetivo de este capítulo es evaluar el efecto del níquel en la formación y el crecimiento de trincheras superficiales y de fisuras de aceros de baja aleación con hasta 5% Ni sometidos a tensiones de tracción en medios con presencia de sulfuros, independientemente del de otros aleantes que se encuentran en aceros comerciales. Para ello se realizaron ensayos de SSRT en salmueras acidificadas con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$ a OCP y bajo polarización potencioestática a potenciales catódicos y anódicos respecto del OCP. Además del efecto del níquel, la matriz experimental utilizada también permitió evaluar el efecto del potencial y de las tensiones en el régimen elástico y plástico sobre la fisuración bajo tensión de aceros de baja aleación en medios agrios.

5.3. Procedimiento Experimental

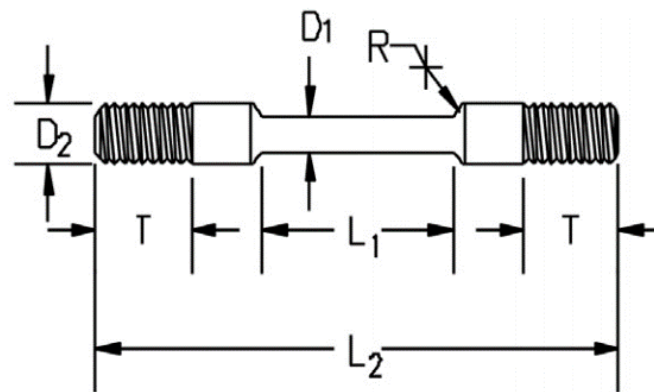
5.3.1. Preparación de probetas de tracción para SSRT

Las muestras utilizadas en los ensayos de SSRT se fabricaron a partir de las cinco aleaciones descritas en el Capítulo 3 tratadas térmicamente para obtener martensita revenida. Las mismas se denominaron de acuerdo a su concentración de níquel: 0%, 0,5%, 1%, 3% y 5%. Para la preparación de las probetas de tracción se siguieron los lineamientos de la norma NACE TM 0198.²⁵

Las probetas de tracción se mecanizaron a partir de barras normalizadas, templadas y revenidas cuyo eje de simetría axial era paralelo a la dirección longitudinal de laminación de las placas de cada aleación. Todas las barras fueron maquinadas con un sobreespesor de 2 mm respecto de las dimensiones de las probetas finales con el fin de evitar inhomogeneidades en la composición y/o en la microestructura debido a la descarburización sufrida durante los tratamientos térmicos sin atmósfera protectora. Dicho sobreespesor se eligió en base del espesor de descarburización medido mediante análisis metalográfico, el cual correspondió a 100 μ m para el acero con 5% Ni normalizado, templado y revenido a 575°C (la mayor temperatura de revenido de todas las aleaciones evaluadas). Las dimensiones de las probetas finales se observan en la Figura 5.4 y se alcanzaron mediante un mecanizado final que se realizó luego de los tratamientos térmicos. Adicionalmente, en ambos extremos se mecanizaron roscas para sujeción de

las muestras a portaprobetas de acero AISI 4140 templado y revenido, los que a su vez fueron mecanizados y recubiertos con pintura epoxi.

Las marcas de mecanizado se removieron mediante desbaste realizado en sentido longitudinal con papel esmeril de carburo de silicio (SiC) desde granulometrías 220 hasta 600. En todos los casos, la rugosidad media menor a $0,25\text{ }\mu\text{m}$ especificada en la norma para la zona calibrada se alcanzó a través de un pulido mecánico longitudinal con papeles esmeriles de granulometrías 1000, 1200, 2500 y 4000 mientras se rotaba la probeta sobre su eje axial con la ayuda de un torno mecánico. En todos los casos se midió la rugosidad media en tres sectores de la zona calibrada utilizando un rugosímetro previamente calibrado, y cuando se obtuvieron valores superiores a $0,25\text{ }\mu\text{m}$ se repitió el pulido. Cabe destacar que durante todas las etapas de mecanizado, desbaste y pulido se mantuvieron los cuidados correspondientes para evitar el sobrecalentamiento de las probetas. Particularmente, durante el desbaste y el pulido se utilizó alcohol como refrigerante para evitar sobrecalentar la muestra y dichas operaciones se realizaron de forma manual para asegurar la obtención de una superficie sin marcas ni entallas.



Referencias:

$D_1 = 3,81\text{ mm} \pm 0,05\text{ mm}$ - $D_2 = 6,35\text{ mm} \pm 0,05\text{ mm}$
 $L_1 = 25,4\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$ - $L_2 = 10,3\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$
 $R = 6,35\text{ mm}$ - $T = 14\text{ mm}$ - Rosca: BSW $\frac{1}{4}$ " x 20

Figura 5.4. Probeta de tracción utilizada para ensayos de SSRT de acuerdo a la norma NACE TM 0198.²⁵

Las dimensiones de cada probeta fueron medidas con calibre y luego fueron desengrasadas, limpiadas con alcohol y secadas. Seguido a esto, se acoplaron a los portaprobetas roscados en cada extremo y se aplicó un recubrimiento epoxi con pincel dejando únicamente la zona calibrada sin recubrir. Una vez aplicado el recubrimiento, se dejó curar durante 24 a 72 horas a temperatura ambiente. Finalmente, se realizó una última inspección visual de las probetas para asegurar ausencia de marcas y se limpiaron con alcohol y se secaron antes de colocarlas en la celda de SSRT.

5.3.2. Ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta (SSRT)

Los ensayos de SSRT se llevaron a cabo en la instalación que se muestra en la Figura 5.5, cuya configuración experimental incluyó una máquina de tracción, un potencióstato, un sistema de adquisición de datos y una celda de corrosión.

Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y en presencia de una solución base NACE TM 0177 A desaireada, con un pH entre 2,7 y 2,9, en la que se sustituyó el burbujeo de H_2S por adiciones de tiosulfato de sodio. En todos los casos, se agregaron 5 ml de una solución 0,2 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ por cada litro de solución base para alcanzar una concentración de 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en el medio. Debido a la duración prolongada de los ensayos de SSRT y la utilización de adiciones de tiosulfato de sodio como reemplazo del burbujeo de H_2S , se construyó una celda de corrosión con una capacidad de 3,5 litros. La relación entre el volumen de solución y el área expuesta de la probeta fue de 0,54 l/cm². Esta relación garantizó que a lo largo de todo el ensayo, cuya duración pudo ser de hasta tres días, la concentración de tiosulfato haya sido la suficiente.³⁰ Como se detalló en el Capítulo 2, el tiosulfato reacciona con el acero por reacciones de corrosión, generando H_2S .³⁰ Dichas reacciones son la base de su uso como simulador de H_2S .³⁰ Al ser el ensayo desaireado por burbujeo constante de nitrógeno (N_2), el H_2S se barre constantemente fuera de la celda de ensayo. Cabe destacar que por esta razón los ensayos en soluciones de tiosulfato requieren relaciones de volumen de solución y área expuesta mucho mayor que los ensayos convencionales con H_2S , debido a que el tiosulfato se agrega por única vez al comienzo del ensayo mientras que en los ensayos convencionales se burbujea H_2S constantemente. El pH de la solución se midió al término de cada ensayo y no se observaron variaciones apreciables que invaliden los mismos dado a que el máximo valor medido alcanzó 3,2.

La celda de corrosión se instrumentó con una entrada para burbujeo de N_2 , salida de gases y dos puertos, uno para un electrodo de referencia (RE) y otro para un contraelectrodo (CE) en caso de realizar los ensayos bajo polarización electroquímica. Por razones de seguridad la salida de gases se conectó por medio de una manguera a una trampa de NaOH 0,1 M para neutralizar trazas de H_2S . Cabe destacar que para evitar contaminación del electrolito se desaireó la solución base mediante burbujeo con N_2 previamente a inyectar el volumen requerido de la solución de $Na_2S_2O_3$. En los ensayos que requerían de polarización electroquímica, para evitar la contaminación de la solución de la celda con los productos de las reacciones que ocurrían en la superficie de la varilla de grafito utilizada como CE, este se montó en el interior de un tubo de vidrio con una punta de vidrio fritado que permitió conducción iónica.

Cada composición de acero se evaluó bajo tres condiciones electroquímicas:

- i. A potencial de circuito abierto (OCP)
- ii. A + 50 mV_{ECS} vs. OCP (polarización anódica potencioestática)
- iii. A - 200 mV_{ECS} vs. OCP (polarización catódica potencioestática)

Para cada condición, se realizaron ensayos por duplicado para cada composición de acero evaluado. Excepto para los ensayos bajo polarización anódica, en el resto de las condiciones electroquímicas se implementó una etapa de acondicionamiento previo a comenzar con la tracción de las probetas. En el caso de los ensayos a OCP, una vez que se trasvasó la solución a la celda, se esperaron 24 horas con la probeta presentada sin aplicar cargas mecánicas con el objetivo de formar la capa de sulfuros de hierro y de níquel (descrita en el Capítulo 3) en toda el área expuesta de la probeta y para permitir la saturación de hidrógeno en esta, independientemente del contenido de níquel. De acuerdo a Crank, para una muestra de geometría cilíndrica el tiempo requerido para obtener una distribución de hidrógeno homogénea a lo largo de su radio puede aproximarse mediante la solución de la ley de Fick expresada en coordenadas cilíndricas.³¹ Se encuentra que para que la concentración de hidrógeno en el centro de la muestra sea mayor a 95% de la concentración en la superficie se debe verificar la siguiente condición: $4Dt/d^2 > 0,6$, donde D es el coeficiente de difusión, t es el tiempo de precarga y d es el diámetro del cilindro.³¹ Se estimó el mínimo tiempo de precarga de 2,7 horas de acuerdo al diámetro de las probetas utilizadas ($d = 3,81$ mm) y el menor coeficiente de difusión aparente de hidrógeno obtenido en el Capítulo 4, correspondiente al acero con 5% Ni a 30°C $D_{ap} = 2,30 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹. Si se consideran las probetas de acero sin níquel para las que $D_{ap} = 6,01 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹, el tiempo necesario para alcanzar la saturación de hidrógeno se

reduce a 1 hora. Por lo tanto, se considera que luego de 24 horas de precarga de H se debería obtener un perfil de concentración de H constante en toda la sección de la probeta. Asimismo en los ensayos realizados bajo polarización catódica, también se adoptó un tiempo de precarga de 24 horas independientemente del contenido de níquel.

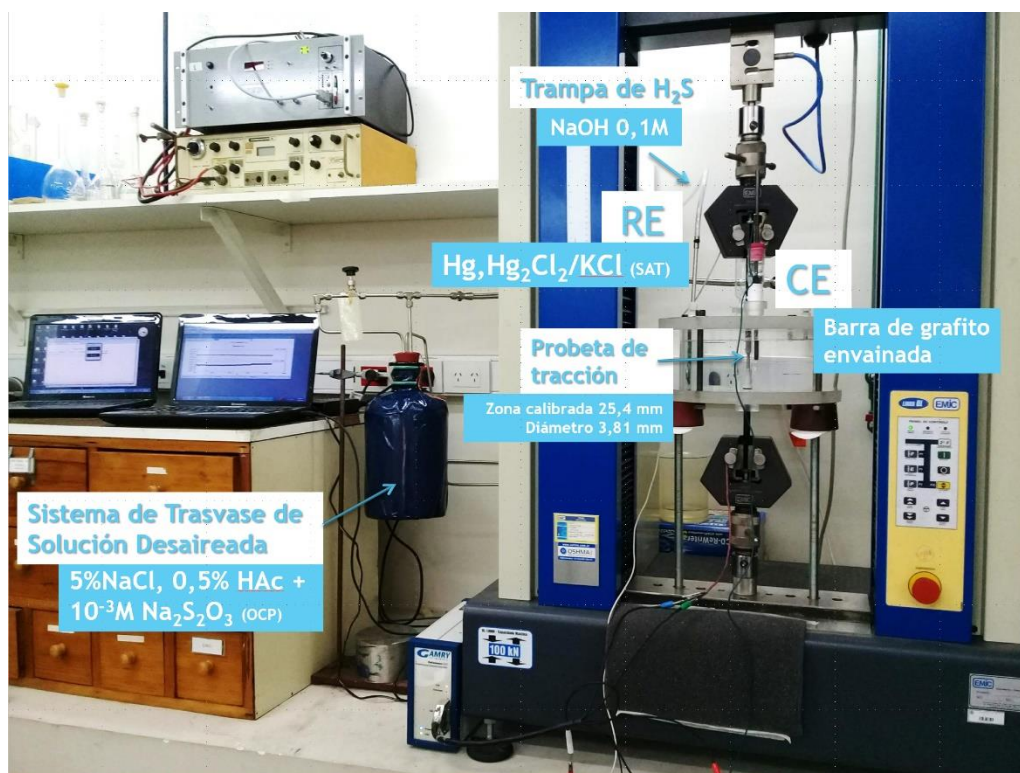


Figura 5.5. Instalación para llevar a cabo ensayos de SSRT.

Los ensayos de SSRT se realizaron a una velocidad de deformación de 10^{-6} s^{-1} , implicando una velocidad de desplazamiento del cabezal de $2,54 \times 10^{-5} \text{ mm s}^{-1}$. Los ensayos de tracción en el medio de control se realizaron al aire en muestras con las mismas dimensiones a una velocidad de desplazamiento del cabezal de $8,33 \times 10^{-4} \text{ mm s}^{-1}$ e instrumentadas con un extensómetro hasta alcanzar la tensión de fluencia. Una vez que se extrajo el extensómetro se continuaron los ensayos a $0,0167 \text{ mm s}^{-1}$. Las curvas de tensión-deformación resultantes fueron corregidas para eliminar la contribución de la compliancia de la máquina de tracción durante el régimen de deformación elástica.

Una vez alcanzada la rotura de las probetas de tracción, las mismas fueron removidas, limpiadas con alcohol y luego colocadas en un baño ultrasónico con acetona durante diez minutos. Para evitar la oxidación de las superficies

de fractura durante la exposición al aire se utilizó nitrógeno gaseoso durante el secado y se preservaron en un desecador. Las mismas se analizaron mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB), como así también lo fue la sección calibrada para lo cual se hicieron cortes transversales de las muestras en búsqueda de indicaciones secundarias. De acuerdo a su morfología, en esta tesis se consideraron tres tipos de indicaciones secundarias:

- i. **Trincheras superficiales:** picaduras alargadas formadas en la superficie exterior de las probetas con una profundidad mínima de 30 μm y una relación de aspecto entre la profundidad promedio (d) y el ancho promedio (a) de $1 < d/a < 3$, cuya punta puede ser redondeada o triangular, y/o de la cual pueden emerger grietas y fisuras agudas o con ramificaciones (Figura 5.1).
- ii. **Microfisuras:** fisuras muy finas con $d \gg a$ y una profundidad máxima de 50 μm , normalmente nucleadas en la superficie de las probetas polarizadas a potenciales más catódicos respecto del OCP, y para el resto de los potenciales también se observaron en la zona de la estricción próxima a la fisura principal de las muestras sin níquel.
- iii. **Fisuras:** fisuras agudas y alargadas nucleadas en el fondo de las trincheras, de carácter transgranular o intergranular.

5.3.2.1. Metodología empleada para la evaluación de ductilidad

A partir de las curvas se obtuvieron los valores de elongación plástica a la rotura (E_p) que fueron utilizados para calcular la susceptibilidad a la fisuración según la relación de elongación plástica a la rotura (ER) entre el medio agresivo ($E_{p,e}$) y el de control ($E_{p,c}$), de acuerdo a la Ecuación 5.1:²⁶

$$ER (\%) = (E_{p,e}/E_{p,c}) \times 100 \quad \textbf{(Ecuación 5.1)}$$

La ecuación anterior permite medir un parámetro de pérdida de ductilidad directamente de las respectivas curvas tensión-deformación corregidas por compliancia. Se considera que una vez alcanzada la fluencia, el desplazamiento del cabezal está dado por la deformación de la zona calibrada de la probeta, despreciando la deformación elástica que puede sufrir el resto de la probeta y el tren de carga de la máquina de tracción.²⁵

Alternativamente, la fragilización en el medio se puede cuantificar a partir de dimensiones de la probeta luego del ensayo SSRT. Luego de la inspección visual de las probetas se midieron la longitud final de la zona calibrada, L_f , y el diámetro final, d_f . A partir de los valores iniciales medidos previo al ensayo, fue posible obtener los parámetros de elongación plástica, e , y de reducción de área, RA , correspondientemente. La elongación plástica (e) se obtuvo a través del cambio de la longitud de la zona calibrada de cada muestra al término de cada ensayo al aire ($L_f - L_0$) en relación a su valor inicial (L_0) (Ecuación 5.2).³²

$$e = \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad \text{(Ecuación 5.2)}$$

La reducción de área (RA) se calculó a partir de la Ecuación 5.3 para superficies de fractura circulares, y con la Ecuación 5.4 cuando contenían cierto grado de excentricidad.²⁵

$$RA \text{ (sección circular)} = \frac{d_0^2 - d_f^2}{d_0^2} \quad \text{(Ecuación 5.3)}$$

$$RA \text{ (sección con excentricidad)} = \frac{[d_0^2 - (d_{fA} \times d_{fB})]}{d_0^2} \quad \text{(Ecuación 5.4)}$$

donde d_0 es el diámetro inicial y d_f el final medido con calibre en la superficie de fractura, y en el caso de la Ecuación 5.4, d_{fA} es el diámetro mayor y d_{fB} es el diámetro menor.

Los valores de elongación plástica y reducción de área obtenidos a partir de la medición de la probeta se utilizaron para calcular la pérdida de ductilidad en comparación con el medio de control mediante la relación de elongación plástica (Re) y la relación de reducción de área (RRA) según las Ecuaciones 5.5 y 5.6, respectivamente.

$$Re (\%) = (e_e / e_0) \times 100 \quad \text{(Ecuación 5.5)}$$

$$RRA (\%) = (RA_e / RA_0) \times 100 \quad \text{(Ecuación 5.6)}$$

donde e_e y e_0 representan la elongación plástica en el medio corrosivo y en el de control, correspondientemente, mientras que RA_e y RA_0 indican la reducción de área en el medio corrosivo y el de control, respectivamente.

Cabe destacar que Re y RRA suelen utilizarse para determinar la susceptibilidad al SCC de CRAs, en las que no se esperan procesos de

disolución anódica severos que influyan en las mediciones de los parámetros. En consecuencia, para aplicar esta metodología en aceros al carbono y de baja aleación deben contemplarse ciertas consideraciones. Por ejemplo, la apertura de fisuras secundarias puede contribuir a la longitud final. Adicionalmente, a OCP y a potenciales anódicos el diámetro final de las superficies de fractura podría ser menor debido a la disolución anódica sufrida durante la exposición prolongada al medio corrosivo. Por lo tanto, para cada caso se indicaron cuáles fueron las correcciones tenidas en cuenta para asegurar la consistencia de los índices de pérdida de ductilidad obtenidos.

5.4. Resultados

5.4.1. Ensayos de tracción en el medio de control

A partir de las curvas tensión-deformación de los ensayos realizados por triplicado en el medio de control se obtuvo la tensión de fluencia ($R_{p0,2\%}$). $R_{p0,2\%}$ es la tensión para la cual se obtiene un 0,002 de deformación plástica. La resistencia a la tracción (R_{m}) corresponde al máximo valor de tensión alcanzado. La elongación plástica y la reducción de área fueron calculadas a partir de las Ecuaciones 5.2 a 5.4 luego de medir la longitud y el diámetro final de las probetas, respectivamente. Los resultados se encuentran en la Tabla 5.2, donde también se incluyeron los valores de dureza en escala Rockwell C y el límite proporcional medido como la tensión a partir de la cual la curva tensión-deformación se aparta del comportamiento lineal para cada acero evaluado.

Los ensayos al aire indicaron que la tensión de fluencia y la ductilidad del acero al carbono sin níquel, son similares a las de los aceros aleados con níquel. Independientemente del contenido de níquel, la tensión de fluencia se encontró entre 604 y 614 MPa, excepto para el acero con 3% Ni que presentó un valor promedio de 630 MPa. Se observó que la dureza de todos los aceros se encontró por debajo de 22 HRC, en acuerdo con el requisito de la norma ISO 15156-2.²³ Adicionalmente se observó que un mayor contenido de níquel se tradujo en una disminución del límite proporcional de los aceros, aunque también aumentó la dispersión de los valores medidos. El efecto del níquel fue más notorio en el aumento observado en la resistencia a la tracción, debido a que para los aceros con 3% y 5% Ni la misma se encontró alrededor de 740 MPa, mientras que para el resto de las aleaciones se mantuvo entre 696 y 708 MPa.

Las curvas tensión-deformación obtenidas al aire se pueden observar junto a las curvas de los ensayos de SSRT en las secciones 5.4.2, 5.4.3 y 5.4.4.

Tabla 5.2. Propiedades mecánicas de los aceros utilizados medidas por triplicado en el medio de control.

Aleación, % Ni	Propiedades Mecánicas						
	Dureza [HRC]	R _{p 0,2%} [MPa, (ksi)]	Límite Proporcional [MPa, (ksi)]	σ _{UTS} [MPa, (ksi)]	Elongación Plástica (l ₀ = 20 mm), e _c [%]	Elongación Plástica a la Rotura, E _{p,c}	Reducción de Área, RA _c [%]
0% Ni	< 20	604 (88) ± 12 (1,7)	597 (87) ± 3,5 (0,5)	696 (101) ±12 (1,8)	23,1 ± 0,4	0,227 ± 0,009	86,0 ± 2,1
0,5% Ni	< 20	614 (89) ± 2,3 (0,3)	606 (88) ± 5 (0,71)	708 (103) ± 2,1 (0,3)	23,9 ± 0,3	0,242 ± 0,011	86,4 ± 1,0
1% Ni	21	609 (88) ± 0,6 (0,01)	603 (87) ± 13 (1,8)	708 (103) ±0,6 (0,01)	24,3 ± 1,5	0,227 ± 0,006	83,0 ± 0,6
3% Ni	21	630 (91) ± 16 (2,3)	528 (77) ± 104 (15)	743 (108) ± 4 (0,6)	24,2 ± 0,8	0,240 ± 0,002	78,9 ± 5,8
5% Ni	20	608 (88) ± 26 (3,8)	538 (78) ± 103 (13)	739 (107) ± 7,8 (1,1)	22,1 ± 2,3	0,259 ± 0,002	84,8 ± 0,9

5.4.2. Ensayos de SSRT a OCP

A partir de los ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta realizados a potencial de circuito abierto en la solución NACE A sustituida con 10^{-3} M $S_2O_3^{2-}$ y en el medio de control (aire) para los aceros al carbono con y sin níquel, se obtuvieron las curvas de tensión-deformación de la Figura 5.6, corregidas por la compliancia de la máquina de tracción.

Para las curvas de tracción de las probetas ensayadas a OCP luego de 24 horas de exposición, se observó una disminución en la ductilidad independientemente del contenido de níquel en los aceros. Si bien para la muestra sin níquel a OCP se evidenciaron los mayores valores de elongación plástica a la rotura, $E_{p,e}$, y de reducción de área, RA_e , no se observó una correlación entre el nivel de fragilización y el contenido de dicho aleante para el resto de las aleaciones. Adicionalmente, las curvas de las aleaciones con 0,5% y 5% Ni mostraron un comportamiento similar entre sí, como así también las de los aceros con 1% y 3% Ni. Cabe destacar que para estas dos aleaciones se obtuvieron los mínimos valores de elongación plástica a la rotura a OCP, aunque para la muestra con 3%Ni se evidenció un mayor nivel de resistencia mecánica, al igual que la muestra ensayada al aire.

La relación de elongación plástica a la rotura promedio (ER) obtenida a partir de las curvas de tracción al aire y a OCP se indica en la Tabla 5.3. La relación ER disminuyó con la presencia de níquel en los aceros hasta alcanzar un valor límite entre 12 y 15% independientemente del %Ni a partir de un contenido de 0,5%. El mayor valor de ER a OCP se obtuvo para la muestra sin níquel. Sin embargo, la misma corresponde aproximadamente a un cuarto de la ductilidad medida al aire ($E_{p,c}$) para el acero al carbono sin níquel.

La evolución del OCP se registró para todos los aceros ensayados y las curvas potencial-tiempo se encuentran en el gráfico de la Figura 5.7. Allí se observa que para las probetas con bajo contenido de níquel y el acero al carbono sin níquel, el potencial aumentó lentamente durante las primeras 24 horas hasta que se formó y se estabilizó la capa descrita en el Capítulo 3. En las muestras con 3% y 5% Ni la estabilización del potencial electroquímico ocurrió en las primeras 10 horas de exposición a la solución NACE A con tiosulfato, de acuerdo a los resultados obtenidos en el Capítulo 3 de esta tesis. Pasadas las 24 horas de la etapa de preacondicionamiento y a partir de la aplicación de la carga de tracción uniaxial se observa un leve aumento del potencial seguido de una posterior estabilización del mismo hasta alcanzar la tensión de fluencia alrededor de transcurridas las

primeras 42 a 48 horas del ensayo. Una vez alcanzado el régimen de deformación plástica, el potencial disminuyó gradualmente en las probetas con 0,5%, 1% y 3% Ni hasta llegar a la rotura del espécimen. En cambio, para la muestra con mayor contenido de níquel al alcanzar la fluencia se observó que el potencial aumentó y luego decreció mientras que no se evidenciaron alteraciones en dicho parámetro para el acero al carbono base.

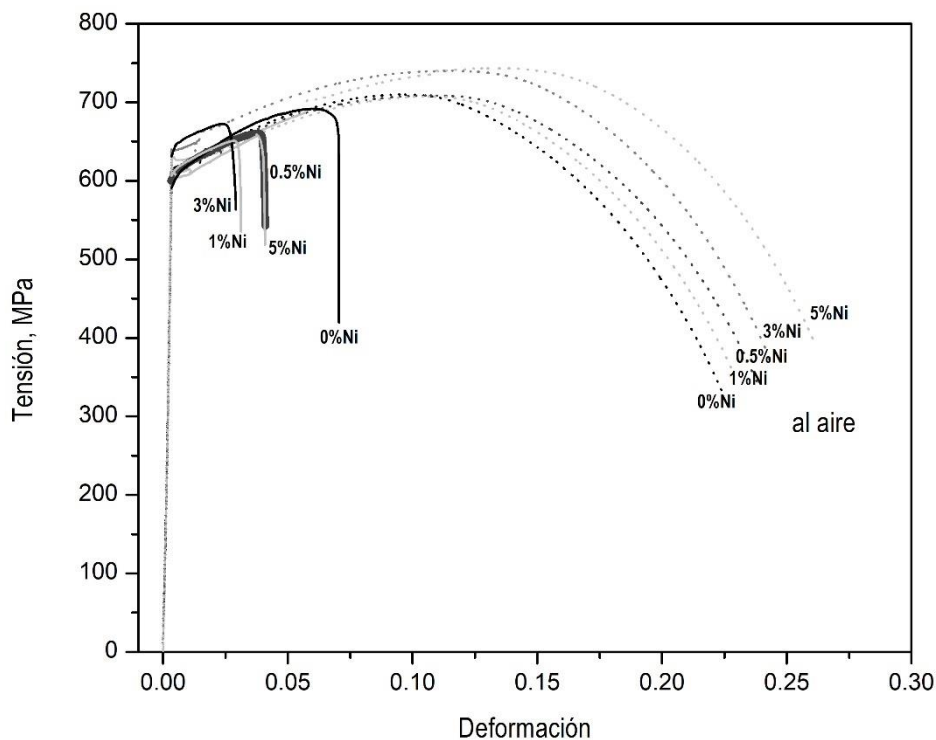


Figura 5.6. Curvas de tensión-deformación obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta a OCP (líneas sólidas) y en el medio de control (líneas de trazos) para las aleaciones evaluadas.

Tabla 5.3. Elongación plástica a la rotura ($E_{p,e}$) y reducción de área (RA_e) para cada composición y las relaciones de elongación plástica (ER) y de reducción de área (RRA) obtenida respecto del medio de control. Todos los valores corresponden a promedios y se incluye la desviación estándar correspondiente a los ensayos por duplicado.

%Ni	Aire		OCP			
	$E_{p,c}$	RA_c [%]	$E_{p,e}$	ER [%]	RA_e [%]	RRA [%]
0	$0,227 \pm 0,009$	$86,0 \pm 2,1$	$0,061 \pm 0,009$	$26,8 \pm 3,9$	$19,5 \pm 1,2$	$22,7 \pm 1,4$
0,5	$0,242 \pm 0,011$	$86,4 \pm 1,0$	$0,037 \pm 0,002$	$15,1 \pm 0,8$	$10,0 \pm 1,0$	$11,6 \pm 1,1$
1	$0,227 \pm 0,006$	$83,0 \pm 0,6$	$0,031 \pm 0,004$	$13,7 \pm 2,0$	$9,8 \pm 1,4$	$11,8 \pm 1,7$
3	$0,240 \pm 0,002$	$78,9 \pm 5,8$	$0,031 \pm 0,007$	$12,8 \pm 2,9$	$7,0 \pm 1,4$	$8,8 \pm 1,7$
5	$0,259 \pm 0,002$	$84,8 \pm 0,9$	$0,044 \pm 0,009$	$16,8 \pm 3,3$	$14,6 \pm 1,3$	$17,2 \pm 1,6$

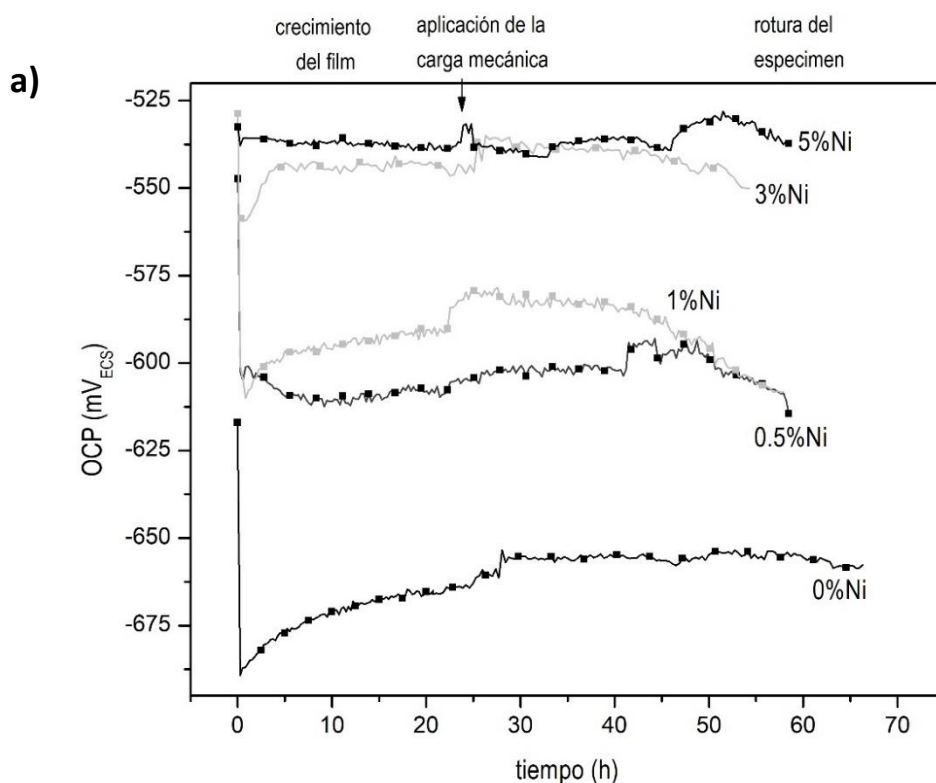


Figura 5.7. a) Evolución del potencial de circuito abierto durante las 24 horas de la etapa de precondicionamiento de las muestras y luego de aplicar la carga mecánica uniaxial en los ensayos de SSRT hasta alcanzar la rotura de las mismas.

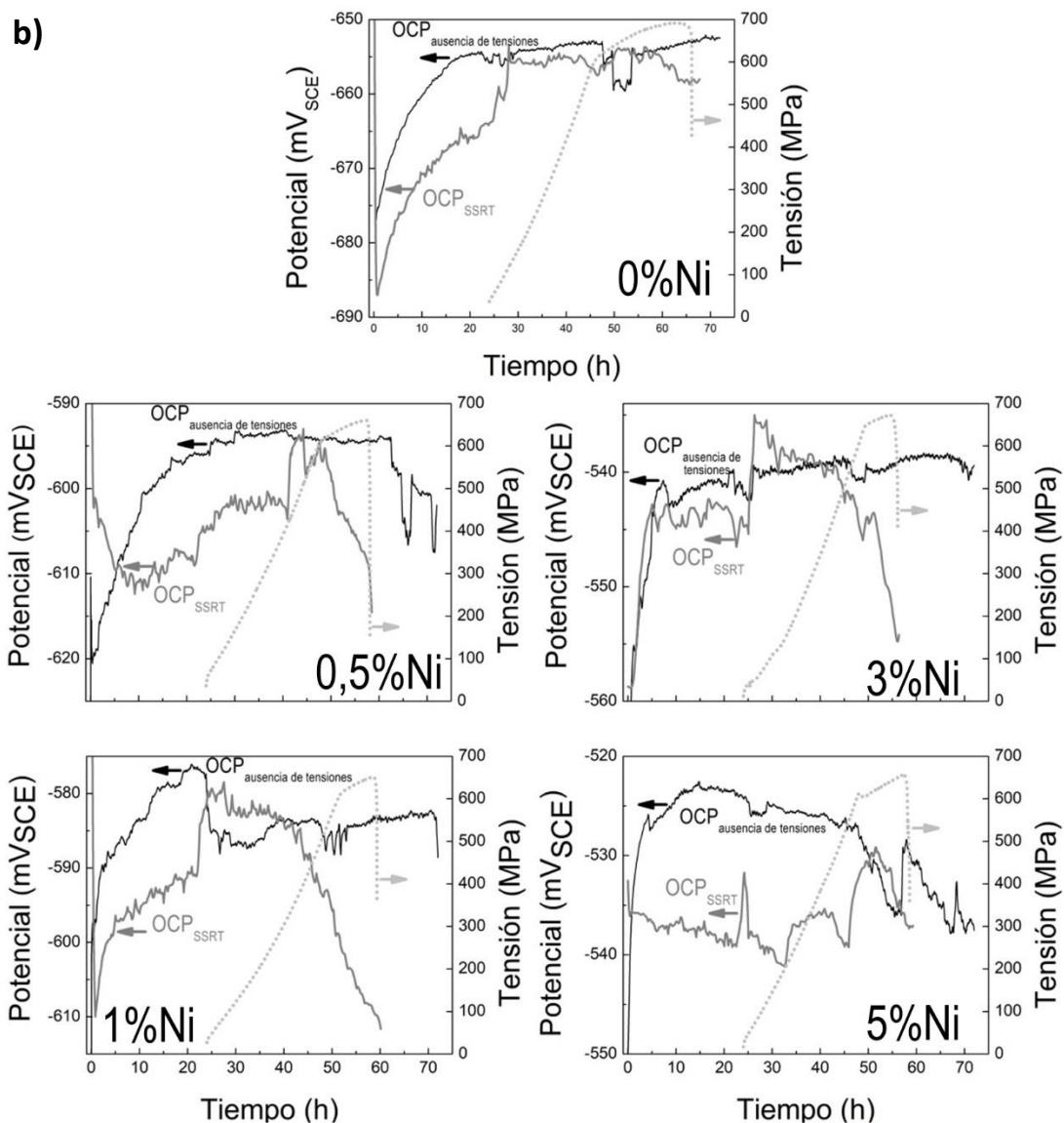


Figura 5.7. b) Evolución temporal del OCP en ausencia de tensiones y durante el ensayo de SSRT.

5.4.3. Ensayos de SSRT a potenciales anódicos

Los ensayos de SSRT realizados bajo polarización potencioestática anódica a + 50 mV_{ECS} vs. OCP dieron lugar a las curvas tensión-deformación de la Figura 5.8. Debido a la polarización anódica, en estos ensayos la velocidad de disolución metálica es superior a los ensayos realizados a circuito abierto. De acuerdo al análisis de las curvas de polarización del Capítulo 3, es esperable un aumento en la velocidad de disolución en un factor de 30 como mínimo y alrededor de 130 veces, en promedio, comparando la densidad de corriente de corrosión obtenida a OCP y la densidad de corriente medida luego de 24 horas de transcurrido el ensayo de SSRT bajo polarización anódica. La mayor velocidad de disolución causa una reducción de la sección resistente, por lo que la capacidad del acero de resistir cargas es menor en tanto que la fluencia ocurre para valores de cargas apreciablemente menores. A fin de compensar parcialmente este efecto, la tensión en las curvas de la Figura 5.8 se obtuvo a partir del cociente entre la carga mecánica y la sección de cada probeta corregida debido a la disminución del diámetro por la corrosión sufrida durante el ensayo de SSRT hasta alcanzar la tensión de fluencia.

Dicha corrección se realizó considerando que el volumen perdido por corrosión correspondía a un tubo con la altura de la zona calibrada y cuyo radio exterior equivalía al radio inicial de la probeta (r_0) y el interior, al correspondiente al momento del inicio de la fluencia (r_f). Para ello se calculó dicho volumen de acuerdo al cociente entre la masa de hierro perdida y su densidad (7,85 g/cm³), considerando que la disolución anódica del hierro fue faradaica. Se asumió que la contribución de trincheras superficiales en la superficie de la probeta, en caso de formarse durante el régimen elástico, fue despreciable frente al proceso de la disolución anódica sufrida por la probeta. Por lo tanto, la velocidad de disolución hasta la fluencia se estimó de acuerdo con la Ley de Faraday (Ecuación 5.7):³³

$$p = \frac{I}{F z} \quad \text{(Ecuación 5.7)}$$

donde p es la velocidad de disolución de la probeta (moles/s), I es la corriente que circuló durante la reacción (A ó C/s), F es la constante de Faraday (96.485 C/equivalentes) y z es el número de electrones intercambiados durante la reacción (2 equivalentes/mol, en este caso). Integrando la corriente medida potencioestáticamente según el tiempo transcurrido hasta la fluencia se obtiene la carga eléctrica circulada por la probeta Q , por lo que $m = Q PM / F z$, donde m es la masa perdida por corrosión y PM la masa

atómica del hierro. La corrección de la sección resistente de la probeta no se extendió luego de la fluencia debido a que el aumento del área expuesta total debido a la formación y crecimiento de trincheras no fue posible de estimar.

Al igual que en los ensayos de SSRT a OCP, a potencial anódico e independientemente del contenido de níquel, se observó una disminución considerable de la ductilidad (ER y RRA) medida respecto del medio de control. No obstante, la pérdida de ductilidad fue levemente menor respecto de los ensayos de SSRT a OCP. A partir de las curvas de tracción se obtuvieron las deformaciones plásticas a la rotura para calcular ER (Tabla 5.4) donde se observa que bajo polarización anódica, ocurrió una leve recuperación de la ductilidad de los aceros cuando el contenido de níquel alcanzó 5%, para el que se obtuvo un valor similar de ER al acero al carbono sin níquel. Estas muestras presentaron los niveles más altos de elongación a la rotura, y dicho parámetro disminuyó hasta alcanzar el valor mínimo a 1% Ni (ER = 22,1%). Al igual que a OCP, bajo polarización potencioestática anódica la muestra con 3% Ni presentó el mayor nivel de tensión de fluencia y un valor de elongación a la rotura comparable al del acero con 0,5% Ni.

La variación temporal de la densidad de corriente se registró durante cada ensayo potencioestático y las curvas obtenidas se encuentran en la Figura 5.9 a). Excepto para la muestra sin níquel y la de 5% Ni, la densidad de corriente se mantuvo relativamente constante durante las primeras 10 a 15 horas de ensayo, y luego se registró un cambio brusco en la pendiente de la curva correspondiente a niveles de tensiones entre 52 y 75% de la tensión de fluencia. A partir de dicho cambio de pendiente en la curva, se observó un aumento de 1 a 2 mA/cm² al cabo de las primeras 24 horas de ensayo, que fue el tiempo requerido para alcanzar la fluencia en todos los casos. Mediante un ajuste lineal se calculó la nueva pendiente de la curva i vs. t a partir de las 15 horas hasta la rotura de las probetas, y se obtuvieron valores similares para 0,5%, 1% y 3% Ni, correspondientes a $5,9 \times 10^{-2}$, $6,8 \times 10^{-2}$ y $5,8 \times 10^{-2}$ mA/cm².h con un parámetro de determinación (R) entre 0,98 y 0,99. A las 15 horas de ensayo, la curva del acero con 5% Ni también mostró un aumento de la pendiente, menos abrupto que para los otros aceros con níquel, desde valores de densidad de corriente alrededor de 1,65 mA/cm², y que al cabo de 5 horas se atenuó hasta volver los valores iniciales. El ajuste lineal del comportamiento de la densidad de corriente en ese rango de 5 horas arrojó una pendiente de $2,4 \times 10^{-2}$ mA/cm².h con un parámetro de ajuste $R = 0,975$.

Cabe destacar que el área expuesta para el cálculo de la densidad de corriente no se corrigió por el alargamiento sufrido por las probetas durante

el ensayo de SSRT, y tampoco se tuvo en cuenta el aumento de área de metal desnudo expuesta a la solución como resultado de la presencia de trincheras superficiales a lo largo de la zona calibrada. Como se verá en la sección 5.4.6, la muestra sin níquel no evidenció fisuras secundarias y a su vez, el comportamiento de la densidad de corriente fue distinto al resto de los aceros. Durante las primeras 5 horas de ensayo se midió un aumento sostenido de la misma hasta $2,0 \text{ mA/cm}^2$. Luego se registró una disminución hasta alcanzar una $i = 1,5 \text{ mA/cm}^2$ al cabo de 10 horas de ensayo equivalente a alcanzar una tensión de 60%YS para ese acero. A partir de ese momento se observó un aumento de la pendiente de la densidad de corriente en función del tiempo correspondiente a $1,7 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{h}$ ($R = 0,96$) hasta alcanzar la rotura de la probeta. En la Figura 5.9 b) se superpusieron las curvas de polarización potencioestáticas y las correspondientes a los ensayos de SSRT. Allí se observa que el cambio de pendiente considerable que mostraron los aceros con 0,5%, 1% y 3% Ni ocurrió previo a alcanzar la zona de fluencia. Se calculó la carga eléctrica circulada en la zona calibrada de las probetas a partir de la integración del área bajo la curva i vs. t y se obtuvieron 937, 623, 461, 825 y 708 C para los aceros con 0, 0,5, 1, 3 y 5% Ni, respectivamente.

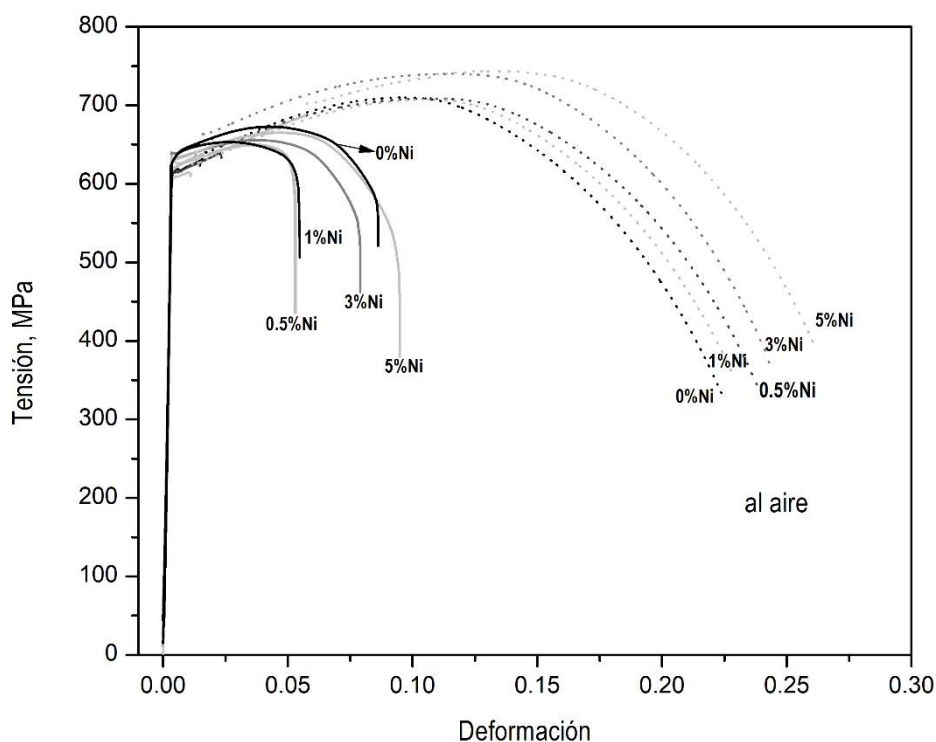


Figura 5.8. Curvas de tensión-deformación obtenidas a partir de los ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta a potencial anódico (líneas sólidas) y en el medio de control (líneas de trazos) para las aleaciones evaluadas.

Tabla 5.4. Elongación plástica a la rotura ($E_{p,e}$) y reducción de área (RA_e) y las respectivas relaciones ER y RRA bajo polarización anódica. Todos los valores corresponden a promedios y sus correspondientes desvíos estándar calculados a partir de los ensayos por duplicado.

%Ni	Aire		Potencial Anódico			
	$E_{p,c}$	RA_c [%]	$E_{p,e}$	ER [%]	RA_e [%]	RRA [%]
0	$0,227 \pm 0,009$	$86,0 \pm 2,1$	$0,069 \pm 0,018$	$30,5 \pm 9,1$	$41,8 \pm 6,1$	$48,6 \pm 7,0$
0.5	$0,242 \pm 0,011$	$86,4 \pm 1,0$	$0,056 \pm 0,009$	$23,3 \pm 4,8$	$20,2 \pm 0,3$	$23,3 \pm 0,3$
1	$0,227 \pm 0,006$	$83,0 \pm 0,6$	$0,050 \pm 0,001$	$22,1 \pm 1,1$	$16,3 \pm 4,0$	$19,7 \pm 4,8$
3	$0,240 \pm 0,002$	$78,9 \pm 5,8$	$0,059 \pm 0,023$	$24,7 \pm 9,4$	$19,3 \pm 5,0$	$24,5 \pm 6,3$
5	$0,259 \pm 0,002$	$84,8 \pm 0,9$	$0,093 \pm 0,002$	$35,8 \pm 1,1$	$38,2 \pm 2,5$	$45,0 \pm 3,0$

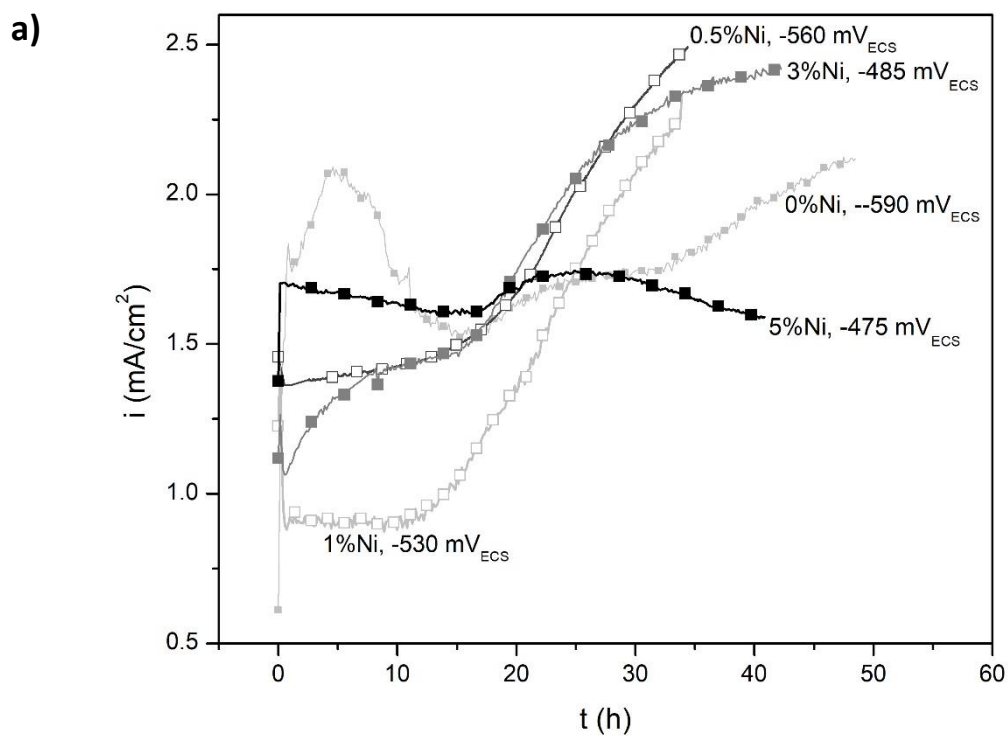


Figura 5.9. a) Curvas de densidad de corriente (i) en función del tiempo para los ensayos de SSRT realizados bajo polarización anódica potencioestática. El potencial anódico utilizado se indicó en las curvas correspondientes a cada composición de acero.

b)

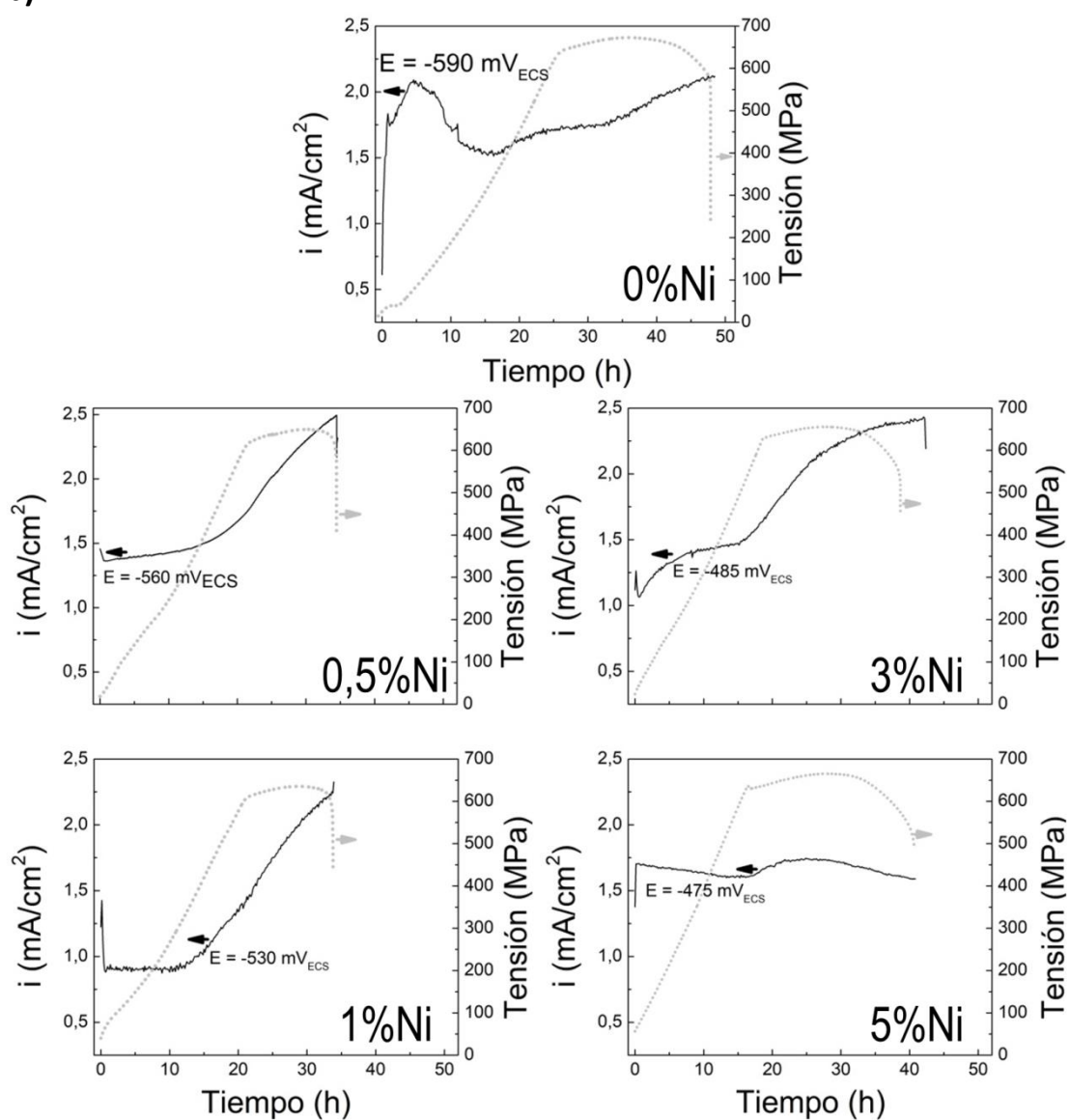


Figura 5.9. b) Evolución temporal de la densidad de corriente en función del ensayo de SSRT.

5.4.4. Ensayos de SSRT a potenciales catódicos

Las curvas de tracción obtenidas a partir de los ensayos de SSRT bajo polarización catódica potencioestática a $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ vs. OCP se agruparon en el gráfico de la Figura 5.10. Allí se observa que en todos los casos, e inclusive para el acero al carbono sin níquel, se obtuvieron los mayores niveles de fragilización en comparación con el medio de control y con el resto de las condiciones electroquímicas ensayadas ($\text{RRA} < 20 \%$). Adicionalmente, no se observó una correlación entre el grado de fragilización y el contenido de níquel, y como se verá en la Figura 5.11, tampoco se verificó una correspondencia clara con la densidad de corriente medida para cada muestra.

A partir de las curvas de tensión-deformación también se observó que las muestras con níquel ensayadas a velocidad de deformación lenta luego de 24 h de precarga de hidrógeno, presentaron un nivel de tensión de fluencia superior al de las muestras traccionadas al aire. Sin embargo, este desvío de las propiedades mecánicas no fue observado para el acero al carbono libre de níquel. El acero con 5% Ni presentó la menor elongación a la rotura y a su vez, mediante la relación ER de 7% obtenida respecto al medio de control se constató que alcanzó el mayor grado de fragilización en comparación con los otros aceros (Tabla 5.5).

La variación de la densidad de corriente catódica se midió durante las 24 horas correspondientes a la etapa de saturación de hidrógeno, como así también a lo largo del ensayo de SSRT (Figura 5.11). Cabe señalar que el área expuesta utilizada para el cálculo de densidad de corriente no se modificó por la deformación sufrida por la probeta durante el ensayo de SSRT. La máxima densidad de corriente catódica se midió para las muestras con menor contenido de níquel (0,5 y 1% Ni), mientras que los valores más bajos se obtuvieron para los aceros con 5% y 3% Ni. La muestra sin níquel presentó un nivel de densidad de corriente catódica intermedio entre dichos grupos de muestras.

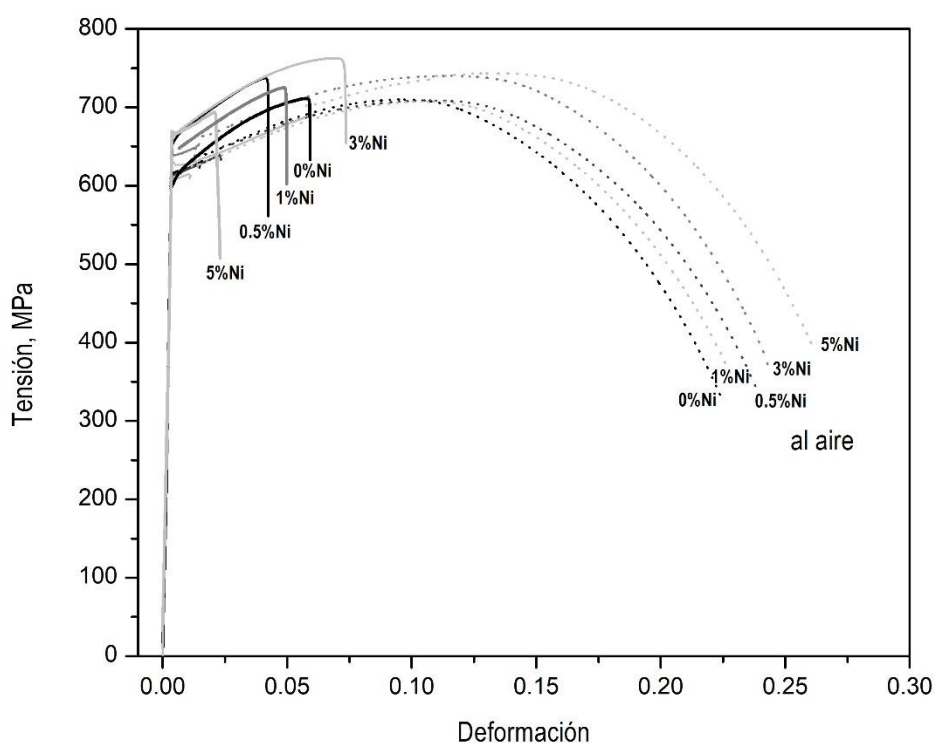


Figura 5.10. Curvas de tensión-deformación obtenidas bajo polarización potencioestática catódica a un potencial de $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ vs. OCP. Se incluyeron las curvas obtenidas en el medio de control para comparación.

Tabla 5.5. Elongación plástica promedio a la rotura obtenida a partir de las curvas de tracción al aire ($E_{p,c}$) y de SSRT bajo polarización catódica ($E_{p,e}$) utilizadas para calcular la relación de elongación plástica (ER) expresada en porcentaje, y reducción de área medida (RA_e) utilizada para calcular la relación de reducción de área (RRA) Los valores representan promedios de los ensayos por duplicados y en todos los casos se indica el desvío estándar correspondiente.

%Ni	Aire		Potencial Catódico			
	$E_{p,c}$	RA_c [%]	$E_{p,e}$	ER [%]	RA_e [%]	RRA [%]
0	$0,227 \pm 0,009$	$86,0 \pm 2,1$	$0,054 \pm 0,002$	$24,0 \pm 0,003$	$14,5 \pm 0,8$	$16,9 \pm 0,9$
0.5	$0,242 \pm 0,011$	$86,4 \pm 1,0$	$0,046 \pm 0,011$	$19,1 \pm 3,1$	$9,0 \pm 0,9$	$10,4 \pm 1,1$
1	$0,227 \pm 0,006$	$83,0 \pm 0,6$	$0,039 \pm 0,010$	$17,3 \pm 5,0$	$10,1 \pm 2,7$	$12,1 \pm 3,3$
3	$0,240 \pm 0,002$	$78,9 \pm 5,8$	$0,066 \pm 0,006$	$27,5 \pm 2,3$	$14,5 \pm 0,4$	$18,4 \pm 0,5$
5	$0,259 \pm 0,002$	$84,8 \pm 0,9$	$0,017 \pm 0,003$	$6,7 \pm 1,2$	$9,6 \pm 2,4$	$11,4 \pm 2,8$

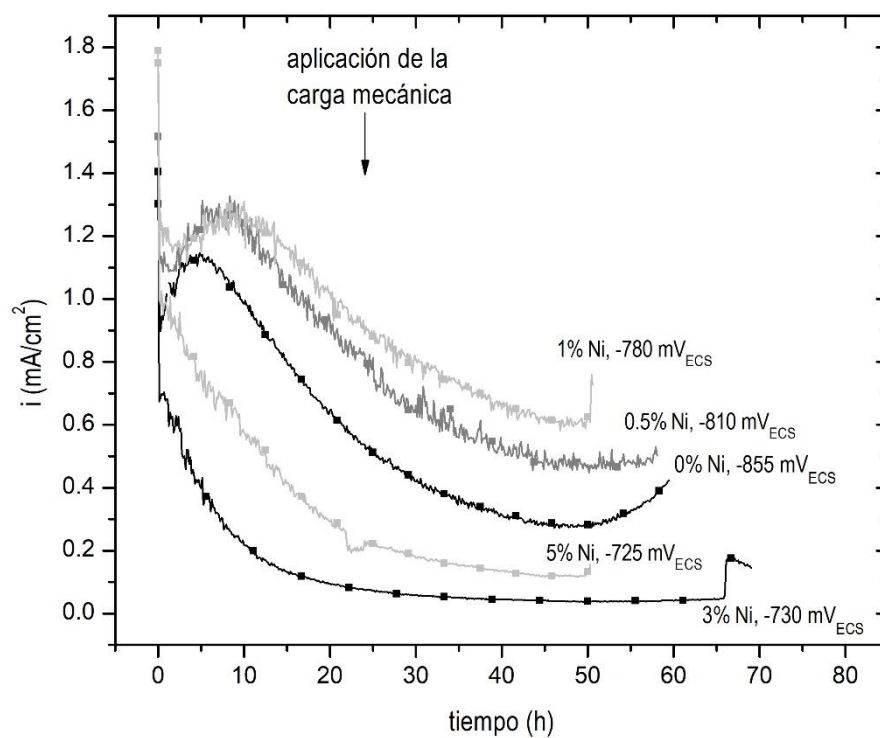


Figura 5.11. Evolución de la densidad de corriente catódica medida (en valor absoluto) luego de polarizar potencioestáticamente las muestras a 200 mV por debajo del OCP durante la etapa inicial de preacondicionamiento (24 h) y posterior ensayo de SSRT. El potencial correspondiente a cada ensayo se encuentra indicado en cada curva.

5.4.5. Caracterización de superficies de fractura

El análisis de los ensayos de SSRT se complementó con la caracterización de las superficies de fractura obtenidas en el medio de control y en las tres condiciones electroquímicas utilizadas. En la Figuras 5.12 a), b), c) y d) se encuentran las macrográficas de las superficies de fractura observadas bajo MEB luego de los ensayos de tracción al aire y los de SSRT a OCP, a potenciales anódicos y catódicos, respectivamente.

5.4.5.1. Ensayos al aire

A nivel macroscópico, todas las probetas ensayadas al aire evidenciaron la estricción por deformación plástica localizada en la zona donde finalmente ocurrió la fractura. El aspecto de copa y cono de ambos fragmentos de probeta luego de la rotura, en adición a la presencia de microhoyuelos en las superficies de fractura ensayadas al aire (Figura 5.12 a)) corresponden a fracturas de tipo dúctil. Alrededor de la zona rugosa central producto de la coalescencia de las microcavidades (*microvoid coalescence*, MVC), se observó un labio fino a 45° respecto del eje longitudinal y del esfuerzo de tracción uniaxial aplicado, característico de la morfología de “copa” y correspondiente a la dirección para la cual la tensión de corte es máxima.³² Este comportamiento dúctil es compatible con la microestructura de martensita revenida obtenida para estos aceros independientemente del contenido de níquel y de acuerdo a los valores de elongación a la rotura reportados en la Tabla 5.2.

5.4.5.2. Ensayos a OCP

Las características de las superficies de fractura obtenidas a OCP variaron con el contenido de níquel en los aceros (Figura 5.12 b)). El acero libre de níquel presentó un modo mixto de fractura dúctil-frágil, dado que se observaron cavidades en la zona central extendidas hacia la derecha de la macrografía hasta un plano a 45° respecto de la dirección de la carga aplicada. Sin embargo a la izquierda de dichos hoyuelos se evidenció una superficie plana y perpendicular respecto al eje longitudinal de la probeta, con presencia de características de fractura frágil intergranular cuyo aspecto facetado se encontró suavizado por el efecto de la corrosión sufrida durante la exposición al medio. Esta región plana podría haber originado la

fisura principal a partir de la nucleación de pequeñas microfisuras superficiales y perpendiculares a la dirección de aplicación de la carga uniaxial en la zona de la localización de la deformación plástica de la probeta (estado triaxial de tensiones).

Una adición de tan solo 0,5% Ni a los aceros, dio lugar a una superficie de fractura compuesta por dos escalones generados por prefisuras planas ubicados a distintas alturas de la zona calibrada de la probeta unidos por una superficie con una inclinación a 45°. En dichos escalones se observa la presencia de trincheras coplanares nucleadas desde la superficie exterior y que poseen una profundidad entre 35 y 100 μm , mientras que la extensión de los escalones se encuentra entre 350 y 1300 μm . Cabe destacar que se observó un aspecto rugoso de la superficie característica de las trincheras y que la profundidad medida a partir de la Figura 5.12 b) fue consistente con los valores obtenidos luego del análisis de la sección transversal de la probeta con 0,5% Ni. Los escalones planos y perpendiculares a la dirección del esfuerzo principal que contenían las trincheras presentaron características de fisuración intergranular, como así también el plano central a 45° que unía a ambos. Sin embargo, hacia ambos bordes del plano central se observan características compatibles con desgarro dúctil en la superficie de fractura.

En el acero con 1% Ni se observó una zona rugosa central correspondiente a una fractura dúctil debido la presencia de MVC a nivel microscópico y desgarro a nivel macroscópico, rodeada de regiones planas intergranulares, que también contenían trincheras con forma semielíptica, originadas en la superficie y con profundidades entre 60 y 130 μm . Estas zonas podrían ser producto de la nucleación y el crecimiento de trincheras distribuidas a lo largo de todo el perímetro de la probeta.

El acero con 3% Ni presentó una superficie de fractura escalonada aunque no tan abrupta como la de la muestra con 0,5% Ni. Por un lado, se observó la presencia de dos superficies planas (escalones) que poseían características intergranulares en toda su extensión en las que podía distinguirse el crecimiento y coalescencia de trincheras superficiales. Es posible que dichas trincheras hayan nucleado a partir de picaduras como se discutirá más adelante. Entre ambos escalones se evidenció una superficie a 45° respecto de la dirección de la carga aplicada en cuya zona más externa se encontraron indicaciones semielípticas, que al igual que en la muestra de 1% Ni, pudieron deberse a trincheras o picaduras profundas que no pudieron continuar creciendo. Por otro lado, en la zona central de la probeta y a lo largo del plano a 45° se observaron microhoyuelos rodeados de regiones de fractura por cuasi-clivaje (transgranular) de tamaño irregular.

Una superficie de fractura similar se obtuvo para el acero con 5% Ni, en donde las zonas con aspecto intergranular características de la presencia de trincheras superficiales mostraron mayor definición de las facetas entre granos que las muestras con menor níquel. Adicionalmente, se observaron microcavidades dispersas en las zonas de fractura frágil intergranular. La zona central de la superficie presentó coalescencia de microhoyuelos rodeada de regiones de fractura transgranular.

5.4.5.3. Ensayos a potenciales anódicos

En las superficies de fractura de los ensayos de SSRT a potenciales anódicos (Figura 5.12 c)) se observaron las microcavidades características de la fractura dúctil en la zona central de las probetas, como así también cierto afinamiento de la sección transversal de las probetas como producto de la deformación plástica sufrida y la pérdida de espesor por la disolución anódica. Debido a la corrosión sufrida durante los ensayos, la superficie de fractura de todas las muestras presentó una rugosidad considerable, especialmente en las muestras con bajo contenido de níquel. En las muestras con níquel se identificaron trincheras semielípticas distribuidas a lo largo del borde de la superficie, cuya profundidad disminuyó con el contenido de níquel en los aceros.

5.4.5.4. Ensayos a potenciales catódicos

Luego de los ensayos de SSRT bajo polarización catódica, las superficies de fractura (Figura 5.12 d)) presentaron bajos niveles de deformación plástica y un aspecto brillante a nivel macroscópico. La observación bajo MEB confirmó un aumento de la predominancia de superficies de fractura intergranular y transgranular por cuasiclivaje respecto de las otras condiciones electroquímicas evaluadas. En los bordes de las probetas se observaron múltiples zonas donde pudo ocurrir la iniciación de fisuras, posiblemente a partir de microfisuras secundarias nucleadas en la superficie de la zona calibrada. Cabe destacar que si bien la superficie de cada muestra fue pulida hasta alcanzar una rugosidad media menor a 0,25 μm , no se descartó la presencia de defectos superficiales de tamaño inferior que pudieron haber actuado como concentradores de tensiones para la iniciación de dichas microfisuras.

A partir de la observación anterior es posible suponer que la fractura principal ocurrió por el avance estable del frente de dichas fisuras hacia el centro de las muestras hasta alcanzar el colapso final de las mismas a medida que aumentó el esfuerzo aplicado. Se observó que la superficie correspondiente al avance de dichas fisuras ocurrió a lo largo de superficies planas con características de fractura mixta intergranular y transgranular, prácticamente perpendiculares a la dirección de la tensión principal de tracción. Sin embargo, a medida que el frente de fisura se acercó hacia el centro de la muestra se apreció un cambio en su pendiente, manifestando cierta inclinación, en especial para las muestras con 0% y 0,5% Ni. La extensión de dichos frente de fisura mixta se incrementó con el mayor contenido de níquel en los aceros y en esos casos, también fueron perpendiculares a la dirección del esfuerzo de tracción.

Todos los aceros presentaron características intergranulares en las regiones donde se inició y avanzó la fisura principal. La extensión de la zona intergranular aumentó con el incremento de níquel en los aceros. Alrededor de dichas zonas se observaron características transgranulares correspondientes a cuasiclivaje, como así también en las regiones donde se evidenció desgarro.

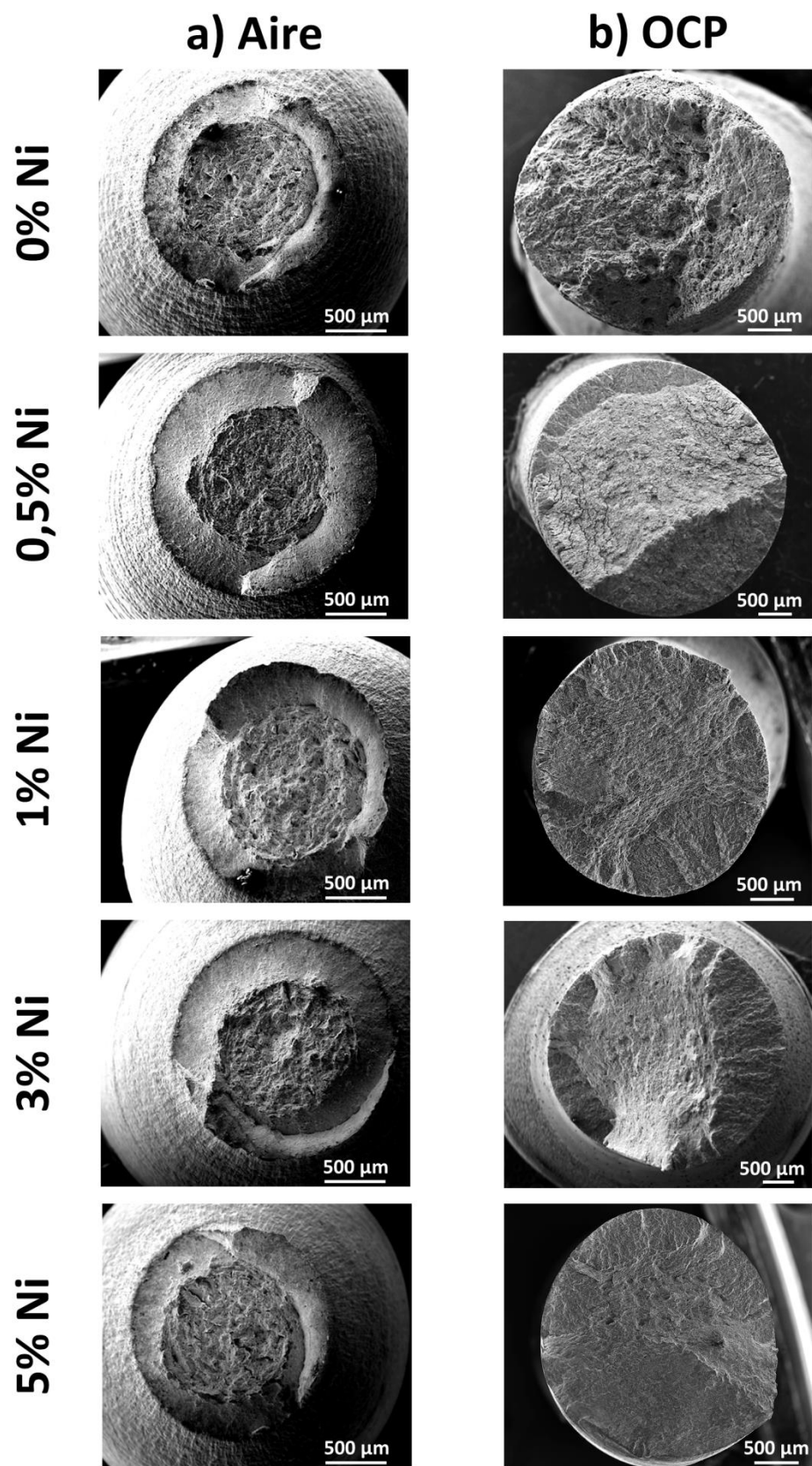


Figura 5.12. Superficies de fractura obtenidas luego de ensayos de a) tracción al aire; y de SSRT a b) OCP, c) potenciales anódicos, y d) potenciales catódicos para los aceros al carbono con 0% a 5% Ni.

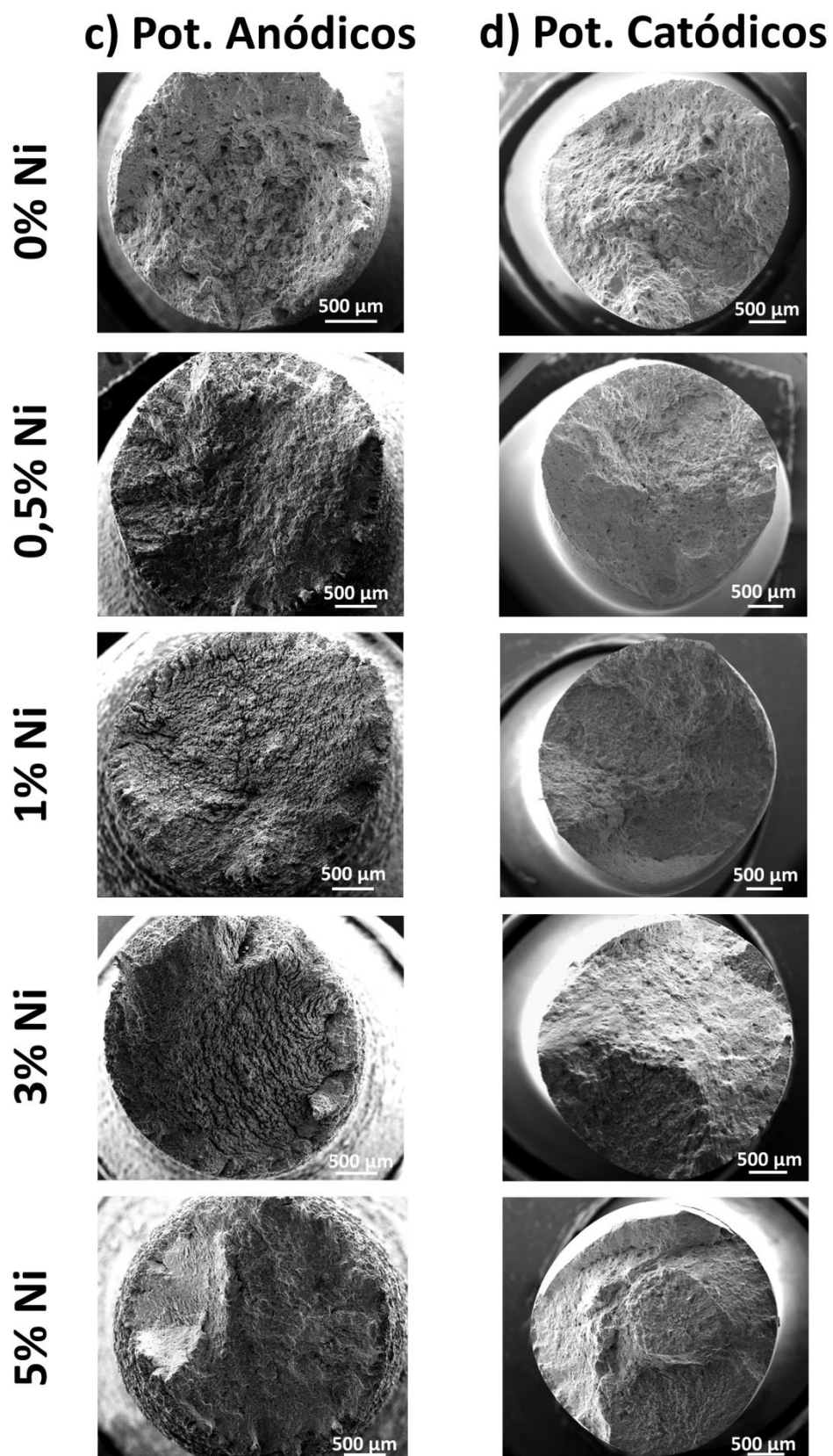


Figura 5.12 (cont). Superficies de fractura obtenidas luego de ensayos de a) tracción al aire; y de SSRT a b) OCP, c) potenciales anódicos, y d) potenciales catódicos para los aceros al carbono con 0% a 5% Ni.

5.4.5.5. Consideraciones adicionales

Independientemente del contenido de níquel en los aceros, todas las muestras presentaron características similares en las superficies de fractura luego de los ensayos de tracción al aire, como pueden observarse en las micrografías a mayor magnificación en la Figura 5.13 a) y b), para las muestras con 0% y 5% Ni, respectivamente. En la primera se observa la superficie rugosa originada por MVC y desgarro de ligamentos característicos de la fractura dúctil. En la segunda micrografía se aprecian los microhoyuelos a mayor magnificación y la ausencia de inclusiones no metálicas en el interior de los mismos.

En las micrografías c) y d) de la Figura 5.13 se presenta un detalle de la zona donde se pudo originar la fractura para los aceros con 0% y 0,5% Ni, respectivamente, durante los ensayos de SSRT a OCP. Las microfisuras nucleadas en la zona de mayor localización de deformación plástica en la muestra con 0% Ni avanzaron sobre un frente plano (perpendicular a la dirección de tracción) e intergranular (Figura 5.13 c)), mientras que en la Figura 5.13 d) se observa que el escalón plano creció a partir de la presencia de las trincheras superficiales nucleadas en la superficie del acero con 0,5% y en este caso, la extensión de dicho escalón fue menor que el frente de fisura en el acero sin níquel.

Cabe destacar que luego de los ensayos de SSRT a OCP, todas las muestras presentaron una región intergranular en la superficie de fractura, correspondiente a la zona donde se inició la falla. Sin embargo, en los aceros con níquel estas se originaron por la presencia de trincheras superficiales. Adicionalmente, con el incremento del %Ni en los aceros también aumentó la definición del aspecto facetado de la fractura intergranular en los aceros, tal como puede observarse en las micrografías e) y f) de la Figura 5.13 para 1% y 5% Ni, correspondientemente. Adicionalmente, para el acero con 5% Ni se aprecia la presencia de microcavidades en la superficie de fractura.

En las micrografías de la Figura 5.14 se aprecian las superficies de fractura de los aceros con 0,5% y 3% Ni, luego de los ensayos de SSRT a OCP (a y c) y a potenciales anódicos (b y d), respectivamente. En ellas se observa que las características de fractura intergranular poseen menor definición a potenciales anódicos, posiblemente a causa de la mayor velocidad de corrosión sufrida a esos potenciales. Cabe destacar que para el acero con 3% Ni, tanto a OCP como a potenciales anódicos, es posible distinguir microcavidades en la zona de fractura intergranular.

El detalle de las superficies de fractura obtenidas a potenciales catódicos se observa en las micrografías de la Figura 5.15 para 0 Ni (a y b), 0,5 Ni (b y c) y 1% Ni (d). En la micrografía a) se observa la zona de inicio de la fisura (marcada con una flecha) correspondiente a una región de características intergranulares rodeada de una zona cuasiclivaje de aspecto transgranular. Adicionalmente, la zona intergranular presentó microcavidades nucleadas en la superficie de los granos, Figura 5.15 b). Un aspecto similar en la zona de iniciación de la fisuración fue observado para el acero con 0,5% Ni, Figura 5.15 c), es decir: un patrón intergranular en el inicio de la fisura rodeado por zonas transgranulares. Inclusive, se puede apreciar una zona de desgarro aledaña a la zona de iniciación de la fisura. Un detalle de las zonas transgranulares se observa en la Figura 5.15 d) donde se aprecian zonas relativamente planas con características de cuasiclivaje a lo largo de bordes de listones martensíticos rodeadas de regiones de menor extensión con pendiente irregular en las que se evidenció coalescencia de microhoyuelos.

La superficie de fractura del acero con 1% Ni, Figura 5.15 e), presentó un patrón intergranular en la zona donde se inició la fisura y una transición a fisuración transgranular. Adicionalmente, en una zona cercana a la de la iniciación de la fisura se observan patrones característicos de cuasiclivaje, próxima a una fisura transversal a la superficie de fractura.

En la Figura 5.16 se observa en detalle la superficie del acero con 5% Ni luego de los ensayos de SSRT a potencial catódico, en la que se detallan tres zonas en particular: 1) zona intergranular de inicio de la fisura rodeada de regiones con características transgranulares, 2) zona de avance de la fisura predominantemente intergranular, y 3) zona de cuasiclivaje transgranular próxima al desgarro “dúctil” en cuyo detalle se visualizaron microcavidades distribuidas a lo largo de la superficie de fractura. Adicionalmente, en esta última zona se observó una fisura nucleada transversalmente a la superficie de fractura.

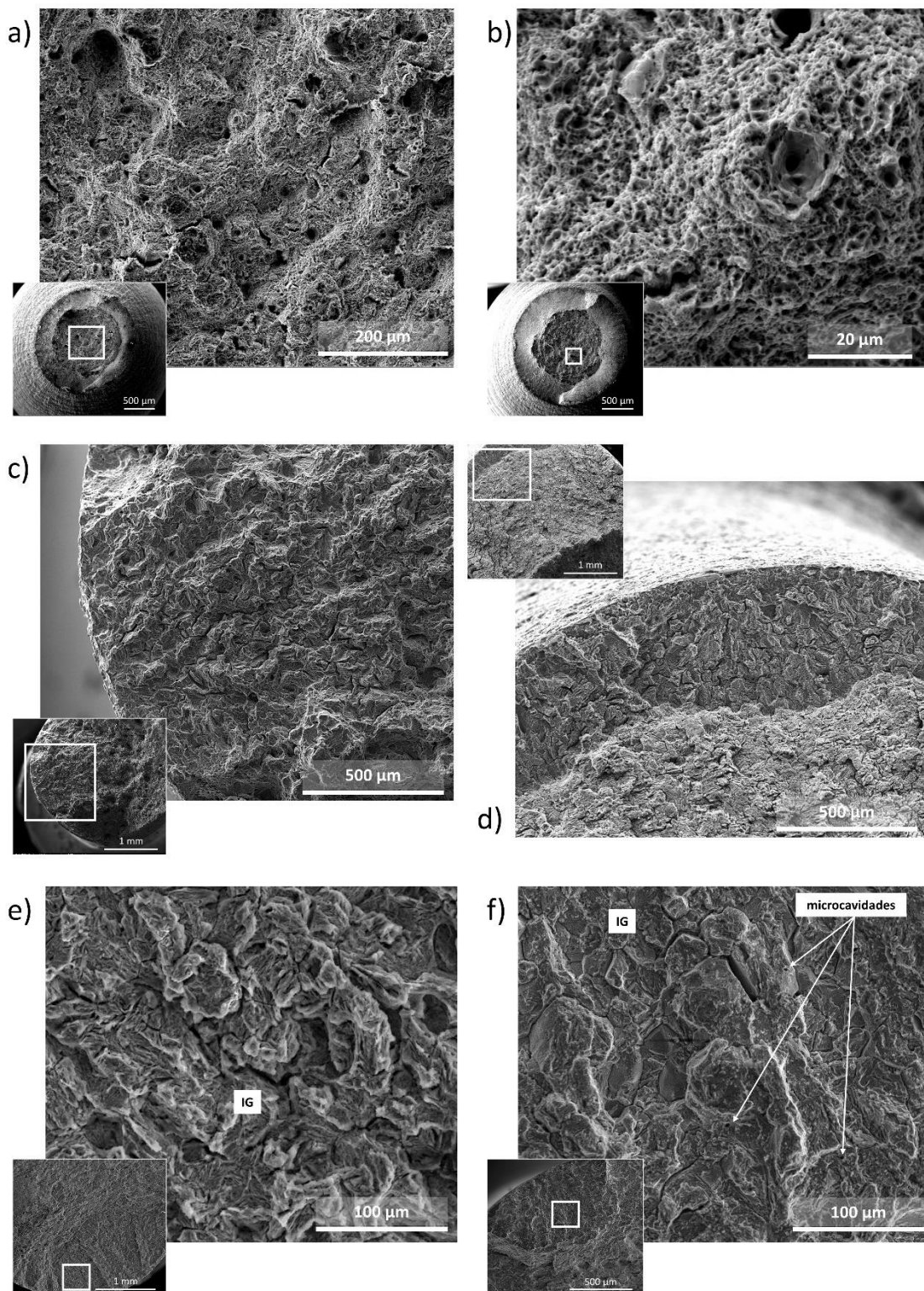


Figura 5.13. Detalles de las superficies de fractura obtenidas luego de ensayos de tracción al aire para **a)** 0% Ni y **b)** 5% Ni y de SSRT a OCP para **c)** 0% Ni, **d)** 0,5% Ni, **e)** 1% Ni y **f)** 5% Ni.

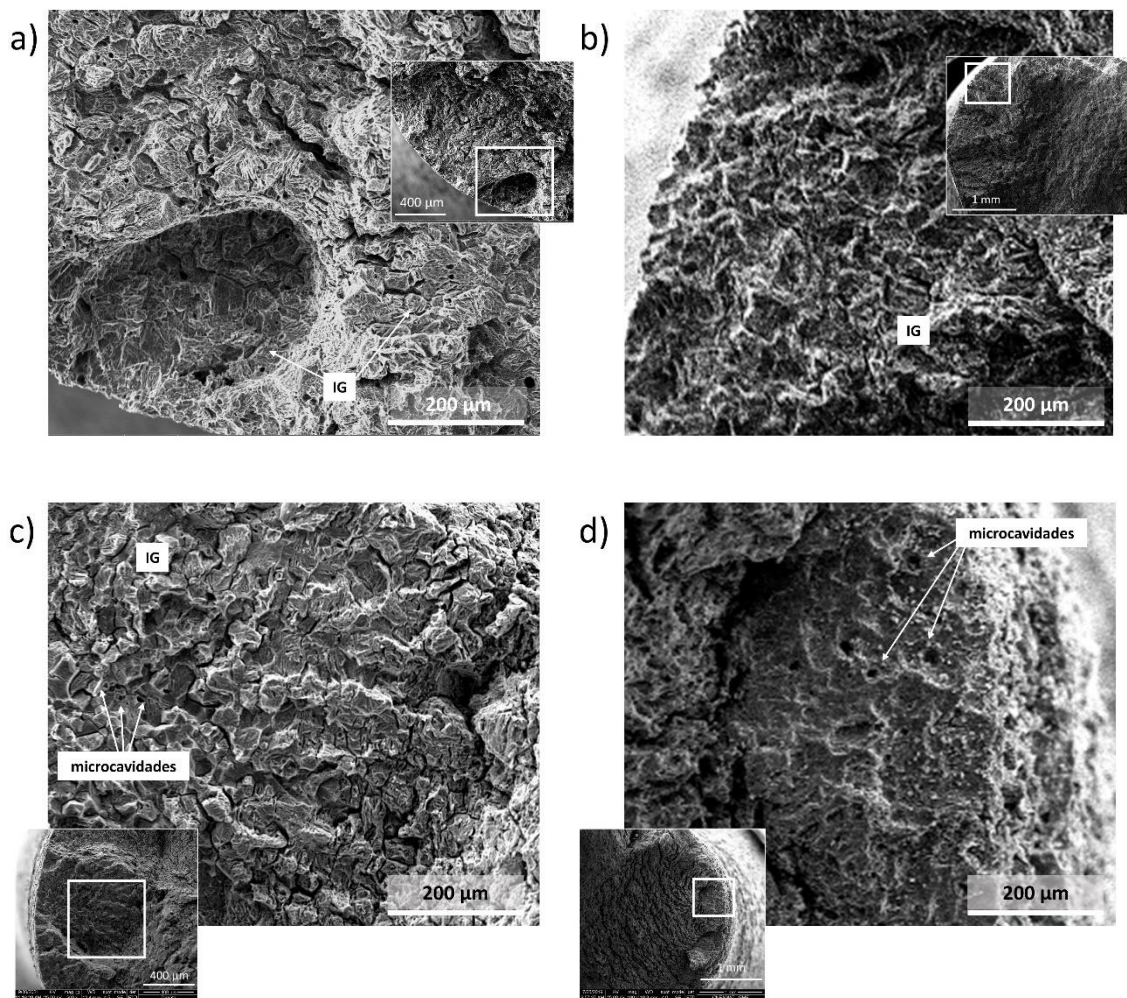


Figura 5.14. Comparación de las superficies de fractura obtenidas luego de SSRT a OCP (izquierda) y a potencial anódico (derecha) para **a) - b)** 0,5% Ni y **c) - d)** 3 % Ni, en zonas correspondiente a trincheras superficiales.

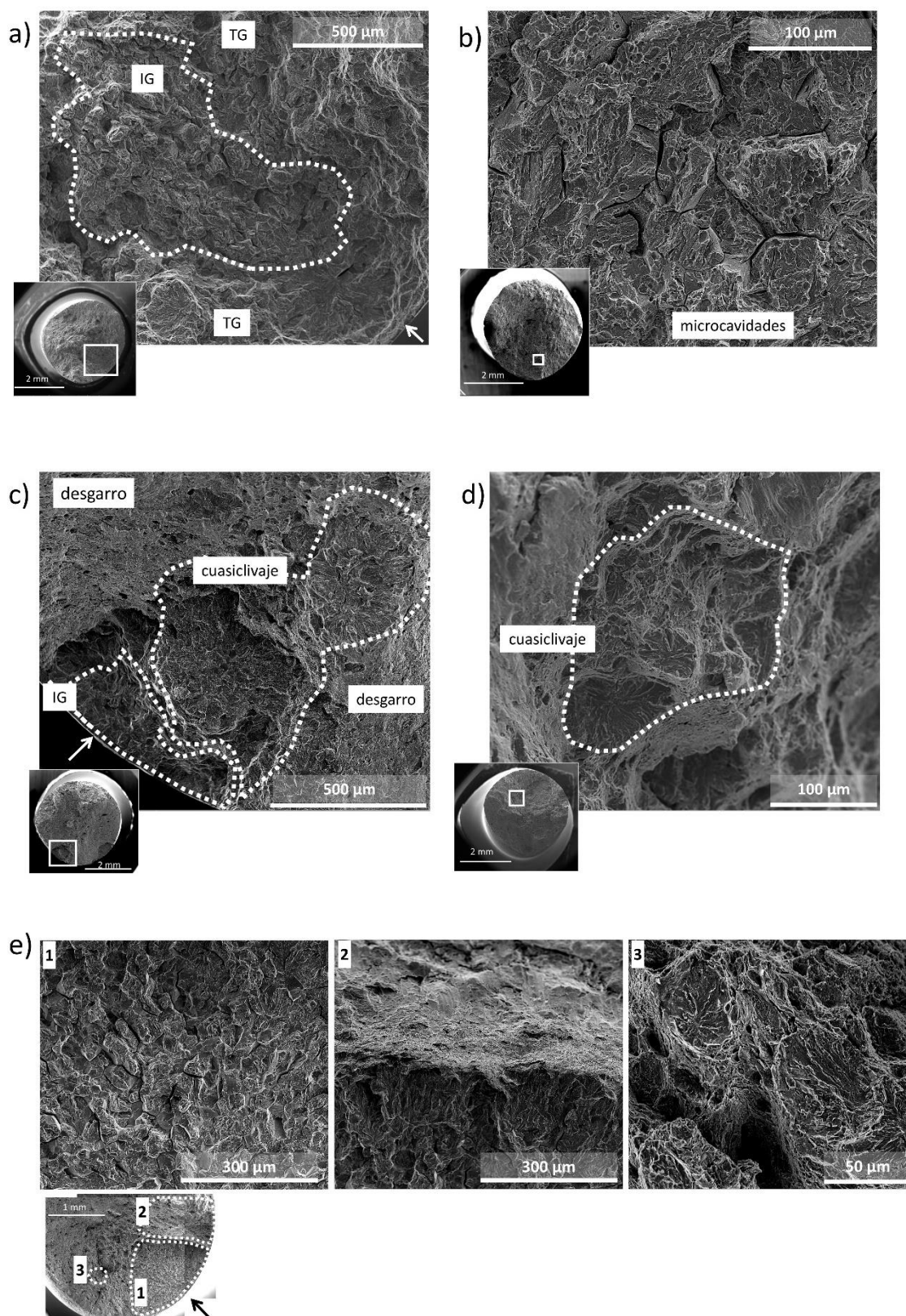


Figura 5.15. Superficies de fractura correspondientes a los ensayos de SSRT a potenciales catódicos de los aceros con: **a)** y **b)** 0% Ni; **c)** y **d)** 0,5%Ni; y, **e)** 1% Ni. Las flechas indican la zona donde inició el proceso de fisuración.

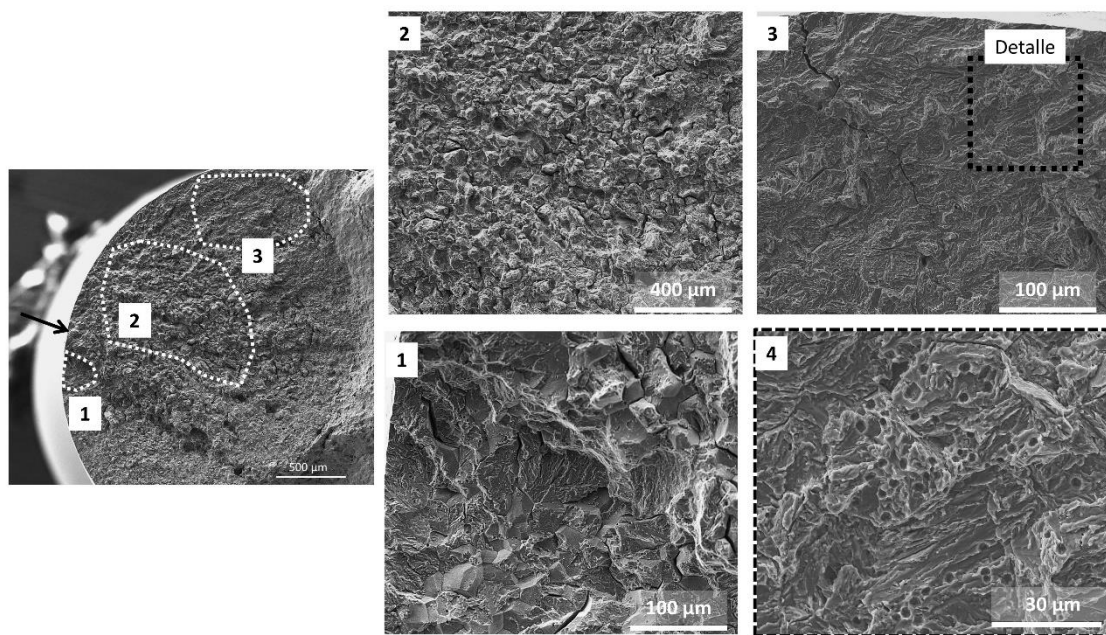


Figura 5.16. Superficie de fractura del acero con 5% Ni luego del ensayo SSRT a potencial catódico.

5.4.6. Caracterización de fisuras secundarias

La presencia de fisuras secundarias en las muestras ensayadas con SSRT se estudió mediante la observación de la zona calibrada en el MEB (Figura 5.17) y se caracterizaron las indicaciones halladas por microscopía óptica utilizando cortes transversales de las probetas (Figura 5.18). A partir de las micrografías obtenidas se realizó un análisis de la densidad de indicaciones presentes, se calculó su profundidad promedio (d), su ancho promedio (a) y se obtuvo la relación de aspecto o factor de forma (d/a). El resultado de estos análisis se obtuvo mediante el tratamiento de las micrografías a 10X con el software Image J y se encuentra en las Figuras 5.19 a 5.22. Los resultados obtenidos se resumieron en la Tabla 5.6, en la que se indica la densidad, profundidad y ancho promedio, como así también el factor de forma de las indicaciones y una descripción del tipo de morfología observada de acuerdo al potencial electroquímico de cada ensayo de SSRT. Las indicaciones secundarias se clasificaron según trincheras o microfisuras, y en el primer caso se señaló si el fondo de las mismas era redondeado (picado profundo) o si contenía fisuras nucleadas allí. Para ayudar a la visualización de los resultados en función del contenido de Ni y la condición electroquímica se utilizó un código de colores de semáforo, en el que verde hace referencia a ausencia de indicaciones secundarias, el amarillo representa trincheras de

fondo redondeado que no presentaron fisuras, y el rojo corresponde a la presencia de microfisuras o de trincheras con fisuras en sus puntas.

Si bien en todos los casos se utilizó Nital 2% como reactivo para el ataque metalográfico, el análisis mencionado se hizo en las superficies pulidas con pasta de diamante para evitar distorsionar la forma de las indicaciones por el ataque químico. Adicionalmente, se compararon dichos resultados con los obtenidos por Yamane *et al.* para aceros de laboratorio con un contenido de níquel de hasta 2,5% ensayados por flexión en cuatro puntos a temperatura ambiente en una solución con 100 ppm H₂S durante 1000 horas a OCP (Figuras 5.19 a 5.22).¹⁴

5.4.6.1. Ensayos a OCP

Uno de los resultados más importantes de este trabajo es que en ausencia de níquel en los aceros evaluados, tanto a OCP y a potenciales anódicos, no se encontraron trincheras ni fisuras secundarias sino algunas microfisuras superficiales próximas a la fisura principal. La muestra sin níquel evidenció un ataque uniforme a lo largo de la zona calibrada como se observa en las macrografías de la Figura 5.17 y secciones transversales de la Figura 5.18, aunque también se observaron algunas picaduras aisladas. En contraste, todas las aleaciones con níquel presentaron trincheras y fisuras secundarias a lo largo de la zona calibrada luego de los ensayos a OCP y a potenciales anódicos, con morfología y distribución dependiente del potencial y del contenido de níquel.

A OCP se encontraron trincheras a lo largo de toda la zona calibrada de los aceros con 0,5 y 1% Ni. Las mismas fueron consistentes con la definición de trincheras superficiales o picaduras profundas, debido a que se midió una profundidad entre 15 y 120 μm para la muestra con 0,5% Ni, y entre 13 y 150 μm para la probeta con 1%Ni y un ancho promedio de 33 y 25 μm , respectivamente. A medida que aumentó el contenido de níquel en los aceros, disminuyó la cantidad de trincheras como así también su ancho promedio, aunque la profundidad de las mismas aumentó en algunos casos, como en el acero con 3% Ni, hasta llegar a 250 μm (micrografía inferior, Figura 5.23). Adicionalmente, mediante la observación de los cortes transversales se determinó que para estas muestras el aspecto de las trincheras correspondía a la morfología de una fisura transgranular nucleada en el fondo de las mismas. En el caso del acero con 3% Ni se pudo apreciar que las mismas poseían ramificaciones, mientras que las del material con 5% Ni podrían haber propagado de manera discontinua como

se observa en la micrografía MEB de la Figura 5.24 a) e intergranularmente, a lo largo de bordes de grano austeníticos previos. La muestra con 5% Ni también evidenció presencia de picaduras en la zona calibrada, Figura 5.24 b) a partir de las cuales podrían haber crecido las trincheras superficiales.

5.4.6.2. Ensayos a potenciales anódicos

A diferencia de los ensayos a OCP que mostraron una disminución significativa de la cantidad de trincheras con el aumento del contenido de níquel en los aceros, a potenciales anódicos se encontraron dichas indicaciones a lo largo de toda la zona calibrada para los aceros con 0,5% a 5% Ni. Independientemente del contenido de níquel, todas las trincheras presentaron una punta redondeada. Sin embargo, a medida que aumentó el contenido de dicho aleante en los aceros, disminuyó la densidad y profundidad de dichas trincheras superficiales. En comparación con las indicaciones obtenidas a OCP, las formadas durante SSRT a polarización anódica fueron, en promedio, de 2 a 5 veces más anchas, aunque no se descarta que durante el ensayo dos ó más indicaciones hayan coalescido por la disolución del material adyacente entre las mismas. En particular, las muestras con bajo contenido de níquel (0,5% y 1% Ni) presentaron una profundidad promedio de aproximadamente el triple de la obtenida a OCP.

Con el objetivo de verificar el efecto del nivel de tensiones en la formación de trincheras superficiales, se dejó una zona de 15 mm de altura sin recubrir con epoxi en la zona de transición del diámetro de la zona calibrada hacia los hombros de la probeta. La tensión máxima alcanzada en dicha zona se calculó a partir del cociente entre la carga aplicada y la sección circular (corregida por corrosión), y correspondió a 227 MPa, 245 MPa, 218 MPa, 242 MPa y 244 MPa para los aceros con 0, 0,5, 1, 3 y 5% Ni, respectivamente. En la Figura 5.25 se observan las micrografías MEB correspondientes.

Al igual que en la zona calibrada, el acero sin níquel sólo evidenció un patrón de corrosión uniforme en la zona del hombro de la probeta sin recubrir, Figura 5.25 a), en cuyo detalle correspondiente a la micrografía b) de la Figura 5.25 se apreciaron algunas cavidades anidadas con diámetros del orden del micrómetro. El resto de las muestras evaluadas evidenciaron un pasaje desde la “saturación” de trincheras a lo largo de la zona calibrada hacia una región completamente libre de indicaciones correspondiente a la zona de la transición de diámetro, como se observa en las micrografías c), e), g) e i) de la Figura 5.25. Excepto para la probeta con 5% Ni, se verificaron

indicaciones secundarias en la zona de mayor diámetro de la probeta cuya morfología se asemejó al de una trinchera incipiente cada vez más aguda a medida que aumentó el contenido de Ni en los aceros.

La muestra con 0,5% Ni evidenció la presencia de picaduras discontinuas, alargadas y superficiales distribuidas a lo largo de todo el perímetro de la muestra, Figura 5.25 d), y las mismas crecieron en profundidad e inclusive algunas coalescieron entre sí en el acero con 1% Ni, Figura 5.25 f). Cabe destacar que en ambos casos se observó un patrón de corrosión generalizada de líneas verticales que consistían de pequeñas cavidades alineadas y que atravesaban perpendicularmente a las indicaciones secundarias en la zona de mayor diámetro. Este patrón se atenuó para el acero con 3% Ni aunque las indicaciones secundarias presentaron una similitud con la del acero con 1% Ni, con un aspecto más parecido al de una fisura “corta”. La dependencia de la formación de trincheras superficiales con el nivel de las tensiones se verificó mediante la modelización del ensayo de tracción uniaxial mediante elementos finitos para un desplazamiento correspondiente a tensiones elásticas cercanas a la de fluencia. El mapa de tensiones principales obtenidas y el perfil de tensiones principales y equivalentes de Von Mises alcanzadas en la superficie de la probeta se encuentran en la Figura 5.26. El mapa muestra que en la zona del hombro de la probeta existe una zona con muy bajo nivel de tensiones, lo cual explica la ausencia de trincheras superficiales en las muestras con contenido de níquel intermedio mostrado en las Figuras 5.25 c)-h). Las tensiones en la zona calibrada y en los agarres de la probeta son razonables con estimaciones simples basadas en resistencia de materiales.

5.4.6.3. Ensayos a potenciales catódicos

Bajo polarización catódica si bien se minimizaron los procesos de corrosión anódica, no se suprimió la presencia de indicaciones secundarias. Sin embargo, estas variaron no sólo en cantidad sino también en su morfología y ubicación respecto de las trincheras superficiales obtenidas a OCP y potenciales anódicos. En las Figuras 5.17 y 5.18 se observa la zona calibrada de las probetas ensayadas y sus secciones transversales, respectivamente, y en ellas prácticamente no se distinguen fisuras secundarias excepto en la zona aledaña a la fractura principal. En la Figura 5.27 se incluyen micrografías de esas zonas, obtenidas con MEB, y cortes transversales donde se observa que en la zona calibrada las indicaciones encontradas tenían un ancho y profundidad de 5 a 30 μm y un ancho promedio de tan

sólo un par de micrómetros. Por esta razón se obtuvieron las relaciones de aspecto d/a más altas para esta condición electroquímica. No obstante, en la inspección de los cortes transversales se encontraron fisuras paralelas a la dirección de aplicación del esfuerzo uniaxial cuya profundidad aumentó con el contenido de níquel hasta alcanzar aproximadamente 500 μm en el acero con 5% Ni. Se encontró que estas fisuras eran finas y discontinuas a lo largo del borde de grano austenítico previo. Adicionalmente, se determinó que estas fisuras paralelas nuclearon en las regiones denominadas “planas” correspondientes a las superficies de fractura de la Figura 5.15 donde se evidenció presencia de un proceso de fractura con características intergranulares y transgranulares (Figura 5.28).

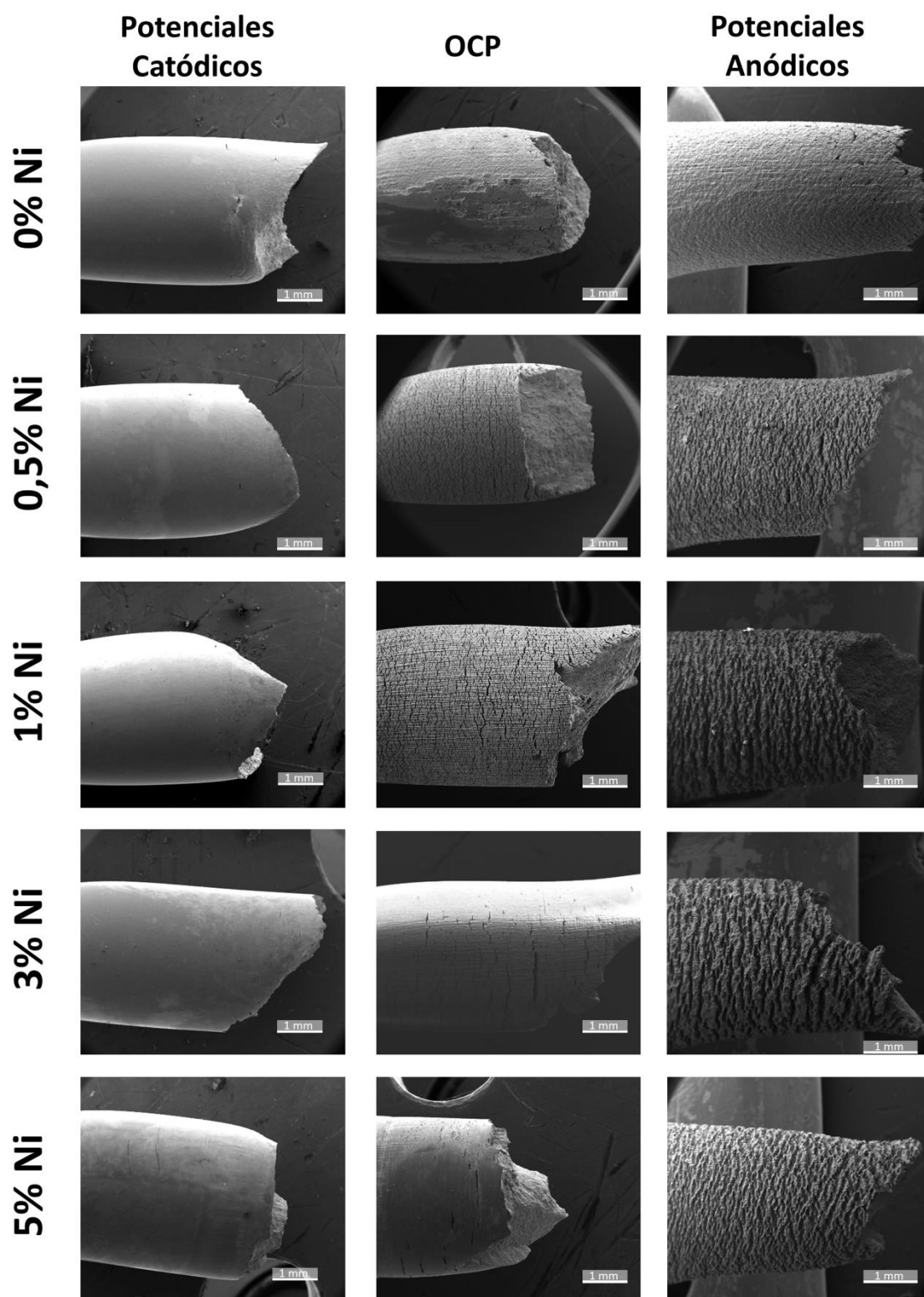


Figura 5.17. Aspecto de la zona calibrada luego de los ensayos de SSRT a potenciales catódicos (izq.), a OCP (centro) y potenciales anódicos (der.).

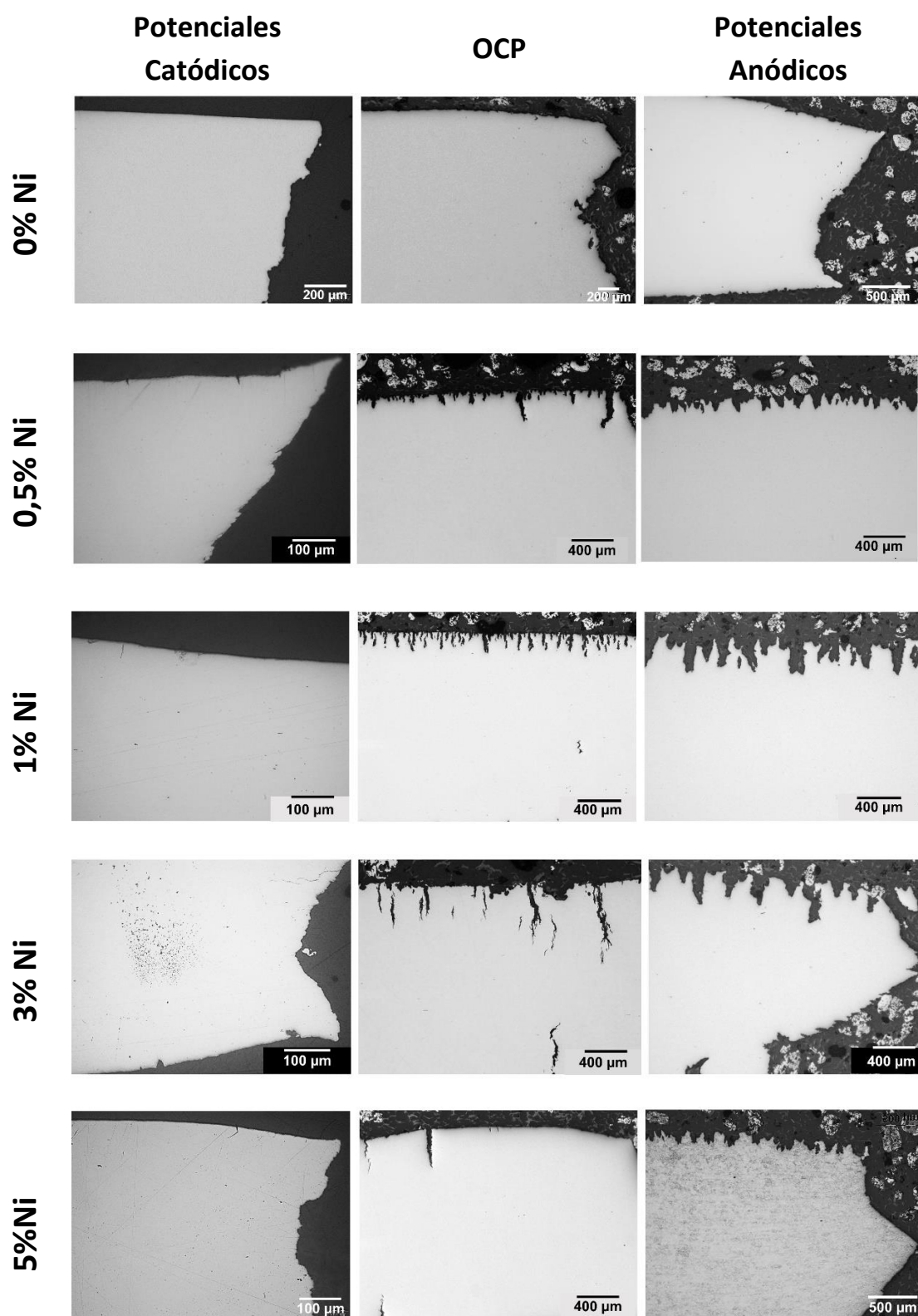


Figura 5.18. Cortes transversales de las probetas luego de los ensayos de SSRT a potenciales catódicos (izquierda), a OCP (centro) y potenciales anódicos (derecha).

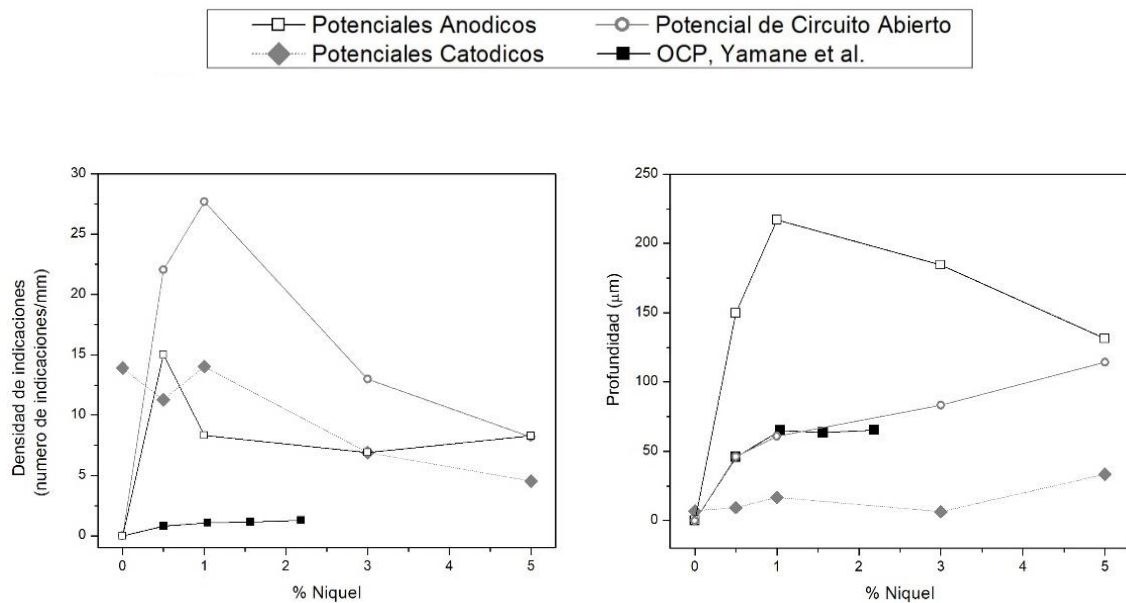


Figura 5.19. Densidad de indicaciones secundarias por milímetro de probeta evaluado en función del contenido de níquel.

Figura 5.20. Profundidad promedio de las indicaciones secundarias (d).

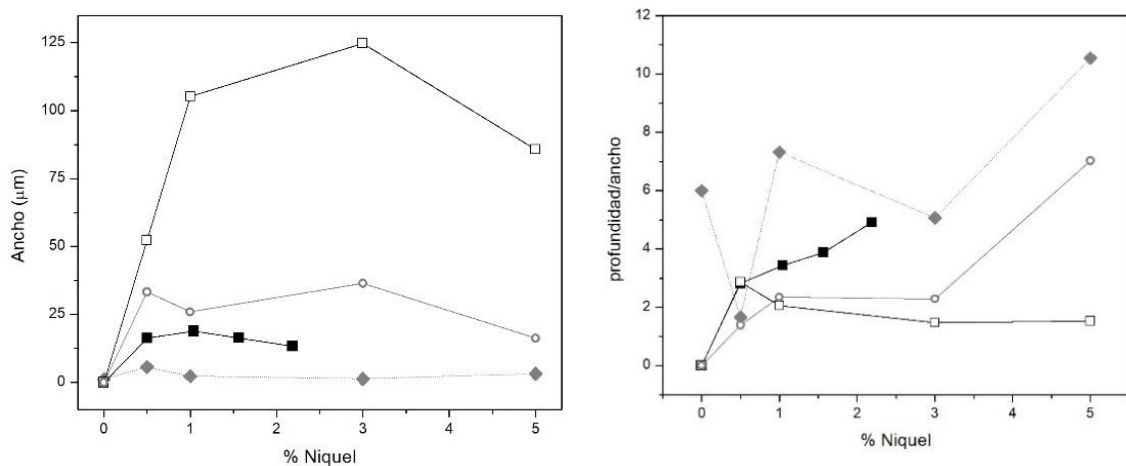


Figura 5.21. Ancho promedio de las indicaciones secundarias (a).

Figura 5.22. Factor de forma (d/a) de las indicaciones secundarias evaluadas.

Tabla 5.6. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de la caracterización de las indicaciones secundarias en la zona calibrada de las probetas: número de indicaciones por mm evaluado (#/mm), profundidad (d) y ancho (a) promedio, y relación de aspecto (d/a). Se incluye una descripción del daño observado junto a un código de colores para corrosión generalizada (verde), trincheras sin fisuras en su fondo (amarillo), microfisuras y fisuras nucleadas a partir de las trincheras (rojo).

% Ni	Potencial Catódico				OCP				Potencial Anódico			
	#/mm	d	a	d/a	#/mm	d	a	d/a	#/m m	d	a	d/a
0	13.9	7.0	1.2	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0
	microfisuras				corrosión uniforme				corrosión uniforme			
0.5	11.3	9.4	5.6	1.7	22.1	46.1	33. 3	1.4	15.0	149.6	52.3	2.9
	microfisuras				picado profundo/ trenches				picado profundo/ trenches			
1	27.7	16.7	2.3	7.3	27.7	60.9	25.9	2.3	8.3	216.9	105.2	2.1
	microfisuras				picado profundo/ trenches				picado profundo/ trenches			
3	13.2	6.4	1.3	5.1	13.0	83.3	36.4	2.3	6.9	184.6	124.8	1.5
	microfisuras				picado profundo/ trenches y fisuras				picado profundo/ trenches			
5	4.5	33.4	3.2	10.6	8.2	114.3	16.3	7.0	8.3	131.3	85.8	1.5
	microfisuras				picado profundo/ trenches y fisuras				picado profundo/ trenches			

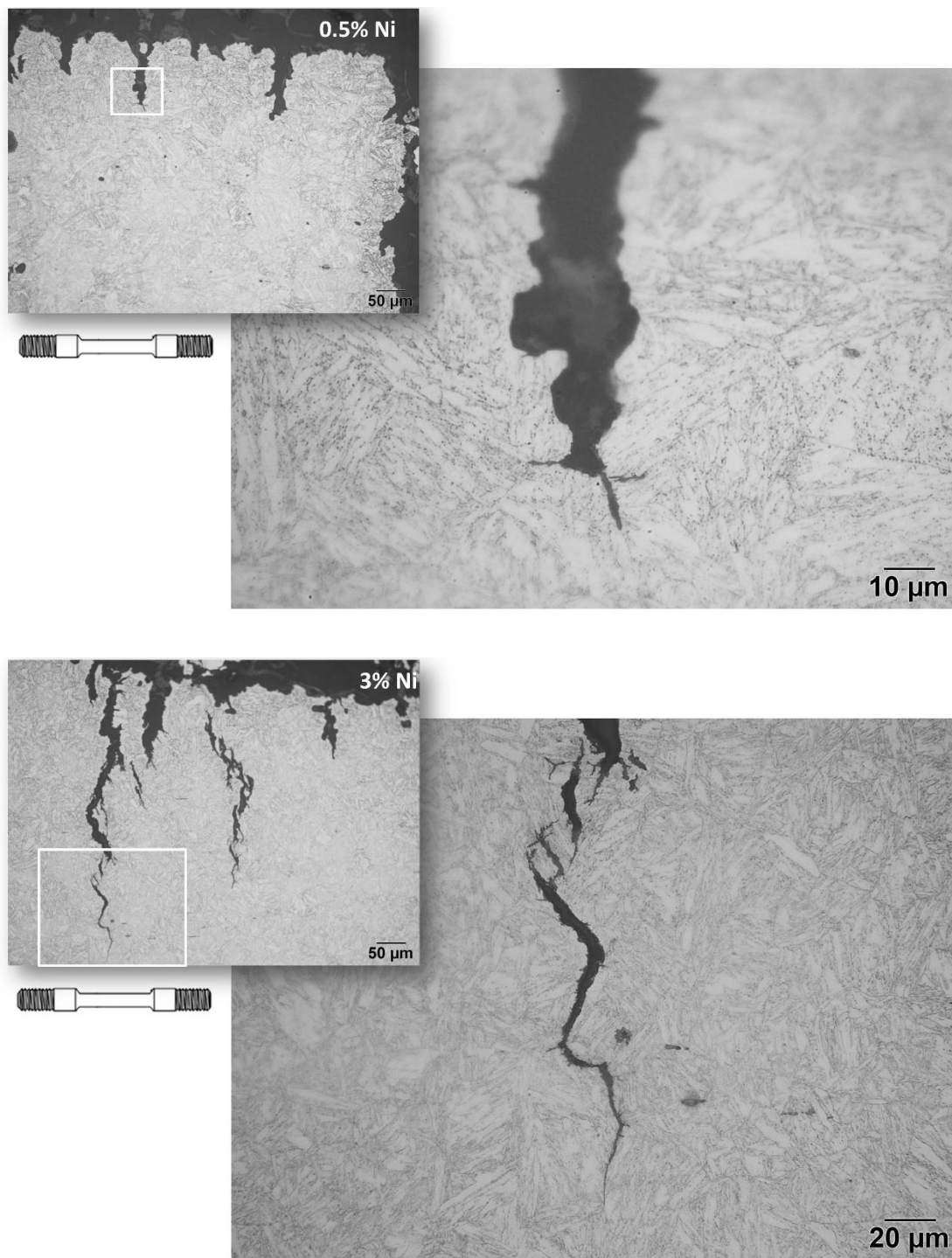


Figura 5.23. Detalle de las morfologías de las indicaciones encontradas en los aceros con 0,5%Ni (arriba) y 3%Ni (abajo). Ataque con Nital 2%. Se indica la orientación de la probeta respecto del de las micrografías.

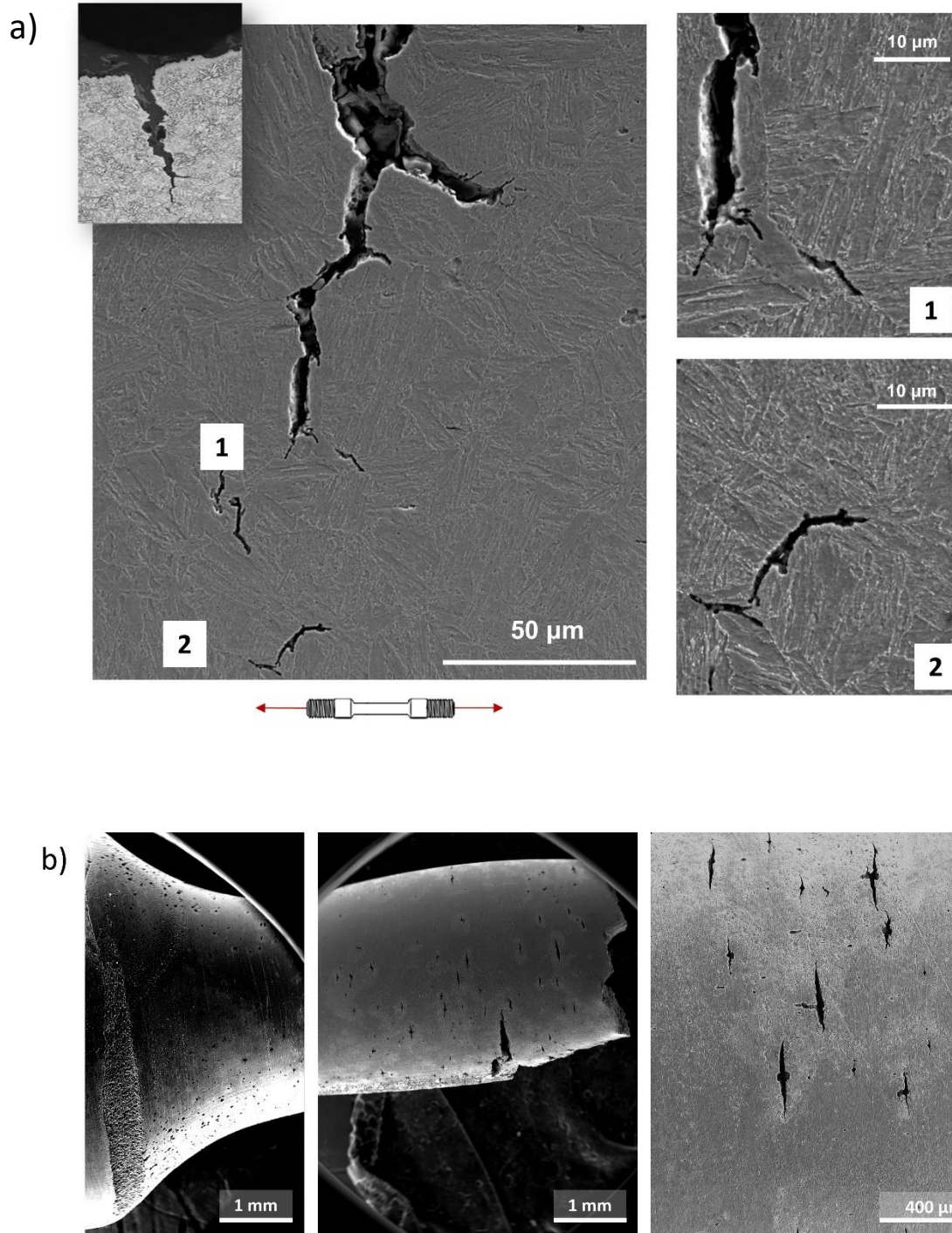


Figura 5.24. a) Fisura nucleada en una trinchera en el acero con 5% Ni donde se observa que la misma es intergranular respecto de los bordes de grano austeníticos previos y la propagación es discontinua a medida que avanza hacia el interior de la muestra. **b)** Picaduras nucleadas en la zona calibrada que a mayor magnificación mostraron un aspecto alargado que pudo dar lugar a las trincheras.

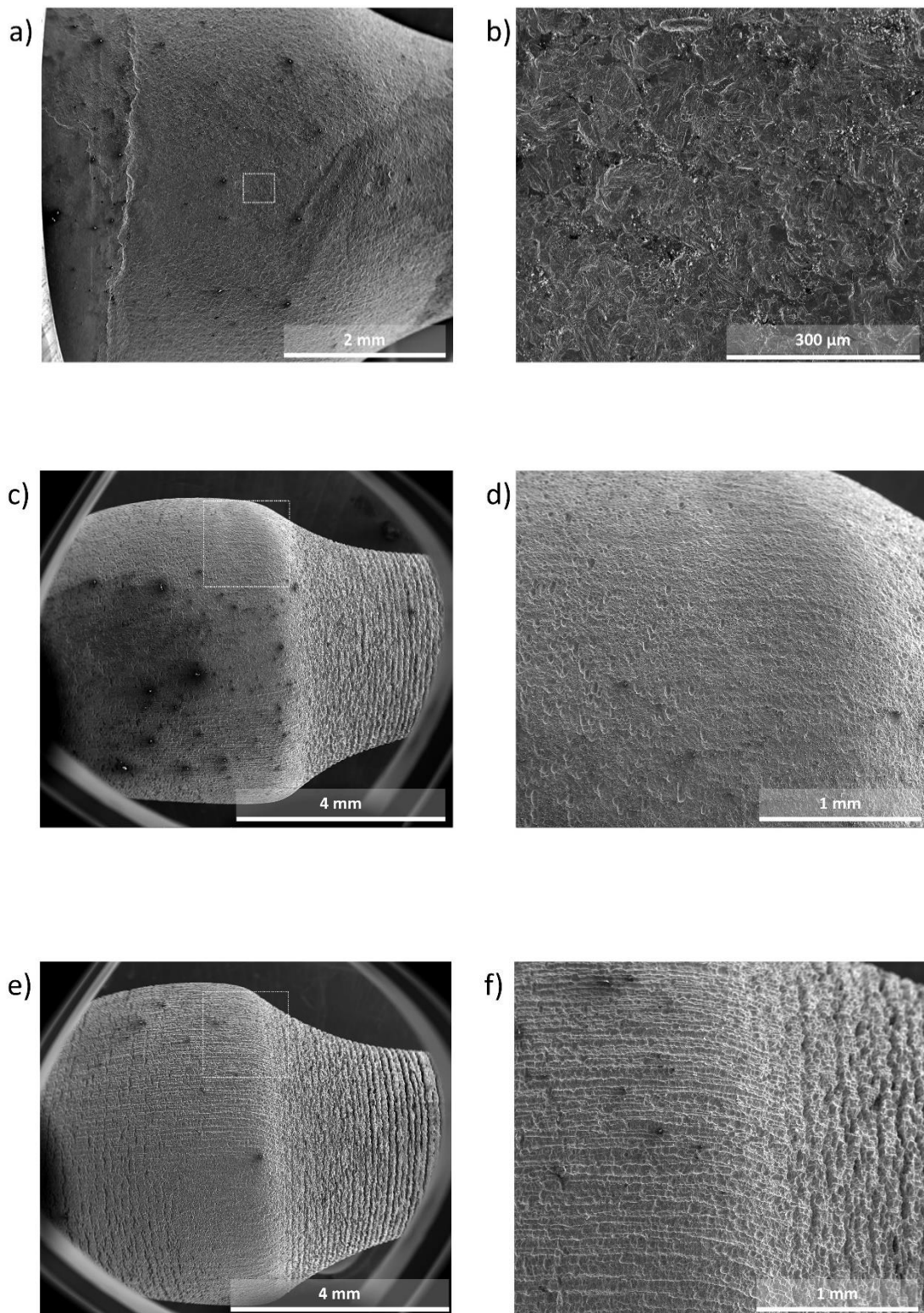


Figura 5.25. Aspecto de la zonas calibrada y la de transición hacia el hombro de la probeta observadas bajo MEB para **a)** y **b)** 0% Ni, **c)** y **d)** 0,5% Ni, **e)** y **f)** 1% Ni, **g)** y **h)** 3% Ni, y **i)** y **k)** 5% Ni.

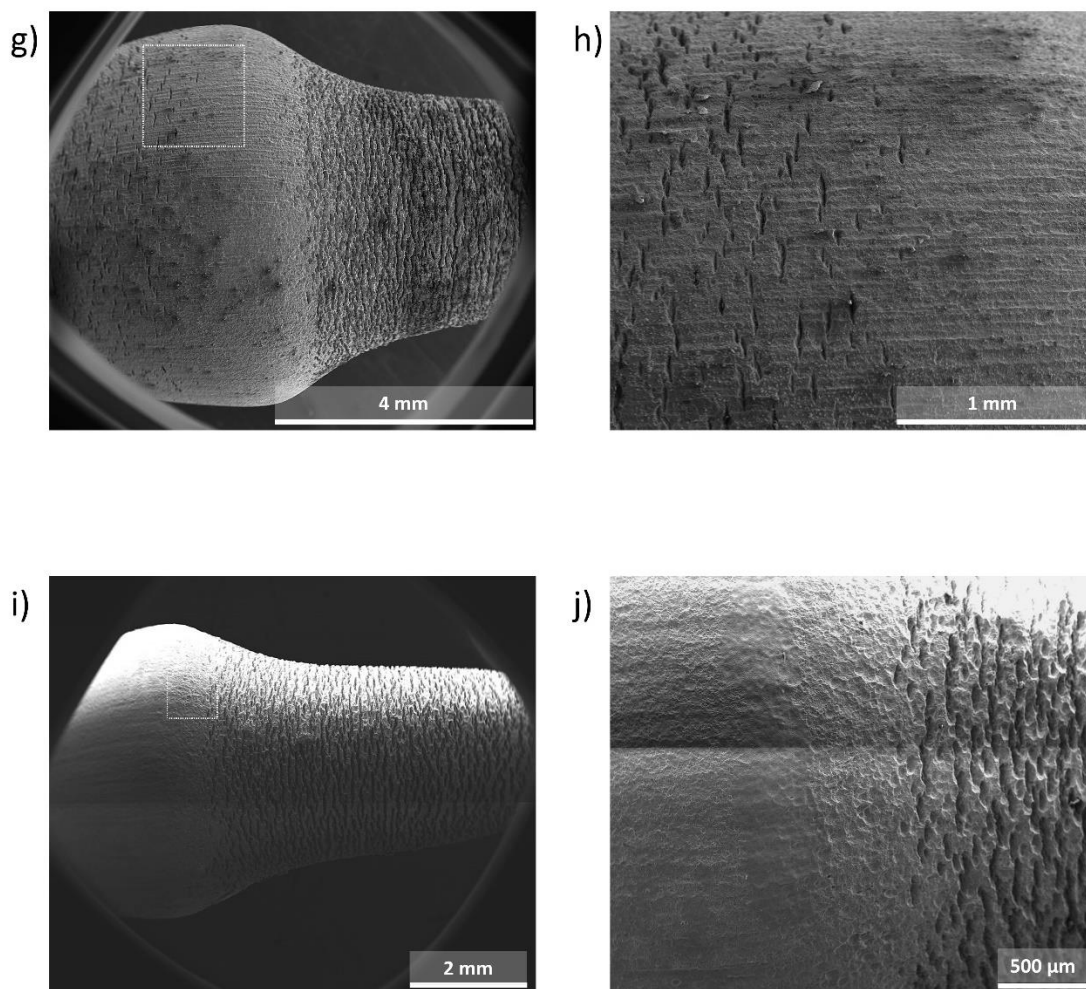


Figura 5.25 (cont). Aspecto de la zonas calibrada y la de transición hacia el hombro de la probeta observadas bajo MEB para **a)** y **b)** 0% Ni, **c)** y **d)** 0,5% Ni, **e)** y **f)** 1% Ni, **g)** y **h)** 3% Ni, y **i)** y **k)** 5% Ni.

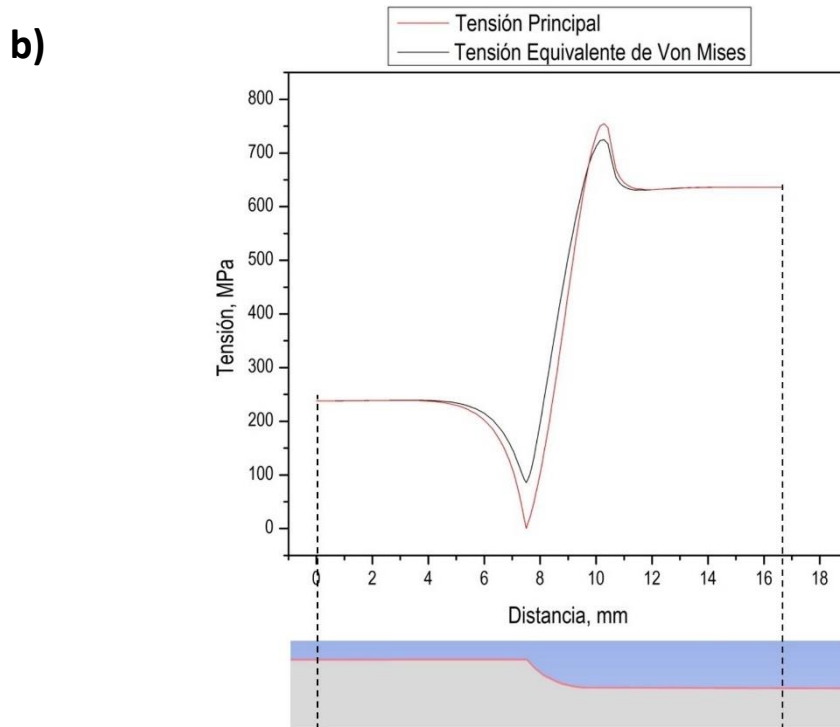
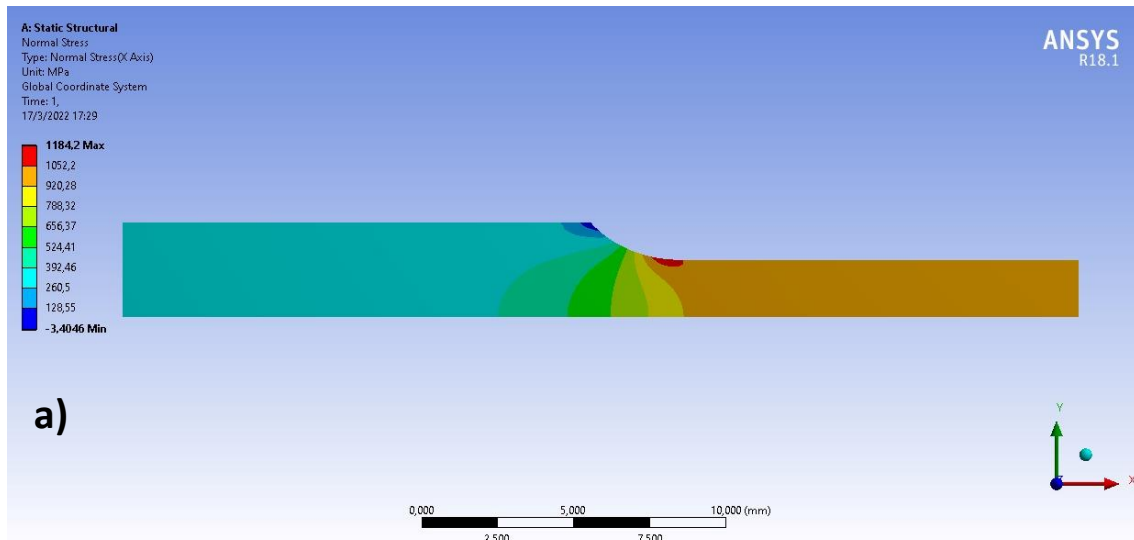


Figura 5.26. Modelización mediante elementos finitos del estado de tensiones de una probeta de las dimensiones establecidas en la Figura 5.4 durante un ensayo de tracción uniaxial a la tensión de fluencia donde se observa **a)** Mapa de distribución de tensiones y **b)** Perfil de tensiones en la superficie.

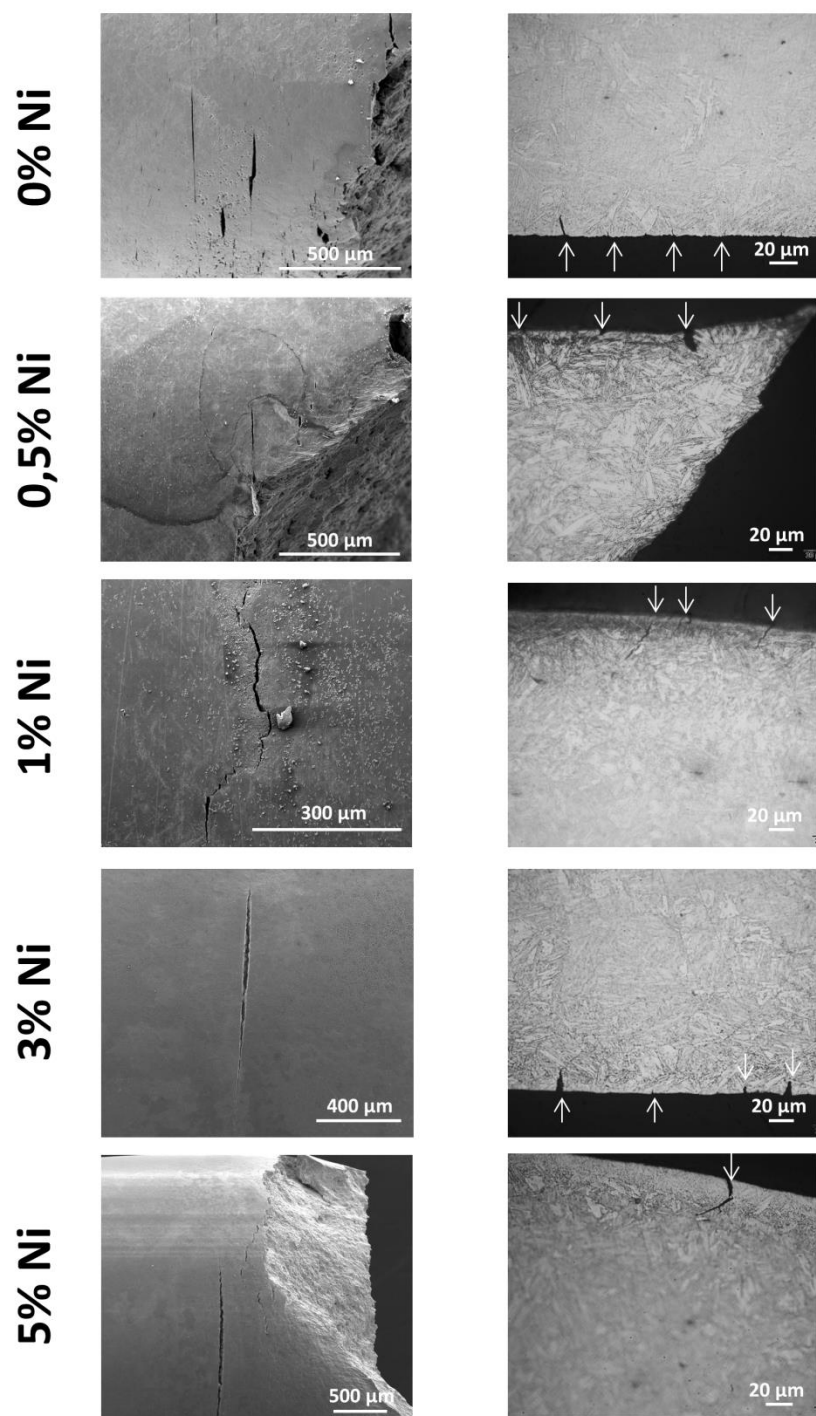


Figura 5.27. Microfisuras nucleadas durante los ensayos de SSRT bajo polarización catódica observadas en la zona calibrada con SEM (izquierda) y sus respectivos cortes transversales (derecha).

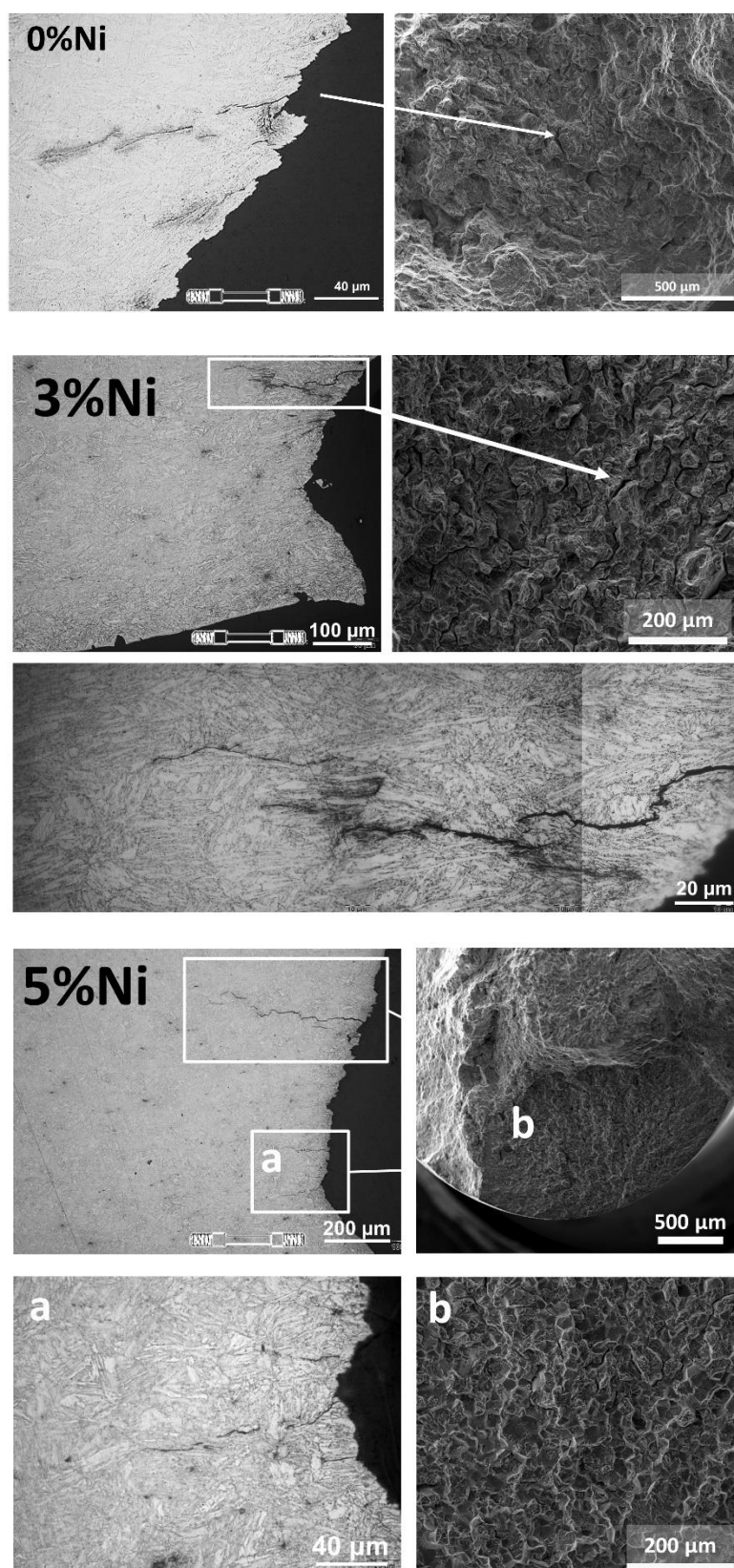


Figura 5.28. Fisuras paralelas a la dirección del esfuerzo de tracción aplicado para los aceros sin níquel (arriba), 3% Ni (centro) y 5% Ni (abajo). Se detalla la ubicación de las mismas en las superficies de fractura.

5.4.7. Pérdida de ductilidad

En la Figura 5.29 se incluyen los valores promedio de la reducción de área calculada según la Ecuación 5.4 y el desvío estándar para los ensayos por duplicado para las tres condiciones electroquímicas a las que se realizaron los ensayos de SSRT. Los menores niveles de reducción de área se obtuvieron para los aceros expuestos a potenciales catódicos y se encontraron, independientemente de su contenido de níquel, por debajo de un 15%. Tanto a OCP como a potenciales anódicos, se obtuvieron mayores niveles de reducción de área para el acero sin níquel seguidos por una caída en dicho valor para los aceros con 0,5, 1 y 3% Ni. Finalmente, para el acero con 5% Ni se observó un aumento relativo en la reducción de área para ambas condiciones.

A modo de resumen, se incluyen los gráficos correspondientes a la pérdida de ductilidad obtenida como la relación de elongación plástica a rotura (ER), (Figura 5.30) y la relación de reducción de área (RRA) entre el medio agresivo y el medio de control (Figura 5.31) para los aceros ensayados bajo potenciales de circuito abierto, anódicos y catódicos. Ambos parámetros corresponden a los promedios obtenidos luego de los ensayos realizados por duplicado y se reportan junto a su correspondiente desviación estándar. No se consideró la relación de elongación plástica calculada con la Ecuación 5.5 debido a la dificultad que representa mantener las marcas que delimitan la longitud de la zona calibrada durante la exposición prolongada de las probetas a un medio acuoso agresivo. Adicionalmente, la presencia de trincheras superficiales a lo largo de la zona calibrada puede considerarse como otra fuente de inexactitud en la medición de la longitud final de dicha zona, especialmente para los casos en los que se obtuvo una alta densidad de indicaciones.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la reducción de área calculada con las Ecuaciones 5.3 ó 5.4 no contempla el efecto del adelgazamiento del diámetro como resultado de la corrosión uniforme sufrida durante los ensayos de SSRT, particularmente en los ensayos a potenciales anódicos donde se obtuvo una alta velocidad de corrosión respecto del OCP. Por este motivo, para la condición de ensayo a potencial anódico, se incluyeron en el gráfico de las Figuras 5.29 y 5.31 los valores corregidos de RRA considerando que el anillo del espesor calculado de acuerdo a la sección 5.3.3 fue perdido por corrosión y no por deformación plástica. De esta manera, en los valores corregidos de RRA, el espesor de dicho anillo no fue tenido en cuenta en el cálculo de la reducción de área de acuerdo a la Ecuación 5.4. En la Figura 5.31 se incluyen los valores correspondientes a la reducción de área obtenida para cada condición electroquímica, y se incluyen los valores corregidos para los potenciales anódicos. Cabe destacar que los valores de

reducción de área y RRA a OCP no fueron corregidos, por ser mucho menor la velocidad de disolución anódica.

A partir de los resultados obtenidos para la ER se observa que independientemente del contenido de níquel todas las muestras sufrieron una considerable reducción en la ductilidad cuando fueron ensayadas en el medio con sulfuros para las tres condiciones electroquímicas utilizadas. De acuerdo a la Figura 5.30, las mayores pérdidas de ductilidad se observaron a OCP, seguida por la condición a polarización catódica y finalmente por la condición a polarización anódica. A OCP la muestra con 0% Ni presentó una ER promedio de 27% respecto de las muestras ensayadas al aire, mientras que respecto del acero sin níquel a OCP las muestras de 0,5, 1 y 3% Ni los valores de ER cayeron alrededor de un 50% en comparación con la muestra sin níquel ($ER \sim 14\%$). El acero con 5% Ni evidenció una recuperación relativa de la ductilidad respecto de las muestras con menor Ni, aunque su ER se mantuvo por debajo del 20%. Un comportamiento similar se observó a potenciales anódicos, aunque la pérdida de ductilidad medida a través de ER fue menor. A nivel general en esta condición electroquímica se obtuvieron los mayores valores de ER en función del %Ni. Por ejemplo, para 3 y 5% Ni se calculó una ER de 25% y 36%, respectivamente, mientras que para 0% Ni fue de 31%.

Los aceros con 0, 0,5 y 1% Ni ensayados a potenciales catódicos demostraron una caída desde 24% a 17% en la ER, alcanzando un valor mínimo de 7% para el acero con 5% Ni. Sin embargo esta disminución de la ductilidad con el incremento del contenido de níquel de los aceros a potenciales catódicos no fue lineal, ya que para la muestra con 3% Ni se observó el máximo valor de ER de la serie (27,5%).

Una tendencia similar en función del contenido de níquel y para cada una de las tres condiciones electroquímicas se verificó a partir del gráfico de la Figura 5.31 considerando la relación de reducción de área (RRA) promedio. Sin embargo, mediante la utilización de la RRA como parámetro de análisis de la pérdida de ductilidad se observó que a nivel general los mayores niveles de fragilización se obtuvieron a potencial catódico en lugar de a OCP como con ER. A potenciales catódicos, se encontró que el acero sin níquel presentaba la máxima pérdida de ductilidad, RRA alrededor de 17%, respecto de la obtenida para esa composición a los otros potenciales estudiados. Un valor de RRA similar se obtuvo para el acero con 3% Ni (18,4%), mientras que para el resto de los aceros con Ni, se calcularon valores promedio entre 9% y 14% de reducción de área con respecto a la obtenida en los ensayos de tracción al aire e independientemente del %Ni.

A OCP y a potenciales anódicos se observó la misma caída en la ductilidad, medida como RRA, a partir de la adición de níquel, como así también una

leve recuperación para el acero con 5% Ni a OCP, la cual fue más marcada a potenciales anódicos alcanzando una RRA similar a la del acero sin níquel.

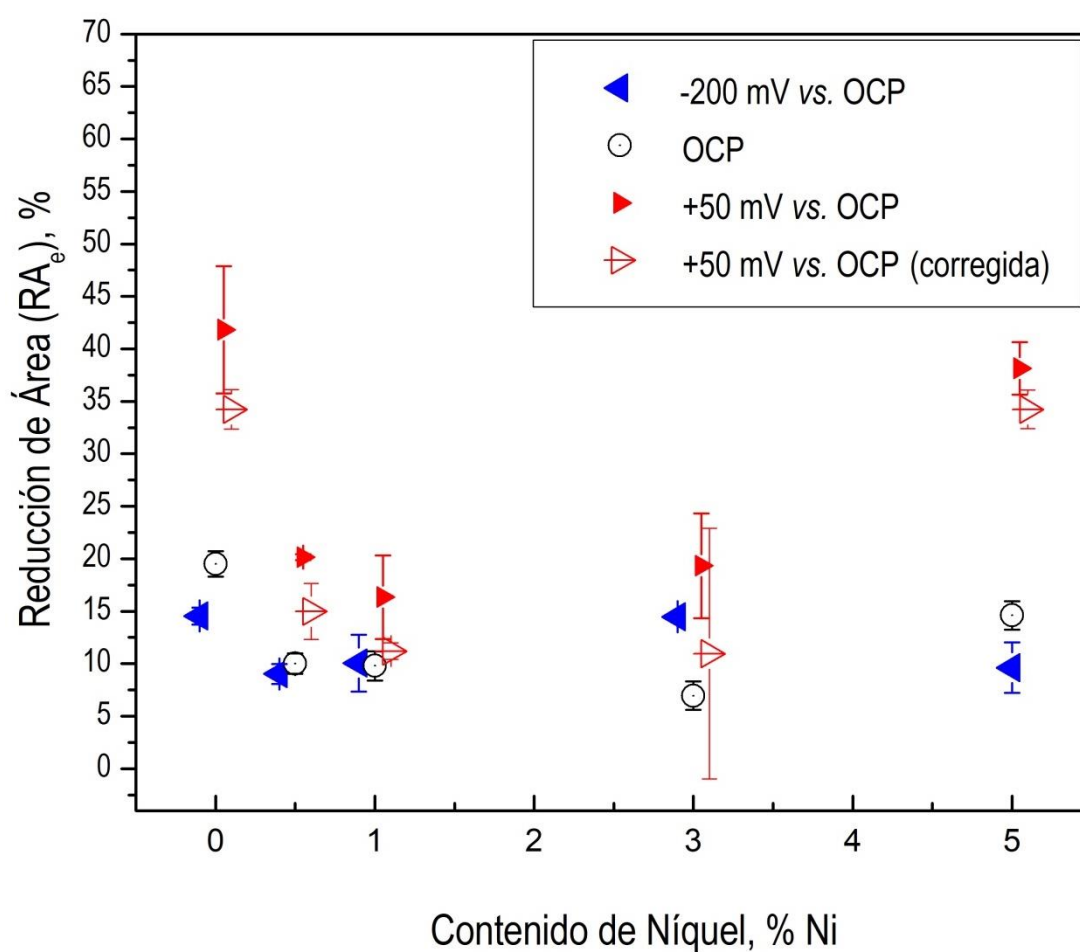


Figura 5.29. Reducción de área medida, RA, según la Ecuación 5.4 en función del contenido de níquel para potenciales catódicos, OCP y potenciales anódicos. Para este último se incluye una corrección teniendo en cuenta la pérdida de material por corrosión durante el rango elástico.

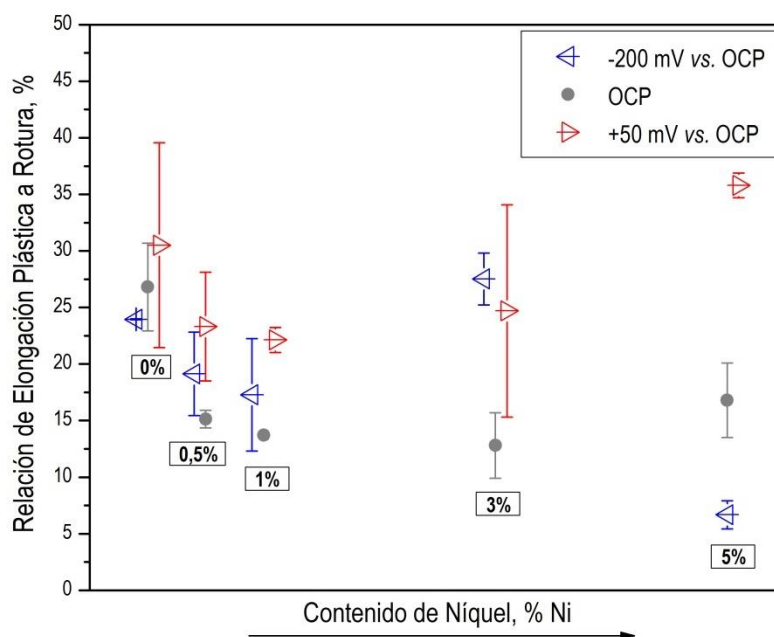


Figura 5.30. Relación de elongación plástica a rotura promedio, ER, calculada para potenciales catódicos, OCP y potenciales anódicos para los aceros ensayados. Las barras verticales representan la desviación normal a partir de los ensayos realizados por duplicado. Los símbolos se desplazaron de la línea de composición nominal para mejorar su visualización.

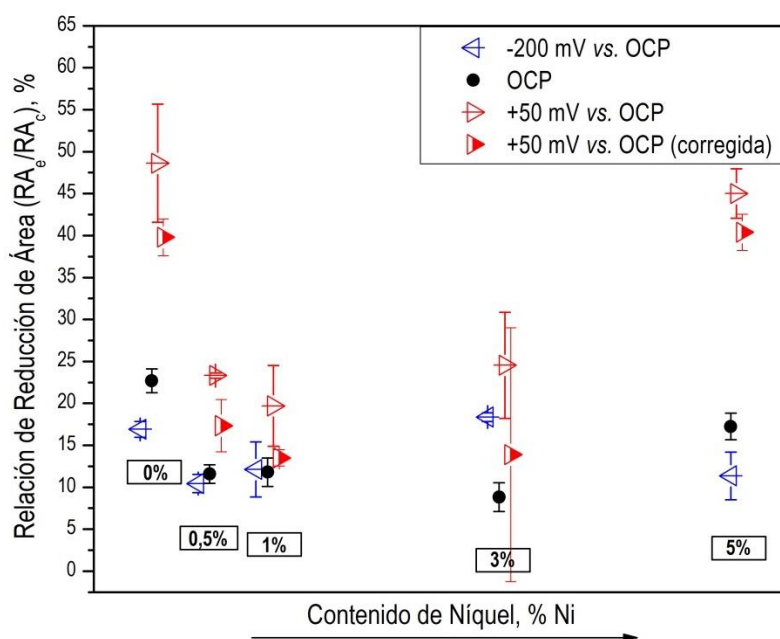


Figura 5.31. Relación de reducción de área promedio, RRA, en función del contenido de níquel para las tres condiciones electroquímicas, considerando la corrección a potenciales anódicos (y su corrección por corrosión). Las barras verticales representan el desvío normal correspondiente a los ensayos por duplicado. Los símbolos se desplazaron de la línea de composición para mejorar su visualización.

5.5. Discusión

La observación más importante que resulta de esta investigación es el efecto de la presencia del níquel y su contenido en los aceros en la variación de la morfología de las trincheras y fisuras obtenidas a OCP y potenciales anódicos en salmueras ácidas con adiciones de tiosulfato de sodio. En particular, se verifica que la transición de trincheras superficiales a fisuras con el aumento del contenido de níquel a OCP observada en este trabajo se encuentra en línea con lo reportado por Yamane y Craig para aceros templados y revenidos hasta 785 MPa en soluciones con HAc con 100 ppm H₂S, y con 5% NaCl y 3000 ppm de H₂S, respectivamente.^{5,14} En este trabajo también se encontró consistencia entre las trincheras obtenidas por Dunlop para aceros A 203 Gr. E y con las trincheras observadas en las superficies de fractura del acero con 3% Ni ensayado a OCP las cuales presentan una morfología semielíptica como las descritas por Payer luego de ensayar aceros AISI 4130 con 0,11% Ni (YS = 552 MPa) bajo carga constante en una solución NACE saturada con H₂S a OCP.¹¹ Cabe destacar que a diferencia de los resultados reportados por Craig y Payer, en este trabajo no se encontraron trincheras ni fisuras luego de ensayar mediante SSRT el acero sin níquel.

5.5.1. Ensayos de tracción en el medio de control

La tensión de fluencia y la ductilidad del acero al carbono medidas al aire, fueron similares con las de los aceros aleados con níquel. Independientemente del contenido de níquel, la dureza de todos los aceros se encontró por debajo de 22 HRC de acuerdo a lo indicado por la norma ISO 15156-2.²³ Adicionalmente, la tensión de fluencia se encontró entre 604 y 614 MPa y la reducción de área, RA_c, entre 83,0 y 86,4%. El acero con 3% Ni presentó una excepción a este comportamiento, debido a que la tensión de fluencia fue en promedio de 630 MPa y el cálculo de la reducción de área arrojó los valores mínimos (RA_c ~ 79%). De acuerdo al diseño del tratamiento térmico para asegurar una microestructura y propiedades similares en los aceros se seleccionó una temperatura de revenido para las muestras entre 0% y 3% Ni de 550°C y de 575°C para la de 5% Ni.³⁴ El leve aumento de la tensión de fluencia del acero con 3% Ni podría explicarse a partir del endurecimiento por solución sólida en la martensita impartido por la adición de dicho aleante. Por lo que a partir de 3% Ni, resulta más difícil alcanzar el balance entre el endurecimiento por solución sólida y el ablandamiento del acero durante el revenido. Adicionalmente, se observó que a partir de un

contenido de níquel de 3% Ni se produjo un apartamiento del límite proporcional elástico respecto de la tensión de fluencia medida como $R_{p0,2\%}$. En particular para los aceros con 3% y 5% Ni se obtuvo una disminución en el límite proporcional elástico respecto de la tensión de fluencia del 16% y 11%, respectivamente, aunque debe tenerse en cuenta que también aumentó la dispersión de los valores medidos. Para aceros de baja aleación de composición química y microestructura similar a los de este trabajo, Craig reporta una disminución del límite proporcional respecto de la fluencia del 25% y 28% al añadirles 3,26% y 4,44% Ni, respectivamente.³⁵ Mientras que el desvío del límite proporcional elástico para un acero AISI 4130, sin modificar y sin adiciones de níquel, templado y revenido hasta alcanzar una tensión de fluencia de 676 MPa, fue menor al 1% respecto de esta.^{5,35} El significado práctico que tiene este hallazgo es que un componente de acero de baja aleación con un contenido mayor a 3% Ni es más propenso a sufrir un mayor grado de deformación plástica que uno sin níquel durante operación a tensiones menores y cercanas al 85% de su tensión de fluencia. Sumado al efecto del endurecimiento por solución sólida, el níquel también actúa como un refinador de la microestructura, generando un aumento en el endurecimiento debido a la reducción del tamaño de grano austenítico previo, de acuerdo a lo reportado en el Capítulo 4 de esta tesis.

Otro efecto notable del níquel fue el incremento en la resistencia a la tracción, en especial para los aceros con 3% y 5% Ni, que presentaron valores alrededor de 740 MPa, mientras que para el resto de las aleaciones dicho parámetro se mantuvo entre 696 y 708 MPa. Algunos autores reportan que la presencia de níquel favorece el deslizamiento cruzado, por lo que aumenta la presencia de arreglos celulares de dislocaciones, que pueden resultar en un aumento del endurecimiento por deformación del material.^{35,36} Por otro lado, debido a que los tratamientos de revenido se realizaron por debajo de la temperatura A_{c1} y que durante el diseño de los mismos se verificó la ausencia de austenita retenida³⁴, no sería esperable encontrar esta fase en la microestructura de los aceros utilizados. El peligro que representa la presencia de austenita retenida es su disponibilidad para transformar a martensita fresca durante el régimen de deformación plástica y de esa forma contribuir al aumento de la O_{UTS} observado.

5.5.2. Ensayos de SSRT a OCP

La presencia de trincheras superficiales o fisuras secundarias en la superficie de las probetas ensayadas no guardó correlación con la pérdida de

ductilidad calculada a partir de la ER y RRA a partir de los ensayos de SSRT respecto del medio de control. Independientemente del contenido de Ni en los aceros, la ER se mantuvo entre 27% y 13% y la RRA entre 23% y 9%, respecto de sus correspondientes valores medidos al aire. Cabe destacar que aunque no presentó indicaciones consistentes con trincheras o fisuras secundarias en la zona calibrada, el acero sin níquel también sufrió una pérdida de ductilidad considerable en la solución NACE A con adiciones de tiosulfato alcanzando un valor promedio de ER de 27% y una RRA promedio de 23%. Adicionalmente, la superficie de la zona calibrada de este acero luego de los ensayos de SSRT presentó una morfología de daño compatible con la corrosión uniforme observada en el Capítulo 3 de este trabajo, luego de 72 horas de exposición a OCP en ausencia de tensiones. Yamane *et al.* tampoco reportan trincheras ni fisuras secundarias para los aceros sin níquel ensayados en una solución 0,5% HAc con 100 ppm de H₂S a presión atmosférica (ppH₂S = 3,04 kPa).¹⁴ Sin embargo en los trabajos de Yoshino, Payer, Colwell, Craig, Mendibide y Samusawa sí se registra la presencia de trincheras en aceros al carbono de baja aleación sin níquel con composiciones químicas entre los de un AISI 4130 y API X65, templados y revenidos, con una tensión de fluencia entre 600 y 800 MPa, sometidos a esfuerzos de tracción en una solución NACE A saturada con H₂S (101,3 kPa).^{5,6,10–12,18} Cabe destacar que a pesar de la discrepancia respecto a la presencia de trincheras en función de la composición de los aceros, estos autores coinciden en que uno de los requisitos para que ocurra la formación de trincheras superficiales es la aplicación de esfuerzos de tracción en el componente.^{6,11,12,18} Adicionalmente, Payer observó que las trincheras se encontraban presentes únicamente a partir de un cierto nivel umbral de tensiones (σ_{trench}).¹¹ Para aceros AISI 4130 y AISI 4340 templados y revenidos con una resistencia mecánica similar a la de los estudiados en esta tesis, el valor de σ_{trench} encontrado por Payer dependió del contenido de Ni en los aceros, debido a que el autor reportó valores de 428 MPa (66% YS) y 365 MPa (48,5% YS), respectivamente.¹¹

En términos de la ductilidad, un aumento de níquel de 0,5% a 3% no impactó considerablemente en la degradación de dicha propiedad. En cambio, para el acero con 5% Ni se apreció mayor deformación plástica en el cuello próximo a la fractura de la probeta, registrado por el valor de RA. Cabe destacar que para las composiciones intermedias entre 0,5% y 3% Ni se alcanzó un límite inferior en la elongación a la rotura medida respecto del medio de control. Adicionalmente, las relaciones de ductilidad calculadas respecto al medio de control tampoco revelaron de manera directa la transición de trincheras a fisuras agudas observada con el contenido de níquel a OCP. No obstante, en el gráfico de la Figura 5.32 se observa una

“pérdida de ductilidad límite” cuando las trincheras superficiales alcanzan un mayor grado de cobertura o de “saturación” a lo largo de la zona calibrada, especialmente para los aceros con 0,5% y 1% Ni a OCP para los cuales se encontraron la mayor cantidad de indicaciones por mm evaluado de la zona calibrada. La saturación puede considerarse como el caso en que la distancia entre trincheras equivale, o es menor, al ancho promedio de las mismas. Las muestras con 3% y 5% Ni presentaron una baja densidad de trincheras superficiales, con fisuras ramificadas e intergranulares en el fondo de las mismas, respectivamente, y no fue posible establecer una relación clara entre el proceso de fragilización y fisuración asistidas por el medio con la pérdida de ductilidad obtenida. Esto pudo deberse a que para esos contenidos de níquel, pudo haber existido una competencia entre la fragilización provocada por el medio y el aumento de ductilidad como consecuencia del aumento del %Ni. Esto podría explicar la recuperación observada en la ductilidad para el acero con 5% Ni a pesar de contener menor cantidad de indicaciones pero que una de cada seis aproximadamente, alojaba en su punta fisuras secundarias de 100 a 400 μm de profundidad.

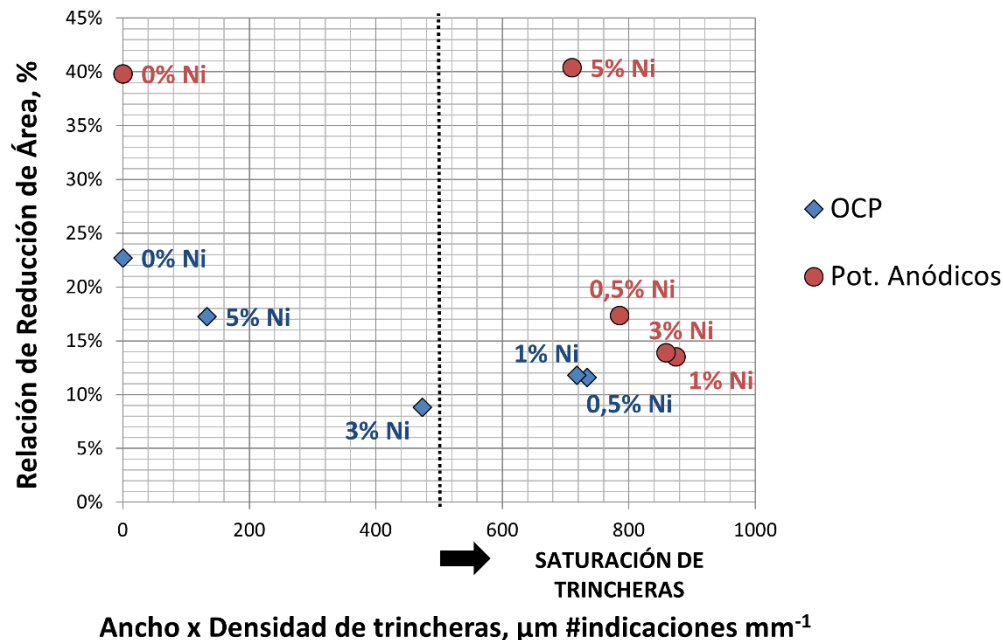


Figura 5.32. RRA (corregida por corrosión en el caso de los potenciales anódicos) en función de la cobertura de las trincheras superficiales en la zona calibrada.

Durante las primeras 24 horas correspondientes a la etapa de preacondicionamiento de los ensayos a OCP, se observó un aumento sostenido del potencial hacia valores más nobles como se observa en la Figura 5.7 a). Dicho aumento fue más rápido y hacia valores cada vez más nobles a medida que se incrementó el contenido de Ni en el acero y se encontró acompañado por la formación de una capa de productos de corrosión color negro adherida en toda la superficie metálica expuesta a la solución, en acuerdo con lo evaluado para la formación de la capa de sulfuros descrita en el Capítulo 3 de este trabajo. De acuerdo a Shoesmith, la formación de capas parcialmente pasivantes en muestras de hierro sin tensionar en medios con H_2S da lugar a un aumento del potencial de corrosión al disminuir la cinética de la rama anódica.³⁷

Al dar inicio al ensayo de SSRT, se observaron saltos de +10 a +15 mV en el potencial seguidos por una disminución del mismo, lo que podría deberse a que aún bajo deformaciones elásticas la capa de sulfuro se agrietó y debió continuar reformándose, dando lugar a un proceso incipiente de disolución localizada en la superficie del acero. Esto se encuentra en acuerdo con lo observado por Shoesmith durante el agrietamiento de una capa parcialmente pasivante, en ausencia de tensiones aplicadas, caracterizado por un pico anódico seguido por una disminución del OCP hacia valores más negativos y una posterior estabilización a este nuevo potencial, que resulta cuando la superficie metálica se torna más activa debido a la exposición del metal desnudo a la solución.³⁷ Shoesmith establece que la amplitud del pico anódico y el valor del nuevo potencial alcanzado dependen de la corriente circulada en el componente, el pH, la agitación de la solución y por lo tanto, de los sulfuros que se forman en la superficie.³⁷ Adicionalmente, durante dichos saltos pudo haber ocurrido una competencia entre los procesos mencionados dando lugar a un aumento del potencial al formarse la capa parcialmente pasivante y un corrimiento hacia valores más activos al prevalecer los procesos de disolución del metal. Sin embargo, el salto abrupto hacia potenciales más nobles al dar inicio el ensayo de SSRT no pudo racionalizarse bajo estos términos y podría deberse a interferencias en el sistema de medición al momento de comenzar a aplicar la carga mecánica.

Los aceros con níquel presentaron una disminución del potencial notoria a partir de tensiones cercanas a un 50% de la de fluencia en comparación con las muestras sin tensionar, cuyo OCP se mantuvo relativamente constante durante 72 horas (Figura 5.7 b). Esta disminución gradual y sostenida del potencial observada en los aceros con níquel se acentuó al alcanzar la tensión de fluencia por lo que pudo deberse a un aumento de la cinética anódica por la presencia de superficies de metal nuevo resultantes de la

formación y el crecimiento de trincheras superficiales que se apreciaron en los aceros con níquel.

Por otro lado, la evolución temporal del OCP medida para el acero al carbono sin níquel durante el ensayo de SSRT fue similar a la obtenida durante 72 horas para dicho acero sin tensiones aplicadas. No obstante, a partir de tensiones cercanas a la resistencia máxima se observó una disminución del OCP medido, posiblemente por el aumento de deformación plástica localizada sufrida por la probeta, lo que incrementó el área expuesta de metal desnudo, como así también por el crecimiento de las microfisuras halladas en la zona cercana a la fractura principal.

5.5.2.1. Transición de picaduras a trincheras

La formación de trincheras puede explicarse a partir de la presencia de picaduras hemiesféricas en la superficie de la probeta sometida a tracción en la solución simulada con tiosulfato de sodio (Figura 5.24 b). Estas picaduras pueden actuar como concentradores de la tensión uniaxial nominal elástica generando una distribución no homogénea de la misma que hasta puede triplicarse en la superficie próxima al defecto, como se observa en la Figura 5.33 a).³⁸ Si en esta zona se alcanzan valores de tensión cercanos a los de la tensión de fluencia puede ocurrir deformación plástica que genera un estado triaxial (o al menos, biaxial) de tensiones en la zona próxima al concentrador de tensiones.³² Este comportamiento se puede racionalizar en función del módulo de Poisson (ν), el cual indica que frente a un alargamiento ε_l en la dirección longitudinal, ocurrirá una contracción proporcional en la dirección transversal de acuerdo al valor de dicho módulo, $\varepsilon_t = -\nu \cdot \varepsilon_l$. En el caso de aceros, ν oscila entre 0,3 en el régimen elástico y un valor máximo de 0,5 para deformación plástica, la cual ocurre a volumen constante. La contracción transversal ocurrirá de manera libre en la zona de la superficie del concentrador de tensiones. Dicha contracción se encontrará limitada en cuanto se aparte de la zona próxima al concentrador de tensiones debido a que la pieza es un sólido continuo y que la tensión longitudinal adquiere valores cercanos al nominal una vez que la concentración de tensiones se atenúa. Este comportamiento dará lugar a un gradiente de tensiones de tracción en la dirección transversal a la del esfuerzo uniaxial aplicado para mantener la cohesión del sólido.

Este comportamiento se puede visualizar en términos de elementos de volumen que conforman el sólido en la zona próxima al concentrador de tensiones.³² A tensiones nominales por debajo de la de fluencia, el elemento próximo a la superficie del concentrador experimenta un nivel de tensiones correspondiente al triple de la tensión nominal, por lo que puede alcanzar la fluencia fácilmente y deformar plásticamente a volumen constante ($\nu = 0,5$). La contracción transversal experimentada por este elemento será mayor que durante el régimen elástico ($\nu = 0,3$) y por lo tanto se requieren mayores niveles de tensiones transversales para evitar que exista descohesión entre las interfaces de los elementos.³² La zona plástica alrededor del concentrador comenzará a crecer, por lo que las tensiones transversales también se incrementarán facilitando la nucleación de una fisura desde la superficie del defecto dando lugar a la transición de picadura a trinchera (Figura 5.33 b).

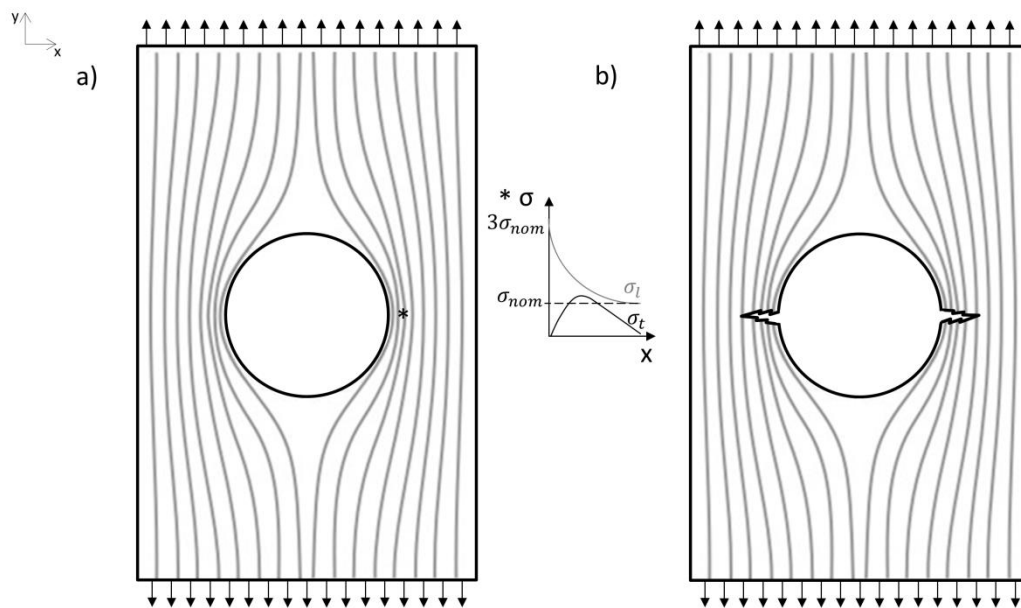


Figura 5.33. a) Esquema de las líneas de tensiones en presencia de una picadura hemisférica en la superficie de una probeta sometida a tracción uniaxial y de la distribución de los campos de tensiones en la zona aledaña al concentrador de tensiones; **b)** Transición de picadura a trinchera en la zona de mayor concentración de tensiones.

Por otro lado, en la Figura 5.24 b) también se observa que a partir de las picaduras presentes en la superficie del acero también nuclean pequeñas fisuras paralelas a la dirección del esfuerzo de tracción uniaxial. Estas

fisuras nuclean en la cara de las picaduras a 90° respecto de las trincheras, es decir en zonas donde se espera que las tensiones de tracción sean bajas o prácticamente nulas (Figura 5.33 a). Un razonamiento similar al utilizado anteriormente puede utilizarse para explicar este efecto, en donde los elementos de volumen próximos al defecto se encuentran sometidos a un gradiente de tensiones longitudinales produciendo su alargamiento y que a su vez se contraen de acuerdo al módulo de Poisson en la dirección transversal. Próximo al defecto, se verifica una distribución no homogénea de tensiones longitudinales que produce una respuesta en la dirección transversal para mantener la cohesión del sólido. Este campo de tensiones permite la nucleación de fisuras en las zonas de concentración de tensiones y la propagación de las mismas hasta alcanzar la superficie libre del defecto.

5.5.2.2. Transición de trincheras a fisuras

Como se mencionó, la relación de ductilidad no permitió distinguir con claridad los procesos de formación de trincheras de los de nucleación y propagación de fisuras a partir de las mismas. Tampoco se pudo establecer una diferenciación en base de la ductilidad, medida como RA, para el comportamiento de los aceros con 0% (sin indicaciones secundarias asociadas) y 5% (con trincheras y fisuras). Sin embargo, la caracterización de las secciones transversales resultó más sensible al fenómeno de formación y/o crecimiento de fisuras a partir de trincheras superficiales.

A partir de la caracterización de las dimensiones de las indicaciones obtenidas en la sección transversal de los aceros con níquel se comparó el ancho de las trincheras superficiales con las obtenidas por Yamane en aceros con hasta 2,18% Ni en una solución 0,5% HAc con 100 ppm H₂S. Se observó que estas poseían un ancho aproximado correspondiente a la mitad de las obtenidas en este trabajo en una solución NACE A con 10⁻³ M de S₂O₃²⁻.¹⁴ Cabe destacar que las profundidades de las trincheras superficiales medidas en este trabajo coincidieron satisfactoriamente con las reportadas por Yamane *et al.* para los aceros con 0,5% y 1% Ni.¹⁴ De este modo, el factor de forma (d/a) varió en un factor de 2 entre los resultados de este trabajo y los reportados por Yamane, pero en ambos se verificó una tendencia creciente de dicho parámetro con el contenido de níquel en los aceros en ambos medios a OCP. Adicionalmente, Yamane reporta que a una concentración de 3000 ppm H₂S las indicaciones encontradas en los aceros con níquel disminuyen en profundidad pero presentan la misma tendencia creciente para el factor de forma.¹⁴ Este parámetro se puede interpretar

como una medida de qué tan agudas (*sharpness*) fueron las indicaciones, por lo que un mayor valor de d/a representa trincheras con caras más afiladas o bien, fisuras.¹⁴ De acuerdo al aspecto de las secciones transversales y a los valores de d/a obtenidos y reportados en la literatura se podría sugerir que a medida que aumenta el contenido de níquel es posible la transición de trinchera a fisura en los aceros expuestos a medios con H_2S , especialmente, si la concentración de esta especie es baja o se encuentra a presiones parciales entre 0,56 kPa a 3,04 kPa (Figura 5.18). Este resultado también se encuentra en acuerdo con lo reportado por Craig, luego de observar una transición de trincheras a fisuras entre aceros AISI 4140 templados y revenidos con un contenido de níquel de 2% y 4% ensayados bajo carga constante a 80% YS a OCP en una solución NACE A TM 0177 saturada con H_2S a una presión parcial de 101 kPa.⁵ Sin embargo, las dimensiones de las indicaciones reportadas por Craig no fueron cuantificadas.⁵

Cabe destacar que aun para contenidos de níquel menores a 1%, ocurre nucleación y crecimiento de trincheras superficiales, que eventualmente, en función del nivel de tensiones y el tiempo de exposición, también podrían evolucionar a fisuras. Por lo tanto, establecer un límite máximo en el contenido de níquel a partir de ensayos acelerados de laboratorio podría tener un alcance acotado a nivel práctico.

5.5.2.3. Mecanismos propuestos

Yamane *et al.* proponen que en medios con H_2S ocurre un mecanismo de falla en el que la nucleación de los defectos superficiales ocurre por “corrosión por camino preferencial (o activo)” (APC, *active path corrosion*) mientras que en el fondo de los mismos nuclean fisuras que propagan por un proceso de fragilización de hidrógeno, tal como se indica en el esquema de la Figura 5.34.¹⁴ El fundamento de este mecanismo consiste en la morfología de las indicaciones secundarias observadas en función del contenido de níquel y en que mediante ensayos de fractotenacidad según el Método D los autores concluyeron que el níquel no poseía un efecto notable en la propagación de las fisuras. De acuerdo al mecanismo propuesto por Yamane, el níquel tendría un rol preferencial en la primera etapa, de disolución anódica, con influencia secundaria en la etapa de propagación de fisuras.

i. Corrosión por camino preferencial

Efecto de la deformación

En el Capítulo 3 del presente trabajo se determinó, mediante curvas de polarización potenciodinámicas en probetas sin cargas mecánicas aplicadas, que la cinética anódica disminuyó con el contenido de níquel y a su vez, incrementó la de las reacciones catódicas en estos aceros. A partir de la observación de las probetas expuestas durante 72 horas a OCP se verificó una reducción de la velocidad de corrosión a nivel generalizado y también se observó que un aumento en el nivel de níquel favoreció la generación de una capa de sulfuros de hierro y níquel cada vez más compacta y mejor adherida a la superficie junto a la aparición de picaduras en los aceros. De acuerdo a Parkins, la deformación sufrida por el metal puede dar lugar a la ruptura de dicha capa dejando algunas zonas de la superficie metálica en estado activo, como por ejemplo los escalones de metal desnudo que emergen por el deslizamiento de los planos de la estructura ferrítica BCC durante la deformación plástica, y que se encuentran en contacto directo con la solución, resultando en un camino preferencial (o activo) de corrosión asistido por deformación.³⁹ La ocurrencia de este fenómeno resulta en una disolución localizada del escalón metálico expuesto, seguida por la posterior formación de una grieta y su crecimiento en profundidad y ancho como resultado del ciclo de deformación plástica y restitución constante de la capa protectora, tal como se observa en la Figura 5.35.^{33,39,40} Inclusive, las paredes de las grietas pueden ser protegidas cuando la cinética de formación de la capa protectora es lo suficientemente alta dejando la punta de la misma activa dando lugar a fisuración.³⁹ En estos casos, la fisuración se encuentra controlada por la velocidad de formación de la capa protectora pero para que el proceso se inicie se requieren de tensiones cuyo nivel sea suficiente para producir la rotura de dicha capa.³⁹

De este modo se podría explicar la presencia de trincheras superficiales en los aceros con bajo contenido de níquel (0,5% y 1% Ni) dado que requirieron mayor tiempo para que la capa recubra la totalidad de la superficie expuesta, lo que podría haber dado lugar a un frente de avance de trinchera más redondeado capaz de frenar el avance de una fisura debido al menor factor de concentración de tensiones en un fondo de trinchera redondeado en contraste con una geometría más puntiaguda. Adicionalmente, este retardo en la cinética de formación de capa de sulfuros en los aceros con bajo contenido de níquel pudo haber favorecido, en algunos casos, la coalescencia entre trincheras adyacentes. Basándose en esta explicación, los aceros con

3% y 5% Ni presentaron una mayor cinética de formación de la capa protectora, lo que pudo haber no sólo disminuido la densidad de trincheras formadas en la zona calibrada sino también permitido la protección de las caras interiores de las trincheras superficiales inicialmente formadas pero no así la punta de las mismas a medida que aumentaba la tensión durante el ensayo y en el fondo de las mismas, favoreciendo la formación de fisuras agudas y que en vez de coalescer entre ellas, pudieron propagarse y en algunos casos, también ramificarse.

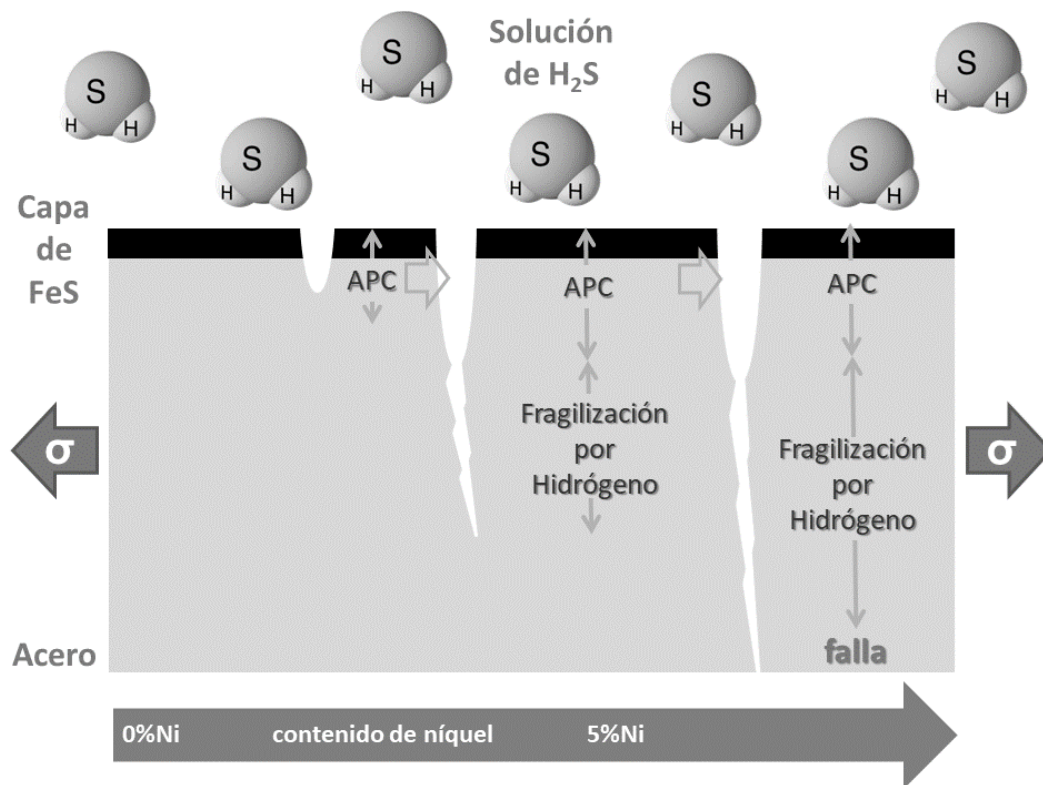


Figura 5.34. Esquema del mecanismo de nucleación por APC y propagación por fragilización por hidrógeno propuesto por Yamane.¹⁴

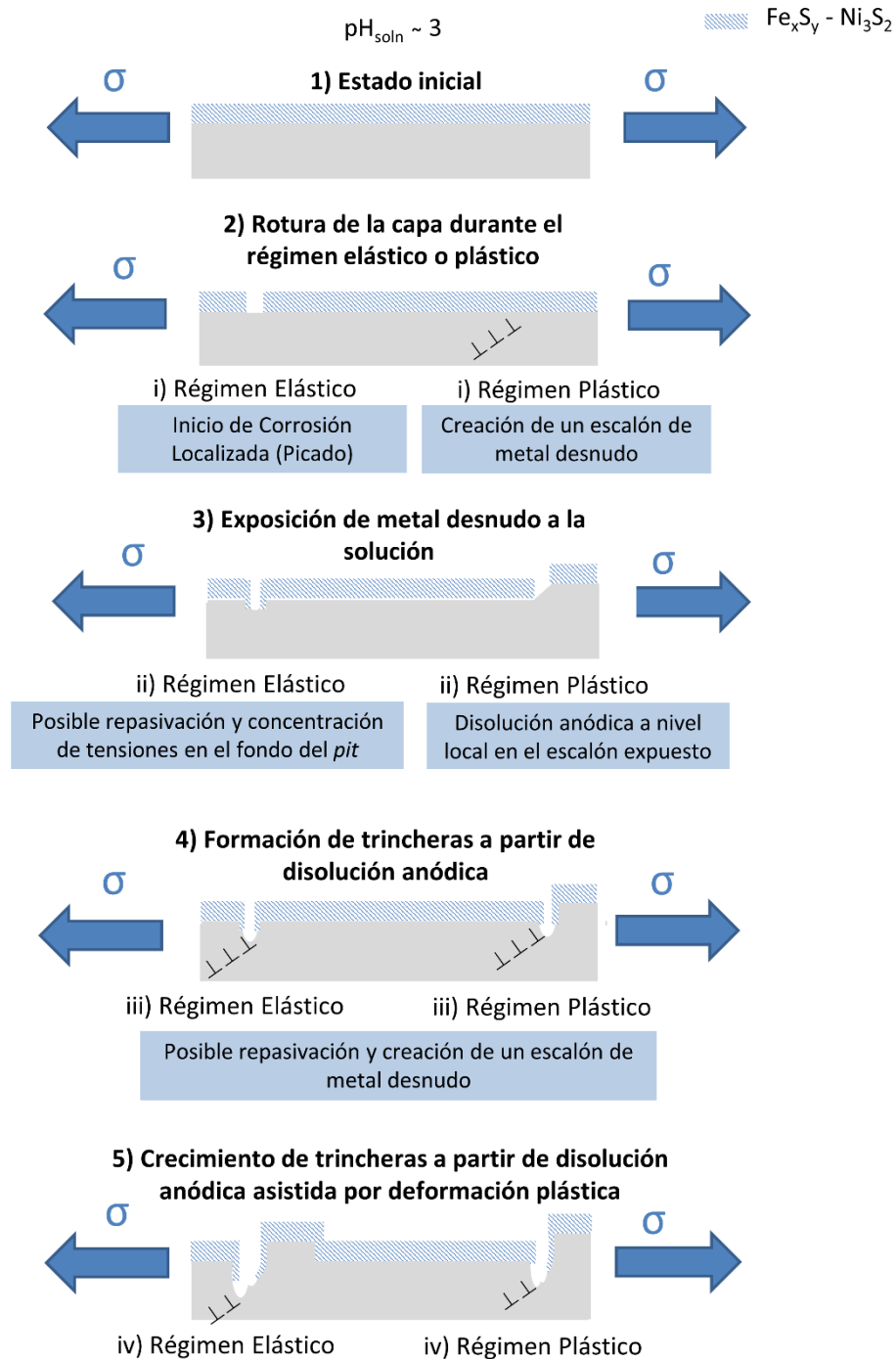


Figura 5.35. Esquema secuencial de la nucleación de una trinchera y su posterior crecimiento por disolución anódica asistida por deformación durante el régimen elástico luego de la rotura de la capa y la formación de un *pit*, o debido a la creación de un escalón de deslizamiento en el régimen de deformación plástica. Se incluyen ambos regímenes en el mismo gráfico por practicidad.

ii. Fisuración por fragilización por hidrógeno

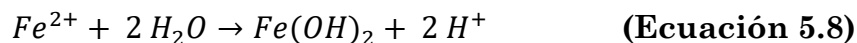
Aunque en la sección anterior se pretende explicar la transición de trincheras a fisuras con el aumento del contenido de níquel en los aceros, no alcanza para racionalizar la presencia de características intergranulares en las superficies de fractura obtenidas luego de los ensayos de SSRT a OCP. En base de esto, dado que el pH en la punta de las trincheras puede ser más bajo que el de la solución con H_2S por la reacción de hidrólisis de las especies metálicas y el consecuente aumento de la concentración de protones, no sólo podría ocurrir la propagación de trincheras debido a disolución localizada del material, sino que se favorecen las reacciones de reducción de H^+ a hidrógeno adsorbido en la superficie del metal activo como así también la absorción del mismo frente a la recombinación a H_2 debido a que el H_2S actúa como un veneno de dicha reacción.³⁹ Adicionalmente, el hidrógeno absorbido en la etapa de preacondicionamiento puede difundir desde el seno del material metálico hacia la punta de las trincheras y acumularse allí por tratarse de zonas que poseen un estado triaxial de tensiones. A continuación se discute el efecto del potencial en la fisuración observada en la punta de las trincheras superficiales.

Efecto del potencial

En los aceros con níquel estudiados en esta tesis, se considera que el fondo de las trincheras superficiales se encuentra en estado activo debido a los procesos de deformación plástica que ocurren en la punta de las mismas, por lo que allí podría aumentar la cinética anódica respecto de la superficie de las paredes de las trincheras que se encuentra recubierta por la capa de sulfuros. Las paredes laterales de las trincheras pueden actuar como cátodos donde se lleva a cabo la reacción de reducción del protón, al igual que la superficie de la probeta recubierta por la capa de sulfuros.

El aumento de la cinética anódica en la punta de las trincheras también conlleva por un lado, a la migración de aniones (Cl^- , HS^- y S^{2-}) desde el seno de la solución hacia la punta de la fisura para mantener la electroneutralidad del sistema a nivel local, y por otro lado, a la ocurrencia de las reacciones de hidrólisis de los cationes metálicos dando lugar a un aumento de la acidez a nivel local, como se observa en la Ecuación 5.8 para el caso del hierro. Este proceso, al igual que lo que ocurre en la punta de una picadura, es de naturaleza autocatalítica.⁴¹ Debe tenerse en cuenta que en un medio ácido con especies de azufre, las capas que se forman sobre la

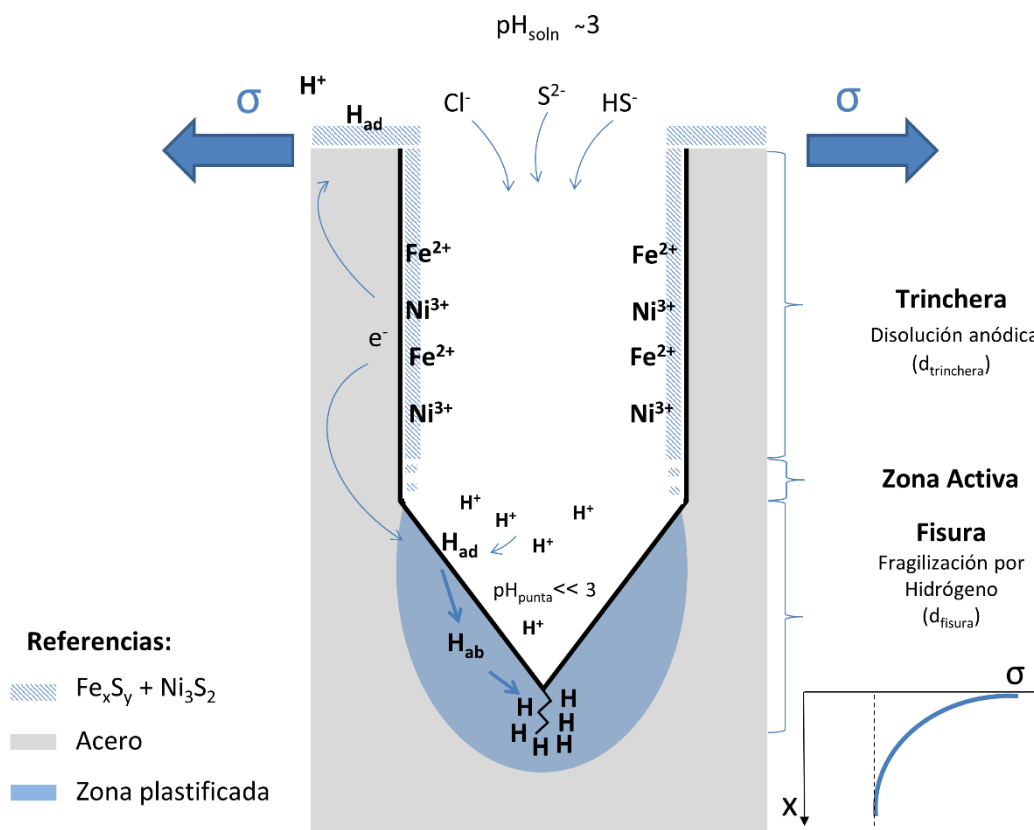
superficie metálica se componen preferencialmente de sulfuros de Fe y Ni que son más insolubles a bajos pH, de acuerdo a lo desarrollado en el Capítulo 3 de la presente tesis.



La formación de estas celdas ocluidas en la punta de una trinchera da lugar a una disminución de potencial, por caída óhmica, respecto del OCP general medido en la superficie. A estos potenciales más bajos es posible la ocurrencia de la reducción del hidrógeno y la posterior absorción hacia el interior del acero en presencia de H_2S , que junto al hidrógeno ya incorporado en el material pudo difundir hacia la punta de la trinchera, que se encuentra bajo un estado triaxial de tensiones, pudiendo asistir así al proceso de fisuración asistida por hidrógeno. A su vez, un mayor contenido de níquel promueve la cinética de las reacciones catódicas a potenciales cercanos al OCP, aún en presencia de la capa de sulfuros, como se demostró en el Capítulo 3 de esta tesis. Esta explicación satisface la presencia de fisuras intergranulares observada en los aceros con 5% Ni como se observa en el esquema de la Figura 5.36. Otros autores simularon este modelo para níquel puro y obtuvieron un ajuste satisfactorio mediante ensayos experimentales.⁴²

El efecto del potencial en la fisuración bajo tensión también fue reportado por Hehemann como un corrimiento del OCP hacia valores más negativos en aceros inoxidable ferríticos (26% Cr), que presentan una protección por la formación de una película pasiva de óxido de cromo, en soluciones con cloruros a 140°C al aumentar las tensiones de tracción desde 50% al 90% de la tensión de fluencia.⁴³ Adicionalmente, este autor propuso la existencia de un potencial de protección, E_{prot} , equivalente a un potencial mínimo para la iniciación de la fisuración por debajo del cual la superficie expuesta de la probeta se debería repasar completamente inhibiendo la ocurrencia de celdas ocluidas que conllevan a la formación de trincheras en el acero inoxidable que pueden crecer en profundidad si son asistidas por deformación plástica.⁴³ Sin embargo a tensiones por encima de 75% de la tensión de fluencia, el descenso de potencial observado como efecto de las tensiones no necesariamente representa el que ocurre en el fondo de las trincheras debido a que resulta más difícil mantener pasivada la superficie de sus paredes, por lo que el potencial allí disminuye lo suficiente como para permitir la reducción de hidrógeno y la posterior absorción hacia el interior de la superficie metálica, aún si la muestra se encuentra polarizada a

potenciales muy por encima de los valores de potencial reversible para la reacción de evolución de hidrógeno.⁴³ A su vez, este autor reportó que los aceros inoxidable ferríticos también poseen un potencial crítico de propagación de fisuras, que es más catódico respecto al potencial de iniciación, por debajo del cual no crecen las fisuras y que demuestra que este proceso se encuentra asistido por hidrógeno.⁴³



5.36. Esquema de la punta de una trinchera en la que nuclea y propaga una fisura asistida por hidrógeno.

Por otro lado, Hehemann observó que si se polarizaba un acero inoxidable austenítico levemente por debajo del potencial E_{prot} , el mismo no presentaba propagación de fisuras debido a que aumentaba el pH a nivel local en la punta de las mismas.⁴³ Sin embargo, para los aceros ferríticos, el crecimiento de las fisuras nucleadas a OCP continuó aún luego de polarizar cerca de -200 mV vs. OCP.⁴³ En línea con el modelo propuesto anteriormente en esta sección, este autor establece que la iniciación de las fisuras se debe a la formación de una celda de corrosión ocluida cuya propagación ocurre por la absorción y difusión de hidrógeno, previamente reducido desde el protón y

adsorbido en el metal, y la posterior activación de mecanismos de fragilización asociados en zonas de alta concentración de tensiones como las puntas de las trincheras.⁴³

Una confirmación del mecanismo de propagación de fisuras propuesto en esta tesis consiste en la similitud de los patrones de fisuración intergranular con presencia de microcavidades encontrados en las superficies de fractura del acero con 5% Ni ensayados a OCP en comparación con las características obtenidas a potenciales catódicos para esa misma muestra (Figura 5.37).

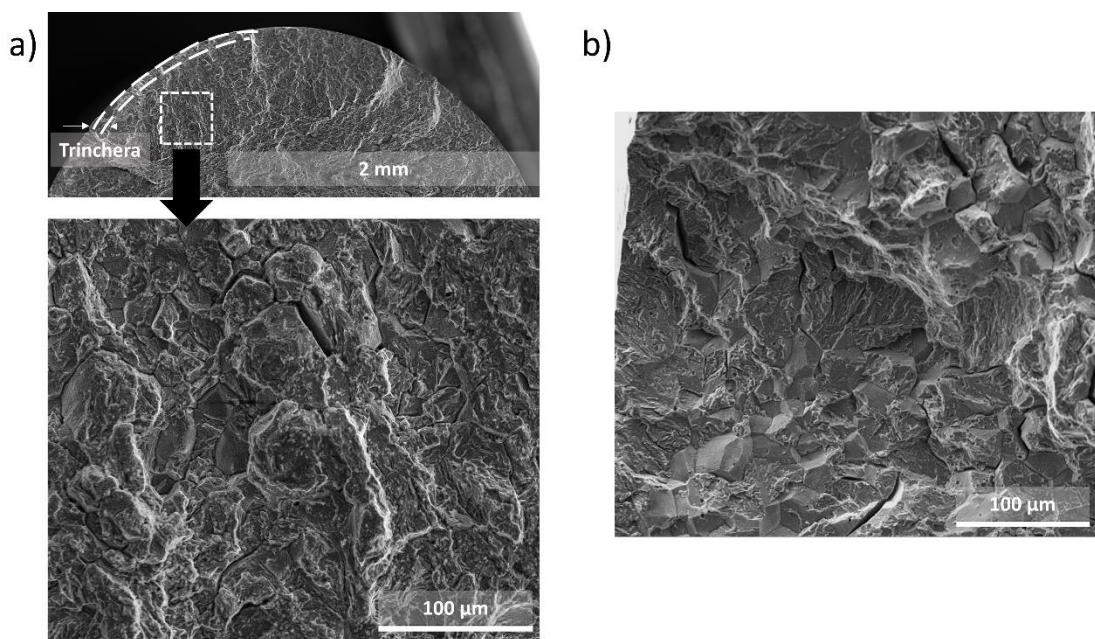


Figura 5.37. Superficies de fractura del acero con 5% Ni ensayado por SSRT a a) OCP y b) $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ vs. OCP.

5.5.3. Ensayos de SSRT a potenciales anódicos

A partir de las curvas tensión-deformación obtenidas de los ensayos de SSRT realizados bajo polarización anódica potencioestática se observó una "recuperación" de la ductilidad a nivel generalizado respecto de los realizados a OCP. Esto se encontró en acuerdo con lo determinado por Poulson y Parkins para aceros de baja aleación con hasta 6% Ni.⁴⁴ Adicionalmente se observó que el grado de fragilización para el acero al carbono sin níquel y el de mayor contenido de níquel fue similar. Sin

embargo, el acero sin níquel evaluado a potenciales anódicos al igual que a OCP, únicamente evidenció corrosión uniforme a lo largo de su zona calibrada. Cabe destacar que el acero sin níquel presentó el máximo valor de carga eléctrica circulada en la zona calibrada, aunque esto pudo deberse a que fue la muestra cuyo ensayo de SSRT tuvo la mayor duración previo a la falla (65 horas) (Figura 5.9). Por el contrario, todos los aceros con níquel presentaron trincheras superficiales cuya profundidad y ancho disminuyeron con el contenido de dicho aleante.

Por un lado, cabe señalar que no se encontraron morfologías correspondientes con fisuras agudas o ramificadas a los potenciales anódicos ensayados. Esto también se verificó mediante el análisis del factor de forma obtenido para potenciales anódicos, para el que se alcanzó un límite superior a partir de un contenido de níquel mayor a 1% Ni. Las trincheras formadas bajo potenciales anódicos presentaron profundidades mayores a 100 μm en todos los casos cuyo ancho alcanzó valores cercanos a la mitad de los medidos para la profundidad. Adicionalmente se observa a partir de la Figura 5.32 que todos los aceros con Ni se encontraron saturados de trincheras superficiales en su zona calibrada. Por otro lado, no se encontró una correlación entre la extensión del ataque por trincheras superficiales y la carga eléctrica circulada. Por ejemplo, para el acero 5% Ni se esperarían menores valores de carga circulada en función de que presentó la misma densidad de trincheras (por mm evaluado) que el acero con 1% Ni y que su profundidad y ancho promedio fueron del 60% y 81% respecto de esta muestra, correspondiente. A pesar de haber obtenido un buen ajuste entre la pérdida de espesor por corrosión calculado con la Ecuación 5.7 y la medida en la cabeza de la probeta, que no sufrió deformación plástica, entre la zona expuesta a la solución y la recubierta con la pintura epoxi, este tema corresponde a un punto sin resolver en esta tesis debido a que la carga eléctrica circulada en la probeta con 5% Ni fue de 708 C para un tiempo de falla de 42,6 horas, mientras que en la de 1% Ni, se obtuvo un valor de 461 C luego de 34 horas hasta la falla. Al considerar el mismo tiempo de falla para ambas muestras (34 horas), esta diferencia en la carga circulada persistió obteniéndose 586 C para el acero con 5% Ni y 438 C para el que tenía 1% Ni.

La presencia de trincheras superficiales podría vincularse a la forma de la curva de densidad de corriente medida durante los ensayos de SSRT a partir del cambio de la pendiente de la misma, pero no se encontró una correlación entre el inicio de ataque y dicho cambio de pendiente, como así tampoco con la morfología de las trincheras y la carga eléctrica circulada por la probeta a potenciales anódicos. Por un lado, se observó que la densidad de corriente medida para el acero sin níquel aumentó con el nivel de tensiones alcanzado

durante el ensayo sostenidamente sin presentar cambios abruptos desde valores entre 1,5 mA/cm² y 2,0 mA/cm². Por otro lado, las muestras con níquel presentaron un aumento de la pendiente de dicha curva a partir de tensiones de alrededor de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ de la tensión de fluencia seguido por un crecimiento lineal y sostenido de dicho parámetro de hasta 1,0 y 2,0 mA/cm², que manifestó la ocurrencia de un proceso de disolución anódica adicional al de corrosión generalizada. Una excepción a este comportamiento fue la muestra con 5%Ni, que previo a alcanzar la fluencia mostró un leve cambio de pendiente que se atenuó durante el régimen plástico del ensayo sin evidenciar cambios significativos en la densidad de corriente medida.

5.5.3.1. Mecanismos propuestos

Una explicación posible al aumento de pendiente de la curva de la densidad de corriente en los aceros que evidenciaron trincheras superficiales podría racionalizarse a partir del mecanismo de disolución anódica por escalones de deslizamiento, como se mencionó en el apartado i de la sección 5.5.2.3. Este mecanismo contempla que la ruptura de la capa protectora se produce por el arribo de un escalón de metal desnudo como resultado del deslizamiento durante la deformación plástica que a su vez da lugar a un transitorio de disolución del metal.⁴⁰ La duración de dicho transitorio se encuentra relacionada con la nucleación y capacidad de propagación de una fisura de corrosión bajo tensión, o trinchera superficial en este caso (Figura 5.38). Por un lado, si el transitorio de disolución es pequeño porque la capa protectora puede volver a formarse con facilidad, la propagación de fisuras o crecimiento de trincheras se ve impedida. Por el otro lado, cuando la capa protectora demora en formarse da lugar a transitorios más largos que permiten el crecimiento de las indicaciones, favoreciendo que la punta de los defectos adquiera una forma redondeada, o que promueven la corrosión uniforme en toda la superficie. En este caso, una velocidad de repasivación muy lenta podría dar lugar a la disolución generalizada de la superficie, mientras que velocidades intermedias se asociarían con la formación de fisuras de acuerdo al “criterio de disolución lateral restringida” propuesto por Staehle y Latanision.⁴⁰ Sin embargo, el avance de la trinchera dependerá del proceso que la gobierne y de la duración de los transitorios.⁴⁰ Es decir, si el transitorio está controlado por un proceso de disolución anódica, será más favorable el crecimiento de una picadura que transforme a una trinchera o a una fisura. La transición de picado a trinchera o fisuración, podría ocurrir cuando el avance por disolución anódica ocurre a lo largo de distancias muy cortas hasta que ocurre un evento de

agrietamiento de la capa protectora que posibilita la propagación de la misma.

Por lo tanto, el aumento de densidad de corriente observado a partir de la tensión de fluencia, podría asociarse a un aumento en la disolución anódica correspondiente a las trincheras superficiales asistida por la deformación plástica. Algunos autores verificaron un leve aumento de la penetración de las trincheras superficiales con el nivel de deformación plástica cuando se aumentaba la carga desde 90% a 120% respecto de la tensión de fluencia en ensayos de flexión en cuatro puntos.¹⁸

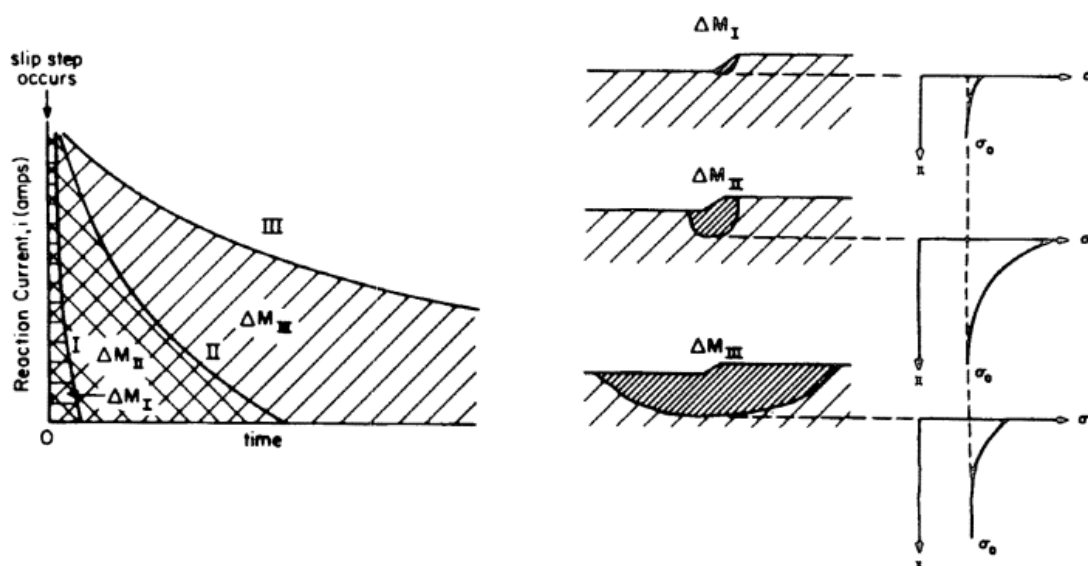


Figura 5.38. Esquematización de la evolución temporal de la corriente durante mecanismo de disolución anódica por escalón de deslizamiento a una velocidad de repasivación **i)** alta, **ii)** intermedia y **iii)** baja.⁴⁰

Sin embargo, en las Figuras 5.25 se observa que la presencia de trincheras superficiales en la cabeza de la probeta la cual estuvo sometida a tensiones por debajo de la de fluencia durante todo el ensayo de SSRT. Por lo tanto, en el sistema estudiado se verifica la nucleación de trincheras a tensiones correspondientes al régimen elástico, las cuales podrían ser lo suficientemente altas para agrietar la capa de sulfuros y de esa forma, dejar expuesta superficie de metal desnudo a nivel localizado sin que se requiera la formación de un escalón por deslizamiento. En este caso, por ejemplo, podrían nuclearse picaduras que transformen a trincheras debido a la

concentración de tensiones en el fondo de las mismas de acuerdo a lo descrito en 5.5.2.1.

A continuación se hará una breve descripción de todos los efectos observados y una posible explicación en función del mecanismo propuesto.

5.5.3.2. Efecto del níquel

Los resultados obtenidos a potenciales anódicos y a OCP demuestran que la adición de níquel a los aceros de baja aleación, inclusive en un contenido inferior a 1% Ni de acuerdo al límite establecido por la norma ISO 15156, promueve la formación de trincheras por disolución anódica asistida por deformación plástica. Considerando que la microestructura y que las propiedades mecánicas de los aceros ensayados fueron similares independientemente del contenido de níquel, el llamado “efecto del níquel” puede asociarse por un lado al tipo de capa protectora y su cinética de formación sobre la superficie metálica en medios que contienen H_2S , y por el otro lado, al efecto que puede producir dicho aleante en los mecanismos de deformación plástica.

Otros autores también reportan trincheras y/o fisuras secundarias en aceros al carbono y de baja aleación sin níquel luego de analizar la resistencia al SSC mediante ensayos como los indicados en la Tabla 5.1 en medios agrios.^{5,6,12,18} Debe tenerse en cuenta que la comparación de resultados que se indica a continuación debe considerar que la severidad del medio también puede afectar la resistencia observada al SSC, como así también la formación de trincheras. Por ejemplo, Yoshino no verifica la presencia de trincheras en los aceros con o sin níquel en soluciones con 5% NaCl sin acidificar a un pH cercano a 5.⁶ Sin embargo, para niveles de pH mayor a 5, tanto Snape como Treseder verifican una disminución de la susceptibilidad al SSC de los aceros con y sin níquel.^{45,46} En función de estos hallazgos, y en particular para la misma severidad del medio utilizada, se podría sugerir que la ausencia de trincheras en el acero sin níquel analizado en este trabajo se debió a las características de la capa de sulfuros descrita en el Capítulo 3, la cual no sólo se formó más lentamente que para los aceros con níquel sino que también presentó menor adhesión, por lo que no es esperable que posea un carácter protector de la superficie metálica.

La baja protectividad de la capa del acero sin níquel se evidenció a partir de que el mismo presentó la máxima carga eléctrica circulada y un patrón de corrosión generalizada tanto a OCP como a potenciales anódicos promovido

posiblemente por la baja velocidad de repasivación de dicha capa. En el Capítulo 3 se observó que el incremento de níquel en los aceros dio lugar a una reducción de la cinética de las reacciones anódicas y a un aumento en la de las catódicas, y que para cupones libres de tensiones expuestos a la solución de ensayo durante 72 horas, los aceros con níquel presentaron picaduras en la superficie mientras que el acero al carbono se corroyó uniformemente. Yoshino sugiere que este comportamiento se encuentra relacionado a que la presencia de níquel favorece la formación de una capa de sulfuros más protectora capaz de promover la corrosión localizada.⁶ Este comportamiento puede evidenciarse en la curva de polarización potencioestática a +50 mV_{ECS} vs. OCP del acero con 5% Ni (Figura 5.9) cuya densidad de corriente descendió levemente durante las primeras 5 a 10 horas del ensayo y hacia el final del mismo. Esto podría asociarse a que el níquel promueve la formación de una capa protectora que aún a potenciales más nobles que el OCP actuó como una “barrera” frente a los procesos de disolución anódica que puede reformarse más rápidamente en caso de ruptura. Por el contrario, el acero sin níquel presentó una densidad de corriente que creció monótonamente hasta 2 mA/cm² durante las primeras horas del ensayo de SSRT, lo que podría asociarse a un proceso de disolución anódica generalizada que ocurre a una mayor velocidad que la observada para los otros aceros, correspondiente al modo III de la Figura 5.38. Adicionalmente, la menor pérdida de ductilidad sufrida por el acero sin níquel a OCP y a potenciales anódicos puede racionalizarse en función de la ausencia de trincheras que pudieron causar concentración de tensiones y conllevar a una falla prematura como en el caso de los aceros con níquel.

Cabe destacar que la ausencia de trincheras superficiales en el acero sin níquel pone de manifiesto que lo observado a OCP y a potenciales anódicos no corresponde a un artefacto de los ensayos relacionado a detalles sobre la preparación de la muestra sino a una respuesta del material en este medio. Si bien algunos autores reportan que la presencia de trincheras en los aceros podría relacionarse con la presencia de defectos originados luego de la preparación superficial de las probetas, en especial, marcas por deformación plástica dejadas luego de los procesos de desbaste mecánico con papel de SiC,²⁰ en los aceros evaluados en este trabajo, se utilizaron probetas pulidas mecánicamente con una rugosidad superficial media inferior a 0,25 µm y se controló que no contuvieran marcas ni entallas por el uso del papel abrasivo utilizado.²⁵ El efecto de la preparación superficial de las probetas en la resistencia al SSC de un acero C110 (1Cr-0,8Mo) fue evaluada por Smanio bajo carga constante a 90%YS a OCP en una solución tampón con 50 mg/l NaCl y 4 mg/l NaAc (acetato de sodio) burbujeada con H₂S a 1 bar (pH 3,5).²⁰ Entre una muestra pulida electroquímicamente y una desbastada

mecánicamente con una rugosidad final de $0,81\ \mu\text{m}$, la autora observó que la primera no presentaba fisuras a lo largo de todo el ensayo (exposición durante 800 horas) mientras que la segunda presentó indicios de fallas a partir de los dos días y medio de exposición a la solución.²⁰ El análisis de la sección calibrada realizado por Smanio evidencia la presencia de fisuras secundarias y bajo MEB se aprecia una superficie de fractura con microhoyuelos en su centro y zonas planas con fractura transgranular con forma semielíptica originada en los bordes de las probetas, como las observadas en las superficies de fractura de esta tesis que contenían trincheras superficiales. Aunque Smanio observó una fuerte dependencia de la deformación en frío debido al tipo de preparación superficial en la susceptibilidad al SSC, debe tenerse en cuenta que durante los procesos de pulido electroquímico se podría favorecer el ingreso de hidrógeno al metal que suele requerir un desgasado previo a realizar los ensayos. Si bien una superficie irregular de las muestras puede asociarse a la formación de trincheras, en esta tesis fue posible desestimar un efecto adicional debido a la adecuada preparación superficial de las probetas de SSRT, controlada y reproducible para todos los contenidos de níquel.

El efecto del níquel como iniciador de la corrosión bajo tensiones (SCC) también fue observado por Staehle y Latanision al añadir pequeñas cantidades de Ni a un acero con cromo y lo denominaron como “enriquecimiento de níquel”.⁴⁰ Por un lado, estos autores sostienen que para bajos contenidos, el níquel promueve la iniciación de la fisuración por corrosión bajo tensión de los aceros pero a altos contenidos, no sólo la tasa de disolución anódica es más moderada, sino que también la cinética de repasivación es más alta por lo que se logra inhibir la fisuración al alcanzar un régimen de corrosión uniforme en el acero (modo I de la Figura 5.38). No obstante, la iniciación y propagación de SCC también depende de la naturaleza del proceso de formación de la capa protectora, su integridad y la duración del transitorio de disolución en función de la composición del acero.⁴⁰ Por ejemplo, el efecto del cromo en los aceros estudiados por estos investigadores sobre la pasividad a nivel general de los aceros y la cinética de repasivación es lo que permite reducir la susceptibilidad a la SCC mediante su adición como aleante, mientras que el níquel actúa como un estabilizante de la capa protectora en medios con cloruros.⁴⁰

Por último, el efecto del níquel en los mecanismos de deformación plástica por deslizamiento y/o por maclado sólo fue explorado mediante EBSD en el Capítulo 4 aunque los resultados no fueron concluyentes. Sin embargo, algunos autores reportan que el níquel favorece la deformación plástica debido a que promueve el deslizamiento cruzado en los aceros con estructura

cristalina ferrítica y alteran la morfología de los arreglos de dislocaciones respecto de un acero sin níquel.³⁶

5.5.3.3. Efecto del potencial

Los ensayos realizados en los aceros con níquel permitieron confirmar que la naturaleza de la formación y crecimiento de trincheras superficiales fue anódica, debido a que sólo se observaron estos defectos a potenciales de circuito abierto y a potenciales anódicos respecto de este, Figuras 5.17 y 5.18. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, la polarización a potenciales catódicos respecto del OCP suprimió la formación de trincheras, mientras que la polarización anódica intensificó la formación y crecimiento de trincheras como se observa en las secciones transversales de las probetas de las Figuras 5.17 y 5.18. Estos hallazgos se encuentran en línea con los reportados por otros autores.^{3,6,10} Adicionalmente, para un mismo contenido de níquel se encontró que tanto la pérdida de ductilidad obtenida a OCP y a potenciales catódicos como RRA fue cercana al 80% respecto al medio de control (Figura 5.31). Excepto para el acero con 3% Ni, la máxima pérdida de ductilidad medida como RRA, se obtuvo bajo polarización catódica. La norma NACE TM 0198 de SSRT establece que una pérdida de ductilidad mayor al 20% respecto del medio de control debe ser considerada “sustancial”.²⁵ Por lo tanto, frente a esta denominación, a potenciales anódicos la pérdida de ductilidad medida como RRA fue cercana al 60% para los aceros sin níquel y con 5% Ni, y de más del 80% para el resto de las composiciones, ubicándose en la categoría de sustancial de acuerdo a la norma NACE TM 0198.

En particular, Mendibide *et al.* reportan que bajo potenciales anódicos, el acero C-110 templado y revenido, ensayado bajo carga constante a 90% YS (YS = 760 MPa), en una solución NACE A saturada con H₂S a +40 mV vs. OCP presentó densidades de corriente que tendieron progresivamente a niveles despreciables a lo largo de las 720 horas de ensayo desde valores iniciales cercanos a 1 mA/cm².¹⁰ Los autores sugieren que dicha disminución se debe a la formación de un sulfuro de hierro pseudopasivante en la superficie del acero C-110.¹⁰ A diferencia de lo obtenido en esta tesis en soluciones simuladas con tiosulfato, la profundidad de las trincheras obtenidas por estos autores disminuyó respecto de las encontradas a OCP en medios agrios con H₂S. Sin embargo, a nivel morfológico se verificó consistencia con lo obtenido en este Capítulo, debido a que a potenciales anódicos las trincheras reportadas por esos autores tenían una relación de

aspecto d/a entre 1 y 2 y no evidenciaron fisuras nucleadas en el fondo de las mismas.¹⁰

Por el contrario, para aceros con níquel hasta 5% Ni ensayados a SSRT bajo polarizaciones galvanostáticas a $+1,8 \text{ mA/cm}^2$ en soluciones con cloruros saturadas con H_2S , otros autores sí reportan la presencia de fisuras en el fondo de las trincheras superficiales (Figura 5.1 n).⁶ Sin embargo, para esas condiciones los autores obtuvieron los mayores valores de ER ($\sim 31\%$) en comparación a los ensayos bajo polarización catódica ($\sim 9\%$) y a OCP ($\sim 18\%$).⁶ Una posible explicación de la nucleación y propagación de fisuras a potenciales anódicos podría deberse a que los efectos de la deformación plástica sumados al de concentración de tensiones en el fondo de las trincheras se ven más acentuados en un ensayo de SSRT que en uno de carga constante como el realizado por Mendibide¹⁰, dado que en el primero se alcanzan niveles de tensiones más altos que podrían haber favorecido el proceso de formación y crecimiento de trincheras seguido por la fisuración asistida por hidrógeno aún a potenciales anódicos. Adicionalmente, de acuerdo a lo observado por Mendibide se debe tener en cuenta que en medios con H_2S , la naturaleza del transitorio de disolución anódica y tanto la cinética de la formación de la capa como su estructura pueden variar respecto de las soluciones simuladas con tiosulfato.

5.5.3.4. Efecto del nivel de tensiones

En los aceros con níquel, la formación de trincheras superficiales dependió del nivel de tensiones al cual se encontró sometido el material. En la Figura 5.25 se observa que para potenciales anódicos, en la zona alemana a la transición de la zona calibrada a la cabeza de las probetas, correspondiente a un anillo entre 0,9 y 1,1 mm de altura, no se observaron indicaciones secundarias. Mientras que tanto en la zona calibrada como en la región no recubierta de la cabeza de la probeta si se verificó saturación de trincheras superficiales y formación de trincheras incipientes, respectivamente. El acero con 5% Ni fue una excepción a estas observaciones, debido a que únicamente presentó trincheras superficiales en la zona calibrada de las probetas ensayadas. Por otro lado, el acero sin níquel no presentó trincheras en la zona calibrada como así tampoco en la región no recubierta de la cabeza de la probeta.

Cabe destacar que la relación de diámetros entre la cabeza y la zona calibrada fue de 1,66 (Figura 5.4), por lo que en la zona de mayor diámetro es de esperar menores valores de tensiones que en la zona de diámetro más

fino. Considerando la fuerza aplicada y la sección de cada zona se obtuvieron las tensiones correspondientes y en todos los casos, se observó que la cabeza de la probeta experimentó valores inferiores a 40% de la tensión de fluencia durante todo el ensayo de SSRT. Es decir que las trincheras debieron de nuclear durante el régimen de tracción a tensiones elásticas. Si bien esto se encuentra en contraposición con el modelo de disolución anódica asistido por deformación plástica, podría ocurrir que las tensiones experimentadas por la cabeza de la probeta sean suficientes para agrietar la capa de sulfuros y permitir el transitorio de disolución local por ejemplo, mediante la formación de picaduras en cuyo fondo pueden intensificarse las tensiones localmente hasta alcanzar el triple de la tensión nominal³⁸ (Figura 5.35). Inclusive a bajas tensiones, la reconstitución de capa podría verse favorecida frente a tensiones mayores que rápidamente afectarían su integridad.

Mediante análisis por elementos finitos en los que se simuló el estado de tensiones del material correspondiente al alcanzar la fluencia se verificó que en la zona del anillo próximo a la transición de la probeta, las tensiones fueron prácticamente despreciables (0 MPa de acuerdo al análisis de tensiones normales y < 100 MPa considerando la tensión equivalente de Von Mises). Esto se encuentra en línea con lo reportado en los ensayos realizados en el Capítulo 3, para los que no se encontraron trincheras ni fisuras en las probetas a OCP en ausencia de cargas. El análisis de tensiones por elementos finitos indicó que en la zona de la cabeza de la probeta se alcanzaron tensiones cercanas a 250 MPa durante la fluencia lo cual fue consistente con lo calculado a partir de la sección resistente de las probetas en dicha zona. Adicionalmente, del análisis de elementos finitos se obtuvo que la transición de diámetros de las probetas actuó como un concentrador de tensiones, pero en la práctica todas las probetas se fracturaron en la zona media de la zona calibrada.

Los resultados anteriores indican que existió una tensión umbral para la formación de trincheras, que en todos los casos fue menor a la de fluencia. Asimismo, se pudo establecer una relación entre el contenido de níquel en los aceros y la tensión umbral para la formación de trincheras, σ_{trench} , como se observa en la Figura 5.39. Para esto se superpusieron las macrografías de la Figura 5.25 con el análisis de tensiones en la superficie de la probeta, se midió la altura del anillo sin trincheras y luego se verificó a qué valor de tensión correspondía. Cabe destacar que para el acero con 3%Ni se consideró una tensión de fluencia de 630 MPa para obtener la proporción respecto de la misma indicada en el gráfico, mientras que para los de 0,5 y 1%Ni se consideró 612 MPa. En el caso del acero con 5% Ni sólo fue posible indicar que la tensión umbral fue superior a 250 MPa debido a que en la zona de la cabeza de la probeta no se encontraron indicaciones.

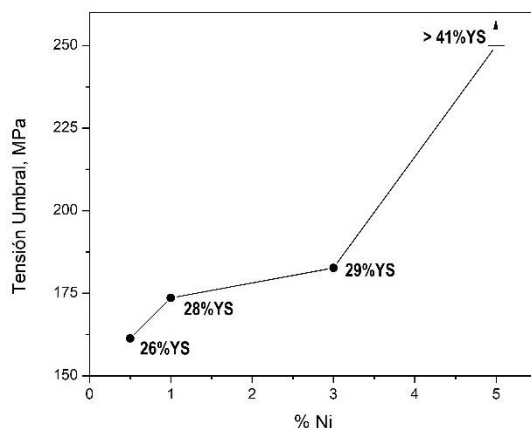


Figura 5.39. Tensión umbral para la formación de trincheras, σ_{trench} , en función del contenido de Ni, la línea corresponde a una ayuda visual.

Los valores de tensión umbral para la formación de trincheras, σ_{trench} , fueron menores que los de la tensión correspondiente al cambio de pendiente de la curva de densidad de corriente potencioestática. Mientras que para 0,5, 1 y 3% Ni los valores de σ_{trench} se encontraron entre 150 y 190 MPa, los correspondientes al cambio de pendiente fueron de 451, 360 y 501 MPa para cada uno de esos aceros, respectivamente. Esta diferencia podría representar el crecimiento de las trincheras y su coalescencia, como se observa en la tercera columna de la Figura 5.18.

Debido a que los ensayos de esta tesis que permitieron evaluar la formación de trincheras en función del nivel de tensiones se realizaron únicamente para potenciales anódicos, no se pudo realizar una comparación consistente con resultados de la literatura debido a que no sólo no hay valores de tensiones umbrales abundantes, sino que la mayoría de los ensayos fueron realizados a OCP. Adicionalmente, como se mencionó al comienzo de este capítulo, las trincheras superficiales reciben diferentes denominaciones y muchas veces la información reportada es insuficiente. Payer y colaboradores encuentran un efecto similar al de la tensión umbral para la formación de trincheras para aceros templados y revenidos AISI 4130 (YS = 649 MPa) y AISI 4330 (YS = 752/718 MPa) luego de ensayos de tracción bajo carga constante a tensiones desde 50% a 85% respecto de la YS expuestos a una solución NACE A saturada con H_2S a OCP.¹¹ Este autor reporta que hasta una tensión umbral de 66%YS, el acero AISI 4130 no presentó trincheras mientras que para ese nivel de tensiones respecto de su tensión de fluencia, el acero AISI 4330 contenía fisuras nucleadas en las trincheras.¹¹ La tensión σ_{trench} para el acero AISI 4330 se encontró entre un nivel de tensiones de 51%YS, para el que los autores no observaron trincheras, y 56%YS, valor a partir del cual se apreciaron las mismas.¹¹ Las diferencias observadas en σ_{trench} entre los valores obtenidos por Payer y los

de este trabajo radican en el potencial utilizado y la severidad del medio de los ensayos, como así también en la composición química de los aceros utilizados por ese autor (contenidos de C, Cr, Ni y Mo).

5.5.4. Ensayos de SSRT a potenciales catódicos

A pesar de no presentar trincheras superficiales debido a la supresión de los procesos de disolución anódica, bajo esta condición e independientemente de la presencia de níquel en los aceros, se obtuvo el mayor grado de fragilización (RRA) en comparación con el resto de las condiciones electroquímicas utilizadas. A potenciales catódicos la muestra sin níquel presentó una RRA respecto al aire de 16,9% en el medio con tiosulfato. Un valor de RRA similar se obtuvo para la muestra con 3% Ni. El acero con mayor nivel de níquel, como así también los que contenían 0,5 y 1% presentaron una RRA entre 10% y 12% respecto del material homólogo ensayado en aire. En ningún caso se observó una disminución en el valor de tensión de fluencia, inclusive las curvas tensión-deformación respecto de las obtenidas en aire presentan un leve corrimiento hacia mayores niveles de tensiones lo que puede deberse a un aumento del endurecimiento por solución sólida como resultado del anclaje de las dislocaciones asistido por la interacción del hidrógeno con el carbono en el núcleo de las mismas según Hirth.⁴⁷ Si bien esto no se comprobó mediante otros ensayos, este comportamiento sólo se observó a potenciales catódicos y también fue reportado por otros autores en aceros ferrítico-perlíticos con la misma composición que los usados en este trabajo luego de ensayos de SSRT en agua de mar artificial a $-1,05 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ y $-2,00 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$.⁴⁸

Una vez alcanzada la fluencia, al cabo de 24 horas de comenzado el ensayo de SSRT, las muestras fallaron a tensiones menores pero cercanas a la de tracción (σ_{UTS}) medida en el medio de control. El acero con 5% Ni fue el único que falló al menor tiempo luego de alcanzar la tensión de fluencia, aunque presentó valores de pérdida de ductilidad similar a los aceros con 0,5 y 1% Ni. Por lo tanto, a potenciales catódicos se observa que incorporar tan solo 0,5% Ni a estos aceros, si bien corresponde a un contenido de níquel permitido por la norma ISO 15156-2, podría resultar perjudicial en medios que contienen H_2S . Excepto para el acero que contenía 3% Ni, se observó que el resto de las aleaciones evaluadas a potenciales catódicos presentaron una pérdida de ductilidad entre el 38% y el 33% respecto del acero sin níquel ensayado bajo esa condición electroquímica. Cabe destacar que si bien el acero sin níquel sufrió una pérdida de ductilidad sustancial a potenciales

catódicos en el medio con tiosulfato, no es posible asegurar que una adición de níquel aún por debajo de lo establecido por la norma ISO 15156 asegure un desempeño superior frente al SSC.

En particular la muestra con 3% Ni presentó el mejor comportamiento bajo polarización a -200 mV vs. OCP respecto de los aceros con níquel debido a que su RRA fue comparable con la del acero sin níquel. Esto pudo deberse a que la densidad de corriente catódica, en valor absoluto, medida durante la etapa inicial de carga de hidrógeno de esta muestra fue muy pequeña, entre 1,4 mA/cm² y 0,075 mA/cm², en comparación con la medida para los aceros con menor contenido de níquel, los que presentaron densidades de corriente entre 1,2 mA/cm² y 0,5 mA/cm² durante la etapa de precarga (Figura 5.11). Esto podría indicar que las condiciones del medio para el acero con 3%Ni fueron menos severas que para el resto de los aceros con níquel. Por este motivo, resulta difícil establecer un límite del %Ni a partir del cual, si lo hubiere, podría aumentar la susceptibilidad a la fisuración bajo tensión en medios agrios sumado a que las muestras con 0,5, 1 y 5% presentan el máximo grado de fragilización. En especial, el acero con mayor contenido de níquel presentó una densidad de corriente catódica baja en comparación con los aceros de menor %Ni, debido a que la misma se encontró entre 1 mA/cm² al comienzo de la etapa de preacondicionamiento y 0,2 mA/cm² al momento de iniciar el ensayo de SSRT. Nótese que las densidades de corriente catódica se indicaron en valor absoluto.

Independientemente del contenido de níquel, se verificó mediante la inspección de los cortes transversales de las zonas calibradas que las fisuras secundarias se encontraron cercanas a la fisura principal, es decir, en las zonas de mayor deformación plástica (y de endurecimiento localizado como producto de la mayor deformación plástica sufrida en la zona próxima a la fisura principal previo a la falla). De acuerdo a la clasificación establecida en 5.3.2 y en función de las dimensiones medidas de las indicaciones secundarias presentes en los cortes transversales de las probetas ensayadas a potenciales catódicos, estas corresponden a “microfisuras”. Las microfisuras inspeccionadas no excedieron los 30 µm de profundidad y su ancho, independientemente del contenido de níquel del acero, fue tan solo de un par de micrones. El acero con 5% Ni presentó la menor densidad de indicaciones secundarias aunque estas fueron más profundas que las del resto de los aceros evaluados, lo que a su vez dio lugar a la máxima relación de aspecto d/a para estas indicaciones. En todos los casos se observó que las microfisuras nuclearon desde la superficie de las probetas expuesta a la solución con sulfuros y propagaron hacia el interior de la misma, dando lugar a una superficie principal de fractura mixta con características intergranulares y transgranulares, seguida por una zona de desgarro dúctil

correspondiente a la desestabilización del proceso de propagación subcrítica de la fisura.

No obstante, se observó una leve predominancia de la fisuración intergranular a medida que aumentó el contenido de níquel en los aceros. Yoshino reporta un aumento del carácter intergranular de la fisuración de aceros en medios agrios con el aumento del contenido de níquel en aceros templados y revenidos de hasta 9% Ni luego de ensayos de fractotenacidad según el Método D.⁶ Este autor sugiere que si bien son los aceros con YS mayor a 900 MPa los que demuestran una fractura netamente intergranular, dicho comportamiento podría deberse a que por un lado, un elevado contenido de níquel podría dar lugar a un mayor nivel de martensita sin revenir como consecuencia de la segregación del mismo, y por otro lado, podría ocurrir la segregación de impurezas hacia el borde de grano por la fragilización del revenido (*temper embrittlement*).⁶ En el primer caso, las placas duras de martensita sin revenir podrían restringir la deformación en el interior de los granos austeníticos previos y de esta forma intensificar el endurecimiento por deformación en el borde de grano.⁶ En el segundo caso, la presencia de impurezas en los bordes de granos disminuye la energía necesaria para producir la separación a lo largo de los mismos.⁶ Sin embargo, en los aceros de este trabajo la susceptibilidad a la fragilización del revenido fue muy baja de acuerdo a los factores J (Watanabe) y X (Bruscato) de los aceros estudiados y dado que los tratamientos térmicos se diseñaron especialmente para evitar la presencia de martensita sin revenir. Otros autores sugieren que en aceros como los utilizados en esta tesis que además poseen una tensión de fluencia menor a 900 MPa, podría ser el carácter del borde de grano respecto de su comportamiento frente al atrapamiento de hidrógeno el factor responsable de que la fractura ocurra preferencialmente de un modo intergranular o transgranular.^{6,49,50}

En comparación con aceros ferrítico-perlíticos con hasta 3% Ni con una tensión de fluencia entre 250 y 350 MPa y de la misma composición base que los usados en este trabajo, Husby *et al.* encuentran que el grado de fragilización aumenta con el contenido de níquel luego de ensayos de SSRT bajo polarización potencioestática y galvanostática en salmueras sin sulfuros (3,5% NaCl) a un pH = 5,4.⁴⁸ Sin embargo, al igual que en este trabajo, no verifican una dependencia del modo de fractura frágil observado con el contenido de níquel en los aceros a pesar de que los autores también reportan la presencia de micro-hoyuelos característicos de un modo de falla dúctil y de zonas con características de clivaje transgranular.⁴⁸ Además de mayor densidad de fisuras secundarias nucleadas en la zona calibrada comparadas con las halladas en este trabajo, Husby también detecta fisuras internas en los aceros polarizados catódicamente.⁴⁸ Sin embargo, las mismas

son perpendiculares a la dirección de tracción y transgranulares, sumado a que un 70% a 80% de ellas se encuentran nucleadas en la perlita o en la interfase de esta con la ferrita proeutectoide.⁴⁸

Mediante ensayos de fractotenacidad, diferentes autores concluyeron que para un dado nivel de resistencia mecánica, el níquel no tiene un efecto perjudicial significativo en la propagación de las fisuras en medios agrios.^{6,11,13,14} Esto se verifica siempre que el tratamiento térmico de revenido se realice por debajo de la temperatura crítica Ac1 contemplando el descenso de la misma con un aumento del contenido de níquel.

5.5.4.1. Influencia del hidrógeno en la deformación plástica

La presencia de características mixtas como las observadas en las Figuras 5.12, 5.15 y 5.16 en las superficies de fractura de las muestras ensayadas a potenciales catódicos se puede explicar en función del modelo propuesto por Beachem para aceros templados y revenidos. En este modelo se propone que el hidrógeno puede asistir el movimiento y/o la generación de dislocaciones.⁵¹ Adicionalmente, en él se demuestra que el grado de plasticidad asociada a cada superficie de fractura depende del factor de intensificación de tensiones, K , y la concentración de hidrógeno en la punta de la fisura como se observa en la Figura 5.40.⁵¹

En un ensayo de tracción uniaxial de una probeta que contiene un defecto de tamaño característico d y que se encuentra sometido a una carga aplicada σ_{ap} , el factor de intensificación de tensiones máximo, en el plano donde puede propagar una fisura a partir del defecto que a su vez es perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión uniaxial, se obtiene según la Ecuación 5.9:⁵²

$$K = Y \sigma_{ap} \sqrt{\pi d} \quad \text{(Ecuación 5.9)}$$

donde Y es una constante adimensional que depende de la geometría y de la forma en que se aplica la carga sobre la probeta. En particular para un defecto semielíptico superficial que posee dos dimensiones características (Figura 5.41), donde $2c$ equivale al eje de mayor longitud y a al de menor, el factor de intensificación de tensiones para un modo de sollicitación uniaxial, K_I , puede expresarse como:⁵²

$$K_I = \lambda_s \sigma_{ap} \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} \quad \text{(Ecuación 5.10)}$$

donde λ_s representa un factor de corrección de superficie y Q es un factor de forma debido a la geometría del defecto.⁵²

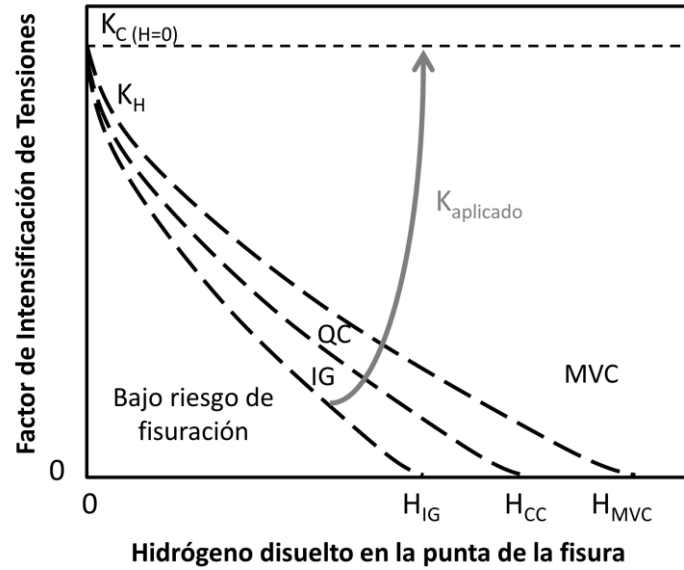


Figura 5.40. Relación entre el factor crítico de intensificación de tensiones afectado por hidrógeno (K_H) afectado por hidrógeno con la concentración de hidrógeno disuelto en la punta de la fisura, mostrando los distintos modos de fisuración asistidos por hidrógeno. La flecha gris indica el camino de $K_{aplicado}$ y concentración de hidrógeno en la punta de una fisura crecientes durante un ensayo de tracción uniaxial. Referencias: IG: intergranular, QC: cuasiclivaje y MVC: coalescencia de microhoyuelos.

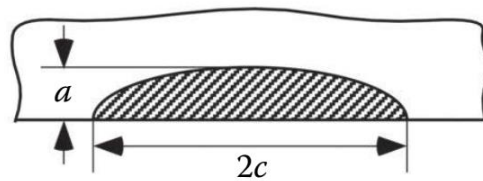


Figura 5.41. Dimensiones de un defecto semielíptico superficial.⁵²

Durante un ensayo de SSRT como los realizados en este trabajo, K_{aplicado} aumenta durante el mismo debido a que la tensión remota aumenta monótonamente hasta alcanzar un valor máximo a la resistencia de tracción, como así también puede aumentar el tamaño de un defecto preexistente. A su vez, la concentración de hidrógeno también aumenta en el frente de avance del defecto debido a que el hidrógeno difunde preferencialmente hacia esa zona debido a la mayor concentración de tensiones en la punta del defecto que generan un gradiente de tensiones respecto de la tensión remota en el material.⁵³ La curva gris de la Figura 5.40 representa esta situación. El modelo de Beachem explica que para concentraciones de hidrógeno menores a H_{IG} y a bajos niveles de tensiones aplicadas para los que K_{aplicado} es bajo, el riesgo de que ocurra fisuración es prácticamente despreciable.⁵¹ Asimismo, en ausencia de hidrógeno ($H = 0$), se esperaría que una fisura presente en el material propague inestablemente cuando el factor de intensificación de tensiones alcance el valor crítico, K_c , verificándose una superficie de fractura con características intergranulares, transgranulares y microhoyuelos, dependiendo del acero.⁵¹ En presencia de hidrógeno y a una $H > H_{IG}$ puede iniciarse una fisura de tipo intergranular (IG), que requiere menor energía para propagar en comparación con los otros modos. A medida que dicha fisura va creciendo, se verifica la transición del modo de fractura a transgranular por cuasiclivaje (CC) y finalmente a coalescencia de microhoyuelos (MVC) durante la propagación inestable de la misma.⁵¹ Esta transición de características de fractura efectivamente fue observada en las superficies de las probetas ensayadas por SSRT a potenciales catódicos.

5.5.5. Severidad del medio

Un aspecto importante observado en este trabajo es que la adición de 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$ para simular una solución NACE A con H_2S asegura una buena repetibilidad de los ensayos y posee la ventaja de que su manejo es inocuo y puede utilizarse en un laboratorio de corrosión estándar. En comparación con los resultados reportados por otros autores en la sección 5.1.1. en diversas soluciones con H_2S , se observa que el método de sustitución propuesto por Tsujikawa permite establecer un orden de mérito en aceros que contengan el mismo tipo de microestructura y propiedades mecánicas similares. En la Figura 5.42 se encuentra una comparación del medio utilizados por Yamane, Craig y el de este trabajo teniendo en cuenta la presión parcial de H_2S y el pH de la solución reportado.^{5,14} Para la determinación de la presión parcial de H_2S a nivel local en la superficie del

acero en la solución NACE A con 10^{-3} M de $S_2O_3^{2-}$ se utilizó la reportada por Kappes *et al.*⁵⁴

Cabe señalar que el medio utilizado por Yamane no contenía NaCl.¹⁴ A pesar de que la presencia de ácido acético puede aumentar la severidad del medio, representa una condición realista para la simulación de medios con H_2S que pueden contener otros ácidos como CO_2 y HCl .⁴⁶ A su vez, algunos autores sostienen que la adición de cloruros puede aumentar la susceptibilidad a la fisuración debido a la promoción de corrosión y un aumento del nivel de hidrógeno absorbido por los aceros, mientras que otros como Poulson y Parkins sugieren que dicho ion podría inhibir los procesos anódicos en aceros con níquel.^{17,44,46} Sin embargo, Craig verificó la presencia de grietas y la transición de las mismas con el contenido de níquel a fisuras en la solución 0,5% de ácido acético saturada con H_2S con y sin adiciones de NaCl.⁵ No obstante, Craig verifica que en presencia de NaCl en el medio, el ataque es más severo que el obtenido en ausencia de dicha especie.⁵

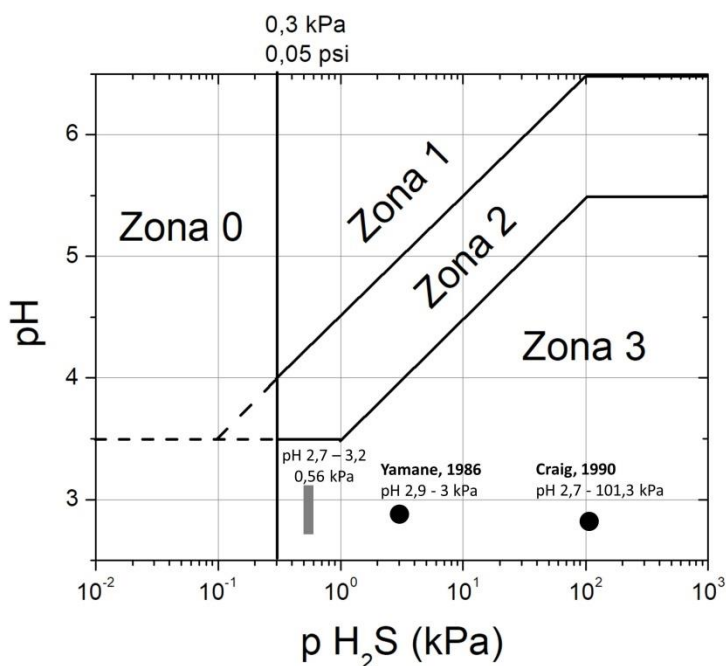


Figura 5.42. Severidad del medio utilizado por Yamane, Craig y en este trabajo en función del pH y la presión parcial de H_2S de acuerdo a la clasificación de la norma NACE MR0175/ISO 15156.^{5,14,23}

5.6. Conclusiones

Luego de ensayar aceros con níquel entre 0 y 5% mediante tracción a velocidad de deformación lenta a OCP, bajo polarización anódica y catódica, utilizando una solución NACE A en la que el burbujeo de H_2S se sustituyó por adiciones de 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ para la que se asumió una presión parcial de H_2S de 0,56 kPa, es posible concluir que:

1. A OCP se encontró que el principal efecto de la presencia y el contenido de níquel en aceros templados y revenidos hasta una resistencia de 620 MPa fue el de variar el tipo de morfología de las trincheras secundarias observadas en la sección calibrada, como así también las superficies de fractura. El acero sin níquel únicamente presentó una morfología de ataque correspondiente a corrosión generalizada mientras que a medida que el contenido de dicho elemento aumentó en los aceros, se verificó la transición de trincheras superficiales de puntas redondeadas a fisuras agudas y ramificadas.
2. Se propone un mecanismo de fisuración en el que la iniciación se debe a un fenómeno de corrosión preferencial por disolución anódica (APC) asistido por deformación plástica y la propagación ocurre por fragilización por hidrógeno. En este trabajo se sugiere que el avance de la fisura se encuentra controlado por la velocidad de formación de la capa de sulfuros de hierro y de níquel en presencia de deformación elástica y plástica. La presencia de estas capas de sulfuros pueden conllevar a diferencias de potencial entre las paredes que se encuentran protegidas por dichas capas y la punta activa de la trinchera en la que puede ocurrir evolución de hidrógeno por caída óhmica.
3. A potenciales anódicos (50 mV_{ECS} vs. OCP) se verificó la ausencia de picaduras o trincheras en el acero sin níquel y se observaron trincheras de puntas redondeadas y triangulares, que en ningún caso presentaron fisuras nucleadas allí, y cuyo ancho y profundidad disminuyó con el contenido de níquel.
4. Los ensayos realizados a potenciales anódicos permitieron verificar la naturaleza anódica de la formación de trincheras superficiales y su dependencia con el nivel de tensiones aplicadas, a partir de la tensión umbral para su formación σ_{trench} .
5. A OCP y a potenciales anódicos el efecto del níquel en la formación de trincheras no se pudo apreciar con claridad a partir de la pérdida de ductilidad. Sin embargo, la medición de la evolución temporal del potencial a OCP y de densidad de corriente a potenciales anódicos,

permitieron inferir indirectamente la ocurrencia de la formación y crecimiento de trincheras. A su vez, la utilización del factor de forma resultó un buen indicador del proceso de fisuración de los aceros.

6. Mediante los ensayos de SSRT bajo polarización catódica a $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ vs. OCP se suprimieron los fenómenos anódicos causantes de las trincheras superficiales. Estos ensayos dieron lugar a un nivel de fragilización comparable entre los aceros independiente del contenido de níquel, inclusive cuando el contenido de níquel se encontró por debajo del límite del 1% Ni establecido por la norma ISO 15156-2. En todos los casos, mediante el análisis metalográfico de la zona calibrada se determinó la presencia de microfisuras cercanas a la fisura principal. La inspección de las superficies de fractura mostró una dependencia del modo de fractura con el nivel del factor de intensificación de tensiones y la concentración de hidrógeno en la punta de la fisura.
7. La utilización de tiosulfato de sodio como reemplazo del burbujeo de H_2S según Tsujikawa y posteriormente revisado por Kappes, resultó un método confiable y seguro. Además se obtuvo una buena correlación de los resultados con los reportados por otros autores en soluciones saturadas con H_2S .

5.7. Referencias

1. Vollmer, L. W. Hydrogen Sulphide Stress Corrosion Cracking of Steel. *Corrosion* 8, 326–332 (1952).
2. Kappes, M., Iannuzzi, M., Rebak, R. B. & Carranza, R. M. Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels. *Corros. Rev.* 32, 101–128 (2014).
3. Dunlop, A. K. Stress Corrosion Cracking of Low Strength, Low Alloy Nickel Steels in Sulfide Environments. *Corrosion* 34, 88–96 (1978).
4. Wilde, B. E. & Doyle, M. J. Comparison Between Threshold Stress and "Crack Initiation" Stress Intensity for Sulfide Stress Corrosion Cracking. *Corrosion* 35, 273–278 (1979).
5. Craig, B. D., Brownlee, J. K. & Bruno, T. V. The Role of Nickel in the Sulfide Stress Cracking of Low-Alloy Steels. *Corrosion* 46, 142–146 (1990).
6. Yoshino, Y. & Minozaki, Y. Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Nickel Steels. *Corrosion* 42, 222–233 (1986).
7. Erlings, J. G., de Groot, H. W. & Nauta, J. The Effect of Slow Plastic and Elastic Straining on Sulphide Stress Cracking and Hydrogen Embrittlement of 3.5%Ni Steel and API 5L X60 Pipeline Steel. *Corros. Sci.* 27, 1153–1167 (1987).
8. Kaneko, T. & Ikeda, A. Influence of Small Amounts of Nickel Addition on Sulfide Stress Cracking Susceptibility in Low Alloy Steel. *Trans. ISIJ* 28, 575–577 (1988).
9. Pargeter, R. J. The effect of low H₂S concentrations on welded steels. in *NACE - International Corrosion Conference Series* (2000).
10. Mendibide, C. & Duret-Thual, C. Formation of Microgrooving on C110 Casing Steel After Sulfide Stress Cracking Test. *Corrosion* 77, 433–444 (2021).
11. Payer, J. H., Pednekar, S. P. & Boyd, W. K. Sulfide Stress Cracking Susceptibility of Nickel Containing Steels. *Metall. Trans. A* 17, 1601–1610 (1986).
12. Colwell, J. A., Payer, J. H. & Boyd, W. K. Performance of Steels in High Pressure Environments Containing Low H₂S Concentrations. in *Corrosion* 1986 168/14 (1986).
13. Asahi, H. & Ueno, M. Effects of Ni Addition on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Tempered Martensite Steels. *ISIJ Int.* 34, 290–294 (1994).
14. Yamane, Y. et al. Effect of Ni on Sulfide Stress Corrosion Cracking in

- Low Alloy Steels. in Corrosion 1–12 (1986).
15. Anderson, T. et al. Micrographic Acceptance Criteria for SSC Testing. in Corrosion 2020 NACE-2020-14845 (2020).
 16. Chalfoun, D. R. et al. Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels for Oil and Gas Production: Revisiting the Effect of Ni as an Alloying Element. in Corrosion 2021, Virtual NACE-2021-16549 (2021).
 17. Fraser, J. P. & Treseder, R. S. Cracking of High Strength Steels In Hydrogen Sulfide Solutions. Corrosion 8, 342–350 (1952).
 18. Samusawa, I., Izumi, D. & Shimamura, J. Influence of external tensile stress on corrosion and trench formation of low alloy steel in a low H₂S content sour corrosion environment. Mater. Corros. 1–9 (2021). doi:10.1002/maco.202012174
 19. Chalfoun, D. R., Perez, T. E., Iannuzzi, M. & Kappes, M. A. From pits to cracks: A review of 45-years of published research on surface trenches in low alloy steels exposed to H₂S-containing environments. in AMPP Conference & Expo C2022-17957 (2022).
 20. Smanio, V. et al. Contribution of acoustic emission to the understanding of sulfide stress cracking of low alloy steels. Corros. Sci. 53, 3942–3949 (2011).
 21. Schuetz, A. E. & Robertson, W. D. Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel. (1957).
 22. NACE International. TM 01-77 (2016) Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S. (2016).
 23. ISO. ISO 15156-2: Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. 2009, (2009).
 24. NACE TM0316. NACE TM 03-16 (2016) Standard Test Method: Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications. NACE Standards 24 (2016).
 25. NACE International. NACE TM 01-98 (2016) Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service. (2016).
 26. ASTM. ASTM G 129 (2000): Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking, (2000).
 27. Kim, C. D. & Wilde, B. E. A Review of the Constant Strain Rate Corrosion Cracking Test. in Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain-Rate Technique (eds. Ugiansky, G. & Pyer, J.) 97–112 (ASTM International, 1979).

28. Parkins, R. N. Development of Strain-Rate Testing and Its Implications. in Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain-Rate Technique (eds. Ugiansky, G. & Payer, J. H.) 5–24 (ASTM International, 1979).
29. Sponseller, D. L. Interlaboratory testing of seven alloys for SSC resistance by the double cantilever beam method. *Corrosion* 48, 159–171 (1992).
30. Kappes, M. A., Frankel, G. S., Sridhar, N. & Carranza, R. M. Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines. *J. Electrochem. Soc.* 159, C195–C204 (2012).
31. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. (1975).
32. Dieter, G. E. *Mechanical Metallurgy*. (1988).
33. Galvele, J. R. & Duffó, G. S. *Degradación de Materiales - Corrosión*. (2006).
34. Parodi, S., Kappes, M., Otegui, J. L., Carranza, R. & Aguirre, A. Obtaining low alloy steels with different Ni contents and similar microstructures and mechanical properties. *Matéria* 23, (2017).
35. Craig, B. D., Brownlee, J. K. & Bruno, T. V. Sulfide stress cracking of nickel steels. *Corrosion* 48, 90–96 (1992).
36. Jolley, W. Influence of a 3.28 pct Nickel Addition on the Yield and Fracture Behavior of Alpha Iron. *Trans. Metall. Soc. AIME* 242, 306.314 (1968).
37. Shoesmith, D. W., Taylor, P., Bailey, M. G. & Owen, D. G. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. *J. Electrochem. Soc.* 127, 1007–1015 (1980).
38. Schijve, J. *Fatigue of Structures and Materials*. (Springer, 2009).
39. Parkins, R. N. Stress Corrosion Spectrum. *Br. Corros. J.* 7, 15–28 (1972).
40. Staehle, R. W. et al. Effect of Alloy composition on SCC of Fe-Cr-Ni Base alloys. *Corrosion* 26, 451–486 (1970).
41. Galvele, J. R. Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals. *J. Electrochem. Soc.* 123, 464–474 (1976).
42. Hoffmeister, H. Modeling the effects of local anodic acidification on stress corrosion cracking of nickel. *Corrosion* 67, 1–12 (2011).
43. Hehemann, R. F. Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels. *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.* 16 A, 1909–1923 (1985).
44. Poulson, B. S. & Parkins, R. N. Effect of Ni Additions Upon the Stress Corrosion of Ferritic Steels in a Chloride Environment. *Corrosion* 29,

414–422 (1973).

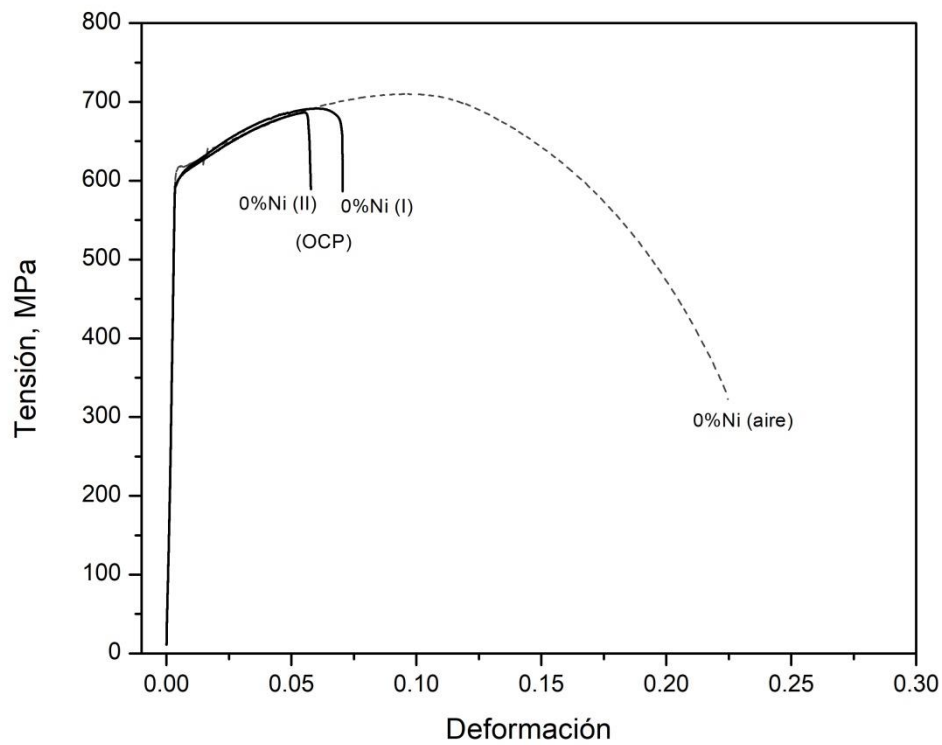
45. Snape, E. Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels. *Corrosion* 23, 154–172 (1967).
46. Treseder, R. S. & Swanson, T. M. Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels. *Corrosion* 24, 31–37 (1968).
47. Hirth, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metall. Trans. A* 11, 861–890 (1980).
48. Husby, H., Wagstaff, P., Iannuzzi, M., Johnsen, R. & Kappes, M. Effect of Nickel on the Hydrogen Stress Cracking Resistance of Ferritic/Pearlitic Low Alloy Steels. *Corrosion* 74, 801–818 (2018).
49. Liu, M. et al. Effect of quenching and tempering process on sulfide stress cracking susceptibility in API-5CT-C110 casing steel. *Mater. Sci. Eng. A* 688, 378–387 (2017).
50. Cancio, M. J., Giacomel, B., Kissner, G., Valdez, M. & Vouilloz, F. High Strength Low Alloy Steel for HPHT Wells. *Proc. Annu. Offshore Technol. Conf.* 1, 675–687 (2014).
51. Beachem, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen ‘Embrittlement’). *Metall. Trans.* 3, 437–451 (1972).
52. Anderson, T. L. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*. (CRC Press, 2017).
53. Bernstein, I. M. & Pressouyre, G. M. The Role of Traps in the Microstructural Control of Hydrogen Embrittlement of Steels. in *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* (eds. Oriani, R. A., Hirth, J. P. & Smialowski, M.) (Noyes Publication, 1985).
54. Kappes, M. et al. Hydrogen permeation and corrosion fatigue crack growth rates of X65 pipeline steel exposed to acid brines containing thiosulfate or hydrogen sulfide. *Corrosion* 68, 1015–1028 (2012).

5.8. Apéndice

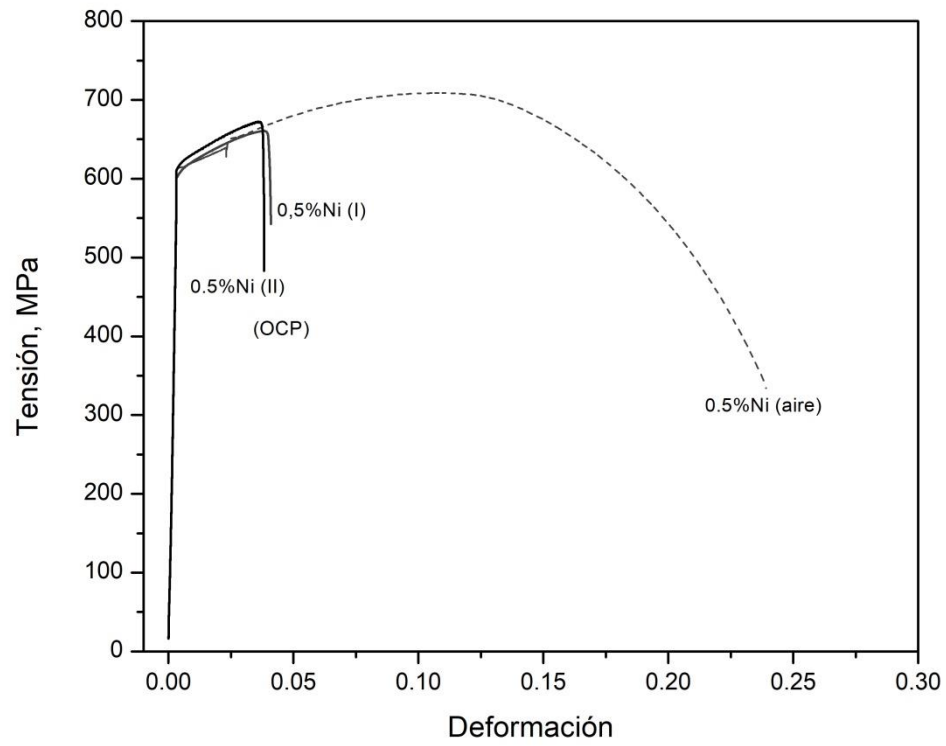
A continuación se encuentran las curvas de SSRT realizadas por duplicado para cada composición de acero para cada condición electroquímica.

5.8.1. SSRT a OCP

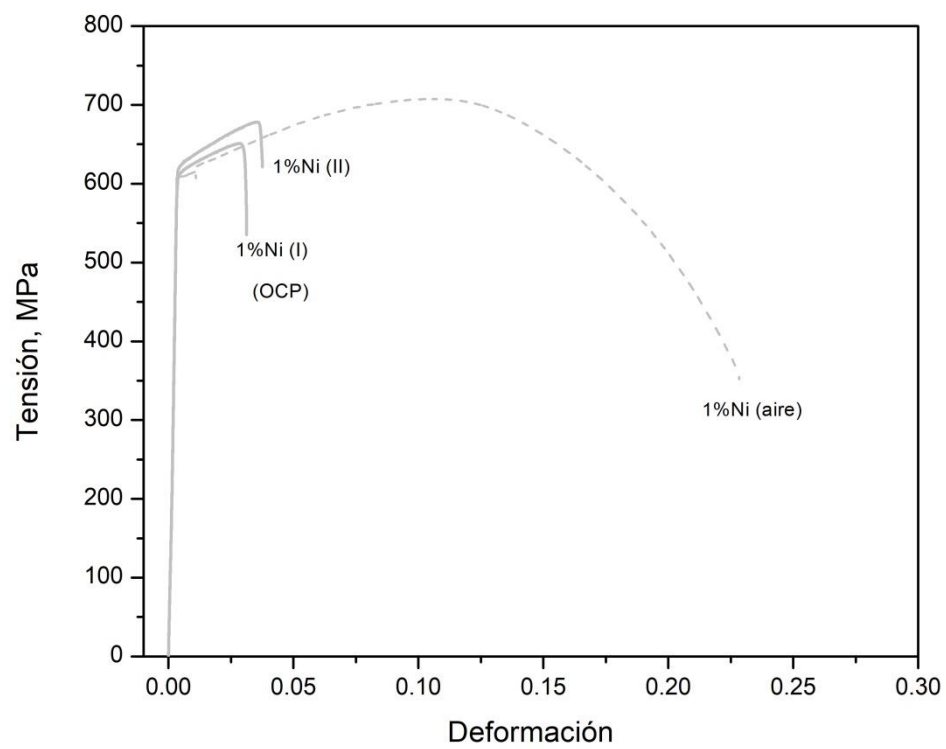
0% Ni



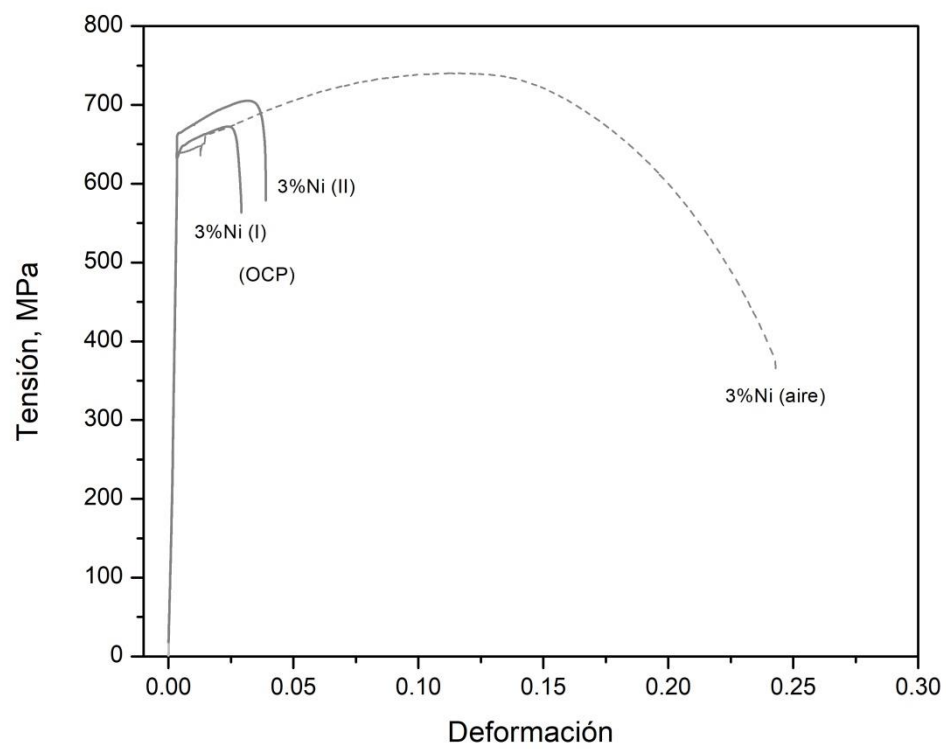
0,5% Ni



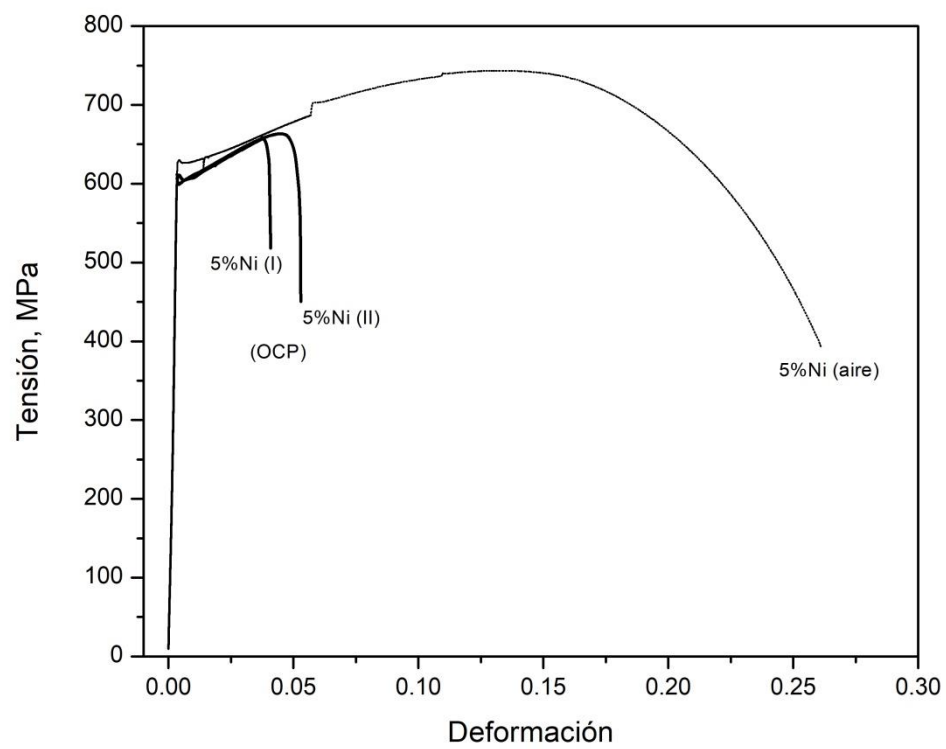
1% Ni



3% Ni

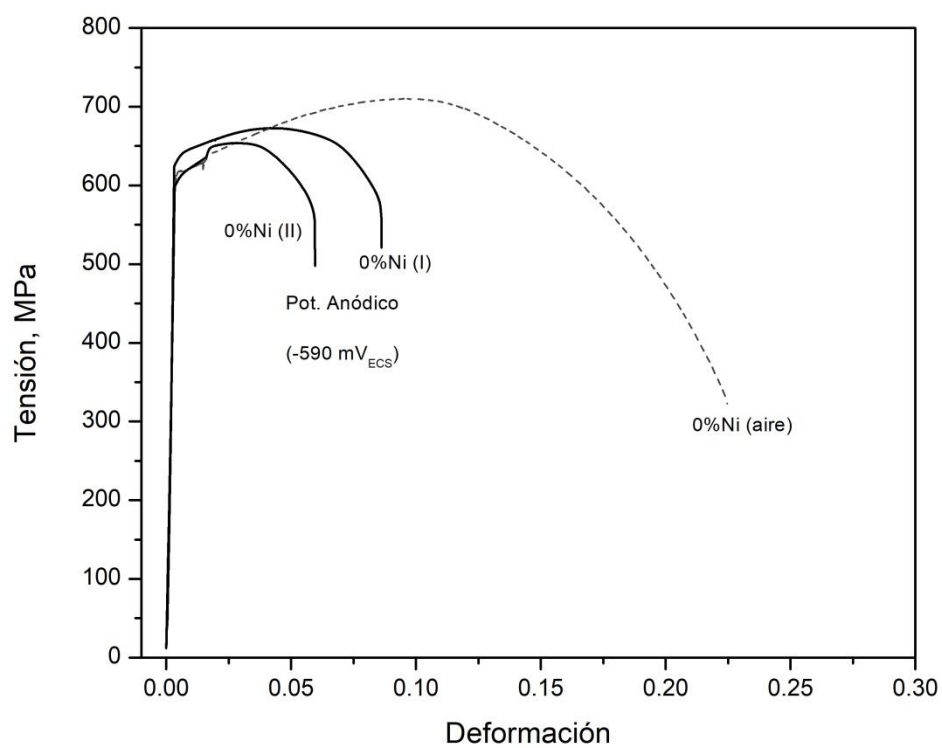


5% Ni

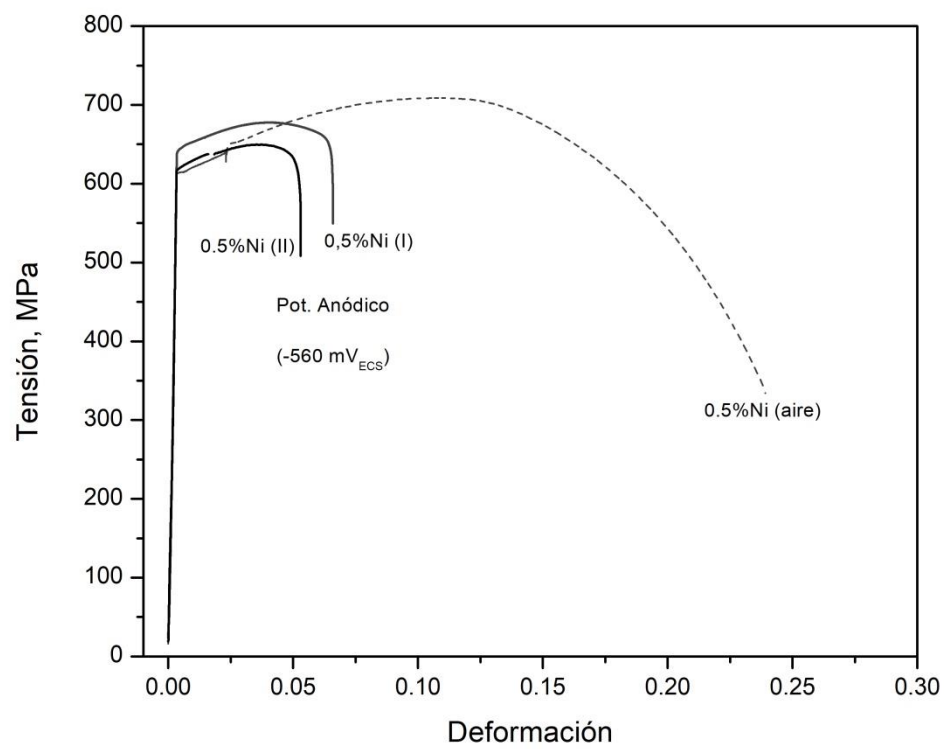


5.8.2. SSRT bajo potenciales anódicos

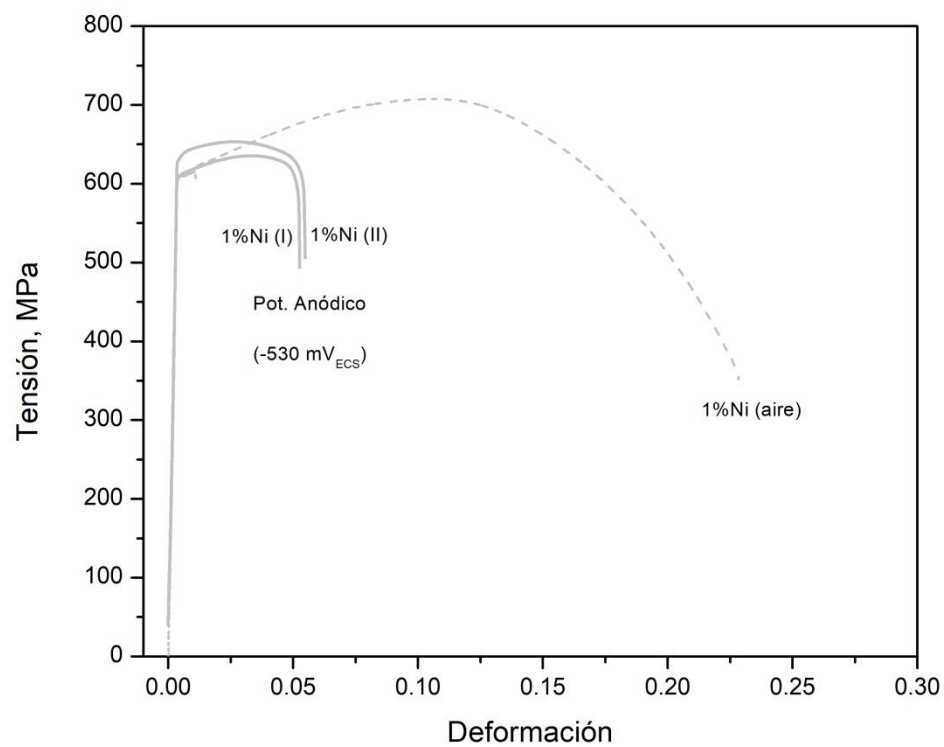
0% Ni



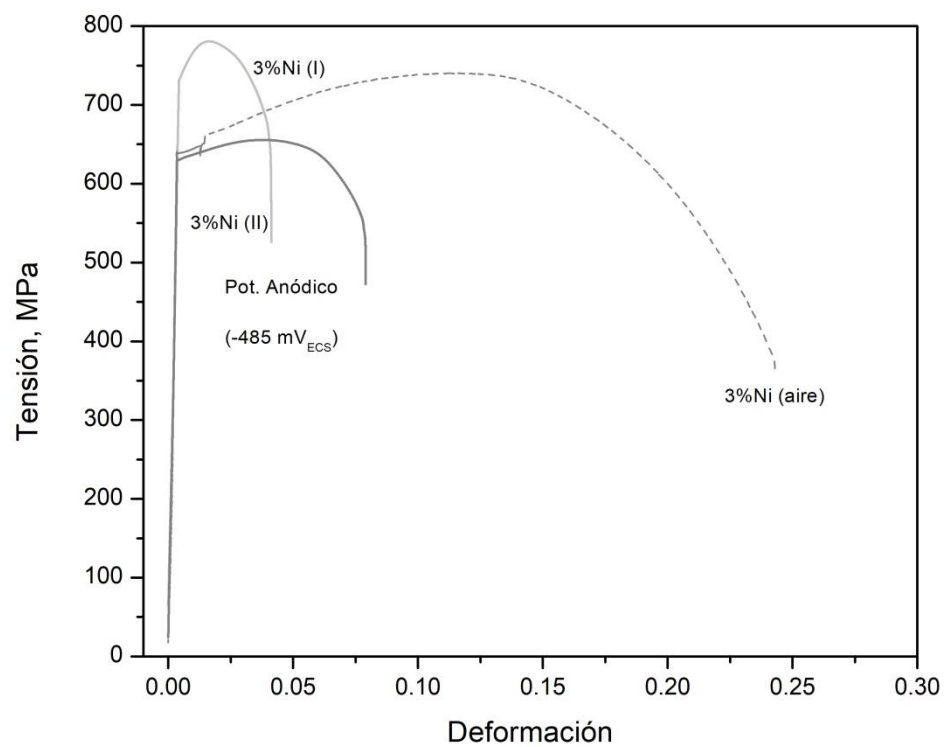
0,5% Ni



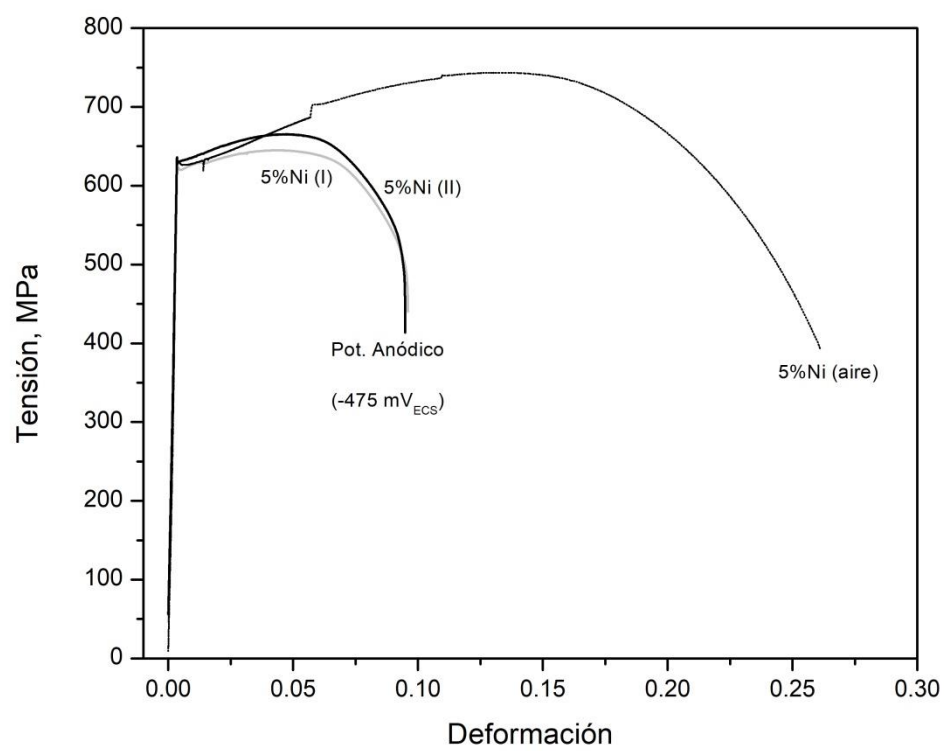
1% Ni



3% Ni

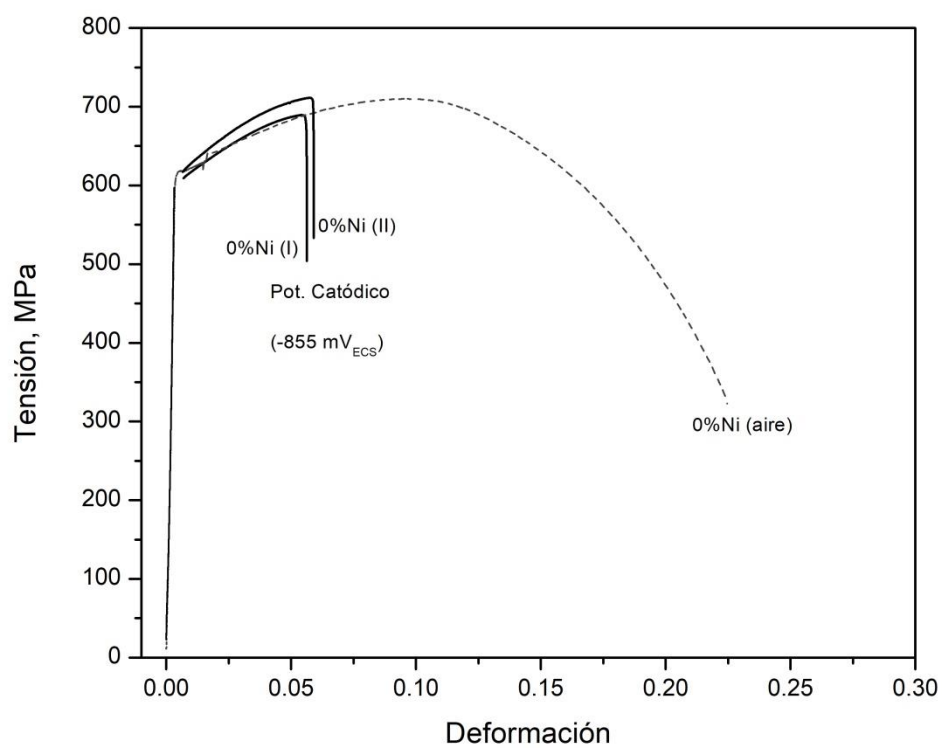


5% Ni

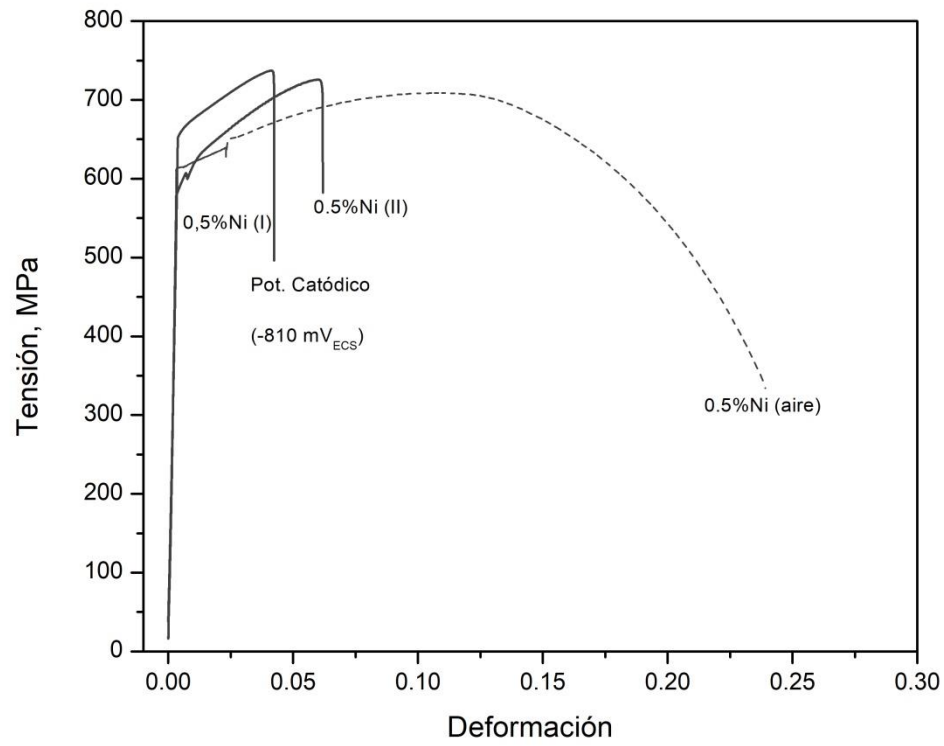


5.8.3. SSRT bajo potenciales catódicos

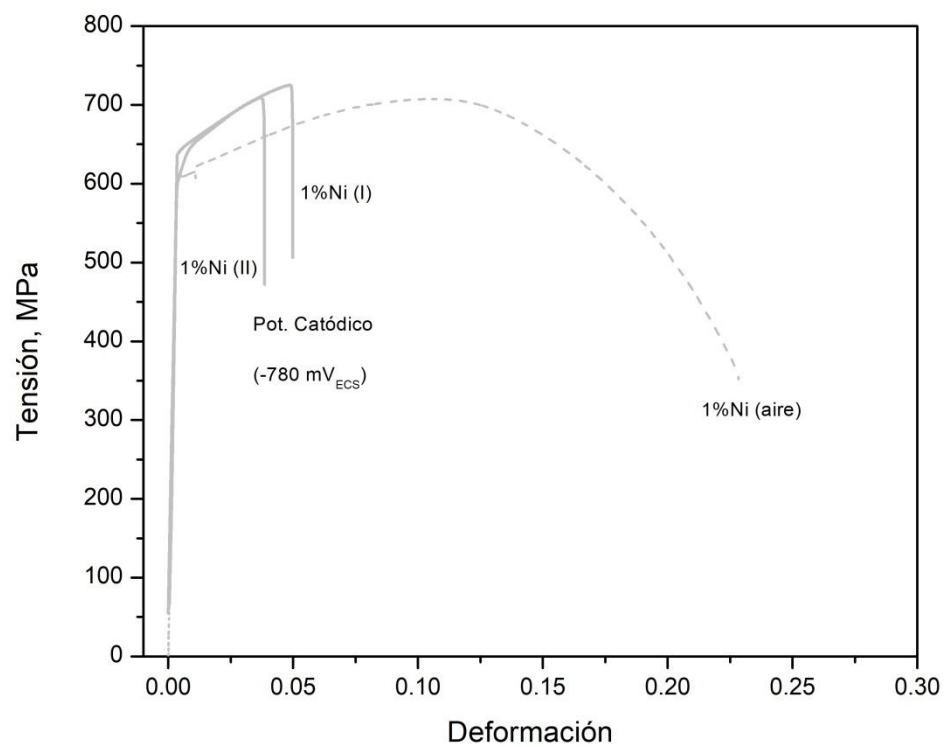
0% Ni



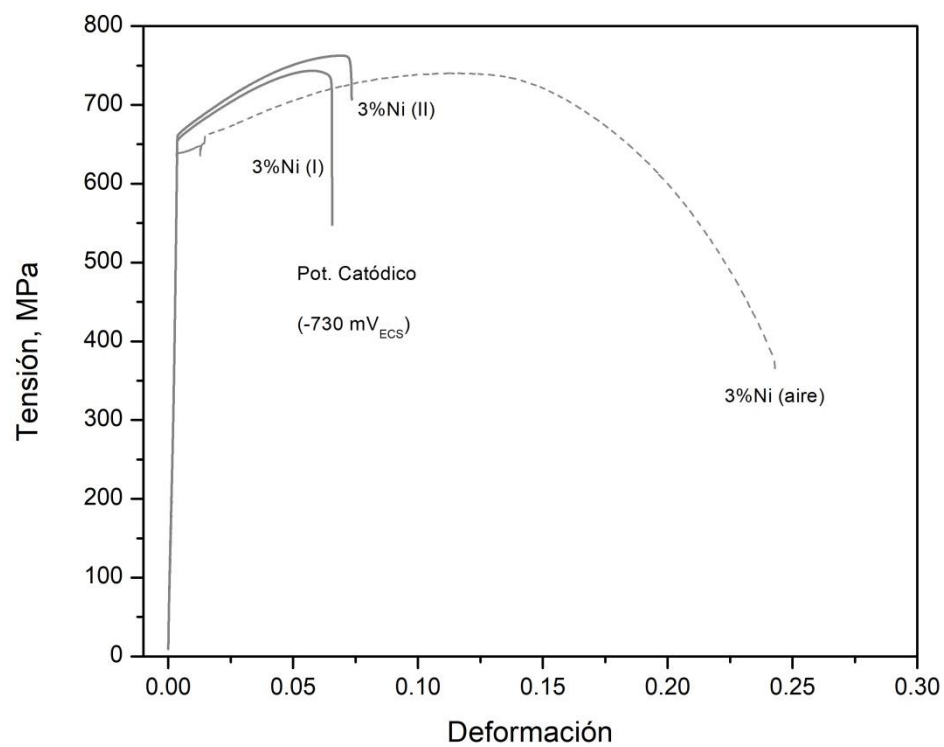
0,5% Ni



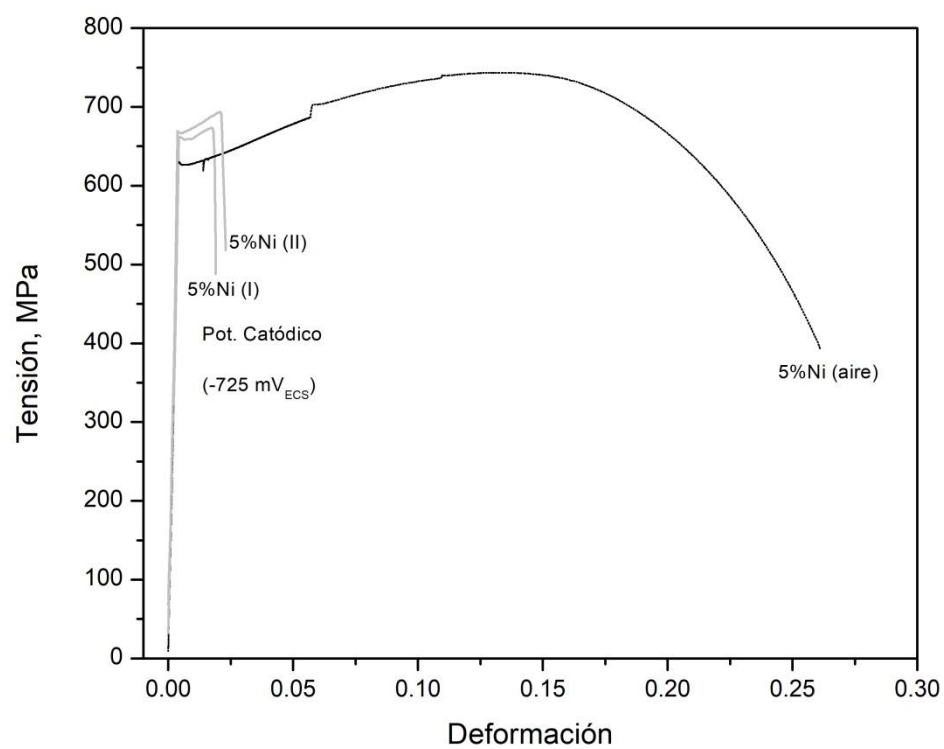
1% Ni



3% Ni



5% Ni



6

Conclusiones

En este trabajo se evaluó el efecto del Ni en la fisuración bajo tensión en medios agrios de aceros de baja aleación que contenían 0, 0,5, 1, 3 y 5% Ni y que fueron templados y revenidos por debajo de Ac1 para obtener una microestructura final cercana a 100% de martensita revenida.

El problema se abordó mediante el estudio de:

1. El comportamiento electroquímico en ausencia de cargas aplicadas,
2. La cinética de transporte y atrapamiento de hidrógeno en la microestructura, y
3. La resistencia a la fisuración bajo tensión en medios agrios a OCP y a potenciales más catódicos y anódicos respecto de él.

En la Figura 6.1 se observa un resumen gráfico de la metodología experimental utilizada.

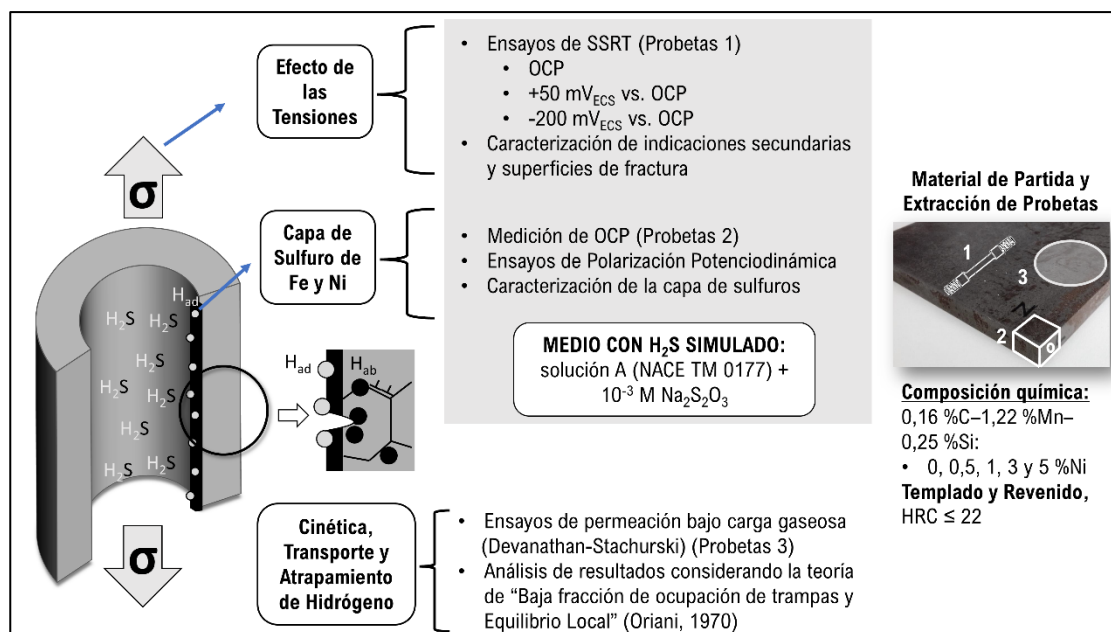


Figura 6.1. Resumen gráfico de la metodología experimental utilizada en esta tesis.

Luego de los ensayos electroquímicos en la solución A (NACE TM 0177) en la que el burbujeo de H_2S se simuló con adiciones de tiosulfato se concluyó que:

1. En ausencia de tensiones mecánicas la adición de níquel en los aceros disminuyó la cinética anódica y promovió la de las reacciones catódicas a potenciales cercanos al OCP, dando lugar a un aumento del OCP en la solución de H_2S simulada. Lo primero se atribuyó a la formación de la capa de sulfuros metálicos formada sobre la superficie metálica y lo segundo a que el níquel y sus sulfuros promueven la reacción de evolución de hidrógeno.
2. En ausencia de tensiones mecánicas aplicadas e independientemente del contenido de níquel y luego de 72 horas a OCP se verificó la formación de una capa de productos de corrosión formada sobre la superficie expuesta de los aceros compuesta por FeS cúbico y pirrotita, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$. El aumento del contenido de níquel en los aceros favoreció la formación de una capa más compacta y con mejor adherencia a la superficie metálica. En la aleación con mayor níquel también se verificó la presencia de Ni_3S_2 .
3. La superficie metálica cubierta por la capa mostró signos de corrosión uniforme cuya intensidad disminuyó con el contenido de níquel. Por otro lado, los aceros con 3 y 5% p/p Ni revelaron indicaciones de corrosión localizada. Por lo tanto, la capa formada podría tener cierto carácter protector de la superficie metálica influenciado de acuerdo al contenido de níquel en la aleación.
4. En presencia de tensiones mecánicas aplicadas y a OCP en la solución con H_2S simulada, el principal efecto de la presencia y el contenido de níquel fue sobre el tipo de morfología de las trincheras secundarias observadas en la sección calibrada, considerando que la microestructura de los aceros y sus propiedades mecánicas fueron similares. El acero sin níquel presentó corrosión generalizada. En los aceros con níquel, inclusive por debajo de 1% Ni, se formaron trincheras superficiales cuya relación de aspecto aumentó con el aumento del %Ni. Este comportamiento depende de múltiples variables, como la severidad del medio, tiempo de exposición y el nivel de tensiones, pero no es posible establecer un umbral con el contenido de níquel tal como lo determina la norma ISO 15156-2. Por lo tanto, aumentar la resistencia a la formación de trincheras sería fundamental a la hora de desarrollar aceros que contengan níquel para servicio en medios con sulfuros.

5. A OCP se observó la formación de trincheras con punta redondeada en los aceros con 0,5 y 1% Ni a OCP, y la nucleación y propagación de fisuras a partir de las trincheras en los aceros con 3 y 5% Ni. A potenciales anódicos (+50 mV_{ECS} vs. OCP) se verificó la ausencia de picaduras o trincheras en el acero sin níquel y se observaron trincheras de puntas redondeadas y triangulares, que en ningún caso presentaron fisuras nucleadas allí, y cuyo ancho y profundidad disminuyó con el contenido de níquel. A potenciales catódicos no se observó la presencia de trincheras sino de microfisuras. La evaluación del efecto del potencial en los aceros con Ni permitió atribuir la formación de trincheras a un proceso de disolución anódica asistida por deformación plástica.
6. La formación de trincheras ocurrió a una tensión umbral, σ_{trench} , por debajo de la tensión de fluencia que varió con el contenido de níquel según: 26%YS, 28%YS y 29%YS para los aceros con 0,5, 1 y 3% Ni. Para el acero con 5% no pudo determinarse σ_{trench} , aunque se concluye que es superior a 41%YS.
7. Las mediciones electroquímicas de potencial a OCP y de evolución de corriente durante la polarización potencioestática anódica fueron más sensibles a la presencia de trincheras redondeadas o más agudas (con fisuras) que los índices de pérdida de ductilidad utilizados (relación de elongación a la rotura, relación de reducción de área).
8. A potenciales catódicos se observó un nivel de fragilización comparable entre los aceros independiente del contenido de níquel, inclusive cuando el contenido de níquel se encontró por debajo del límite del 1% Ni establecido por la norma ISO 15156-2. La inspección de las superficies de fractura mostró una dependencia del modo de fractura con el nivel del factor de intensificación de tensiones y la concentración de hidrógeno en la punta de la fisura.
9. Se propuso un mecanismo de fisuración bajo tensión en medios agrios en el que la iniciación ocurre por la formación de trincheras debido a un fenómeno de corrosión preferencial por disolución anódica (APC) asistido por deformación plástica y la propagación de fisuras ocurre por fragilización por hidrógeno.
10. El avance de las fisura pudo haber estado controlado por la velocidad de formación de la capa de sulfuros de hierro y de níquel en presencia

de deformación elástica y plástica. La presencia de estas capas de sulfuros pueden conllevar a diferencias de potencial entre las paredes y la punta de una trinchera. Las paredes se encuentran protegidas por las capas de sulfuro mientras que en la punta activa de la trinchera puede ocurrir la reducción de hidrógeno por caída óhmica, y su posterior absorción en la superficie del metal activo. Adicionalmente, el hidrógeno ya absorbido en el metal puede difundir hacia zonas de alta triaxialidad de tensiones, como lo es la punta de una fisura.

11. Tanto en ausencia como en presencia de tensiones, y luego de 72 horas, los potenciales medidos en la solución sustituida se encontraron dentro del campo de estabilidad de H_2S del diagrama de Pourbaix del sistema $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente, como así también por debajo del potencial para la reacción de evolución de hidrógeno, por lo que se valida el reemplazo del burbujeo del H_2S por las adiciones de tiosulfato propuesto por Tsujikawa para el caso de los aceros estudiados.

Respecto a la cinética de transporte y atrapamiento de hidrógeno en estos aceros fue posible concluir que:

12. El aumento del contenido de Ni en los aceros dio lugar a una disminución de la permeabilidad de H en un factor de 1,5 cuando se aumentó de 0 a 5% Ni en los aceros. La solubilidad de H en la red de hierro, C_0 , disminuyó con el contenido de Ni.
13. La difusividad aparente disminuyó a la mitad con una adición de 5% Ni al acero al carbono originalmente sin níquel calculado con el ajuste de los transitorios de carga y de desorción de H validando la hipótesis de baja fracción de ocupación de trampas reversibles y de equilibrio local.
14. La concentración subsuperficial de hidrógeno disuelto en sitios intersticiales de red y atrapado en trampas reversibles, $C_{0,r}$, sólo tuvo una ligera correlación con el contenido de Ni en comparación con la solubilidad de H en la red y el coeficiente de difusión aparente. La cuantificación de $C_{0,r}$ se realizó a partir de los transitorios crecientes como el cociente entre el flujo de permeación hidrógeno normalizada por el espesor y también se estimó a partir de los transitorios de descarga de H. Se obtuvieron diferencias menores al 10% entre ambos métodos.
15. La energía de atrapamiento y la densidad de trampas reversibles presentaron una dependencia débil con el contenido de Ni. La energía

de atrapamiento se encontró levemente por debajo del valor absoluto de la energía de disolución de H en la red. Por lo tanto, la concentración de H reversiblemente atrapado, C_r , presentó una dependencia mucho más leve con la temperatura que C_0 , por lo que la contribución de C_0 a la concentración total aumentó con la temperatura.

16. Excepto para el acero con 0,5% Ni, el atrapamiento irreversible fue prácticamente indetectable. La concentración de hidrógeno atrapado irreversiblemente se estimó para dicho acero y resultó menor a 10% de $C_{0,r}$.
17. Se intentó correlacionar el retardo en la difusión de H observado mediante la estimación de la densidad de trampas debida a la presencia de Ni en solución sólida y a interfases sólido-sólido presentes en los aceros ensayados. La correlación obtenida no fue lineal con el contenido de níquel de las aleaciones, por lo tanto se concluyó que otro defecto microestructural, aparte de los átomos de níquel en solución sólida, podría estar controlando el atrapamiento en estos aceros.

A partir de los resultados obtenidos, se propone como trabajos a futuro:

1. Caracterizar la estructura y las propiedades de la multicapa conformada por los sulfuros de hierro no estequiométricos y el sulfuro de níquel, en función del contenido de níquel del acero, dado que el Ni_3S_2 conduce la electricidad y cataliza la reacción de evolución de hidrógeno.
2. Realizar ensayos de permeación de hidrógeno a OCP para evaluar el efecto del níquel en la capa de sulfuros en la absorción de hidrógeno.
3. Complementar los ensayos de permeación bajo carga gaseosa utilizando la técnica de microimpresión de hidrógeno para revelar los sitios preferenciales donde puede acumularse el hidrógeno en la microestructura respecto del contenido de níquel del acero.
4. Realizar ensayos de SSRT luego de 24 horas de exposición a OCP utilizando probetas cónicas (*tapered test*) para obtener la tensión umbral de formación de trincheras superficiales a OCP.
5. Evaluar el efecto del níquel en la deformación plástica utilizando EBSD u otras técnicas complementarias.
6. Desarrollar un modelo fractomecánico para explicar la transición de fisuración intergranular a transgranular en la fisuración bajo tensión en medios agrios para los aceros estudiados en función del contenido de hidrógeno en la punta de la fisura.
7. Analizar el efecto del níquel en el refinamiento de carburos de hierro y su efecto en las propiedades mecánicas para el desarrollo de aceros ultra resistentes para uso en la industria automotriz para disminuir el peso de las estructuras y componentes para reducir las emisiones de CO_2 .

1. Vollmer, L. W. Hydrogen Sulphide Stress Corrosion Cracking of Steel. *Corrosion* 8, 326–332 (1952).
2. NACE Technical Practices Committee. Field Experience With Cracking of High Strength Steels In Sour Gas and Oil Wells. 57–60 (1952).
3. Fraser, J. P. & Treseder, R. S. Cracking of High Strength Steels In Hydrogen Sulfide Solutions. *Corrosion* 8, 342–350 (1952).
4. Schuetz, A. E. & Robertson, W. D. Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel. (1957).
5. Fraser, J. P. & Eldredge, G. G. Influence of metallurgical variables on resistance of steels to sulfide corrosion cracking. *Corrosion* 14, 45–50 (1958).
6. NACE International. MR0175 Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment. 42 (2002).
7. Treseder, R. S. & Swanson, T. M. Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels.pdf. *Corrosion* 24, 31–37 (1968).
8. ISO. ISO 15156-2: Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. 2009, (2009).
9. Mendibide, C. & Sourmail, T. Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement. *Corros. Sci.* 51, 2878–2884 (2009).
10. Craig, B. D., Brownlee, J. K. & Bruno, T. V. The Role of Nickel in the Sulfide Stress Cracking of Low-Alloy Steels. *Corrosion* 46, 142–146 (1990).
11. Craig, B. D. Review of Nickel's Role in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels. *Corrosion* 44, 776–782 (1988).
12. Snape, E. Role of composition and microstructure in sulfide cracking of steel. *Corrosion* 24, 261–282 (1968).
13. Parodi, S., Kappes, M., Otegui, J. L., Carranza, R. & Aguirre, A. Obtaining low alloy steels with different Ni contents and similar microstructures and mechanical properties. *Matéria* 23, (2017).

14. Tsujikawa, S. et al. Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. *Corrosion* 49, 409–419 (1993).
15. Kappes, M. et al. Hydrogen permeation and corrosion fatigue crack growth rates of X65 pipeline steel exposed to acid brines containing thiosulfate or hydrogen sulfide. *Corrosion* 68, 1015–1028 (2012).
16. Kappes, M. A., Frankel, G. S., Sridhar, N. & Carranza, R. M. Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines. *J. Electrochem. Soc.* 159, C195–C204 (2012).
17. OSHA. Hydrogen Sulfide OSHA Fact Sheet. (2005).
18. Kvarekvål, J. & Moloney, J. Sour corrosion. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission* (Elsevier Ltd, 2017). doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00006-1
19. Becker, W. T. & Shipley, R. J. Hydrogen Damage and Embrittlement. in *ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention* (eds. Becker, W. T. & Shipley, R. J.) 11, 809–822 (ASM International, 2002).
20. Perez, T. E. Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials. *Energy Mater.* 2014, Conf. Proc. 65, 565–574 (2014).
21. Foroulis, Z. A. Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution. *Mater. Corros.* 31, 463–470 (1980).
22. Kawashima, A., Hashimoto, K. & Shimodaira, S. Hydrogen Electrode Reaction and Hydrogen Embrittlement of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Solutions. *Corrosion* 32, 321–331 (1976).
23. Berkowitz, B. J. & Heubaum, F. H. Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels. *Corrosion* 40, 240–245 (1984).
24. Craig, B. Hydrogen Damage. in *ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* (eds. Cramer, S. D. & Covino, B. S. J.) 367–380 (2003).
25. Elboujdaini, M. Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking. *Uhlig's Corros. Handb.* Third Ed. 448, 183–194 (2011).
26. King, R. A. 11 – Sulfide stress cracking. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies* (Elsevier Ltd, 2017). doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00011-5
27. Marsh, P. G. & Gerberich, W. W. Stress-Corrosion Cracking of High Strength Steels (Yield Strengths Greater Than 1240 MPa). in *Stress-Corrosion Cracking. Materials Performance and Evaluation* (ed. Jones, R. H.) 63–90 (ASM International, 1992).

28. Shoesmith, D. W., Taylor, P., Bailey, M. G. & Owen, D. G. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. *J. Electrochem. Soc.* 127, 1007–1015 (1980).
29. Gerberich, W. W., Livne, T., Chen, X. F. & Kaczorowski, M. Crack growth from internal hydrogen-temperature and microstructural effects in 4340 steel. *Metall. Trans. A* 19, 1319–1334 (1988).
30. EFC, E. F. of C. Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production. (Maney Publishing, 2009).
31. Smialowski, M. Hydrogen in steel: effect of hydrogen on iron and steel during production, fabrication and use.
32. Hirth, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metall. Trans. A* 11, 861–890 (1980).
33. Bernstein, I. M. & Pressouyre, G. M. The Role of Traps in the Microstructural Control of Hydrogen Embrittlement of Steels. in *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* (eds. Oriani, R. A., Hirth, J. P. & Smialowski, M.) 641–685 (Noyes Publication, 1985).
34. Jarvis, A. R. & Bulloch, J. H. The Effect of Nickel Content on the Environmental Assisted Cracking (EAC) Behaviour of Low Alloy Steels in Sour Environments-A Review. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 49, 271–307 (1992).
35. Harwood, J. J. The Influence of Stress on Corrosion. *Corrosion* 6, 249–259, 290–307 (1950).
36. Snape, E. Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels. *Corrosion* 23, 154–172 (1967).
37. Hudgins, C. M., McGlasson, R. ., Mehdizadeh, P. & Rosborough, M. Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon And Alloy Steels. *Corrosion* 22, 238–251 (1966).
39. Pressouyre, G. M. Trap theory of Hydrogen embrittlement. *Acta Metall.* 28, 895–911 (1980).
40. Berkowitz, B. J. The Role of H₂S in the Corrosion and Hydrogen Embrittlement of Steel. *J. Electrochem. Soc.* 129, 468 (1982).
41. Iyer, R. N. & Pickering, H. W. Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20, 299–338 (1990).
42. NACE International. ANSI/NACE Standard MR0103-2012 Standard Material Requirements Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environments. (2012).

43. Crolet, J. L. & Maisonneuve, G. Construction Of a Universal Scale of Severity For Hydrogen Cracking. in Corrosion 2000 (2000).
44. Crolet, J. L. & Bonis, M. R. Revisiting Hydrogen in Steel, Part I: Theoretical Aspects of Charging, Stress Cracking and Permeation. in Corrosion 2001 1–10 (2001).
45. Crolet, J. L. & Bonis, M. R. Revisiting Hydrogen in Steel, Part II: Experimental Verifications. in Corrosion 1–10 (2001).
46. Interrante, G. & Pressouyre, G. M. Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels. in (ed. ASM) (1982).
47. Darken, L. S. & Smith, R. P. Behavior of Hydrogen in Steel During and After Immersion in Acid. Corrosion 5, 1–16 (1949).
48. Kedzierzawski, P. Hydrogen Trapping in Iron and Iron Alloys. in Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys (eds. Oriani, R. A., Hirth, J. P. & Smialowski, M.) (Noyes Publication, 1985).
49. Pressouyre, G. M. A clasiffication of hydrogen traps in steel. Metall. Trans. A 10A, 1571–1573 (1979).
50. Turnbull, A. Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping. Int. J. Hydrogen Energy 40, 16961–16970 (2015).
51. McNabb, A. & Foster, P. K. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels. Trans. Am. Inst. Mining, Metall. Eng. 227, 618–627 (1963).
52. Oriani, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metall. 18, 147–157 (1970).
53. Gangloff, R. P. Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys. in Comprehensive Structural Integrity (eds. Milne, I., Karihaloo, B. & Ritchie, R. O.) 1–194 (Elsevier Science, 2003).
54. Troiano, A. Delayed Failure of High Strength Steels. Corrosion 15, 57–62 (1959).
55. Lynch, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. Corros. Rev. 30, 105–123 (2012).
56. Beachem, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen ‘Embrittlement’). Metall. Trans. 3, 437–451 (1972).
57. Vallourec. Sour Service Grades: The Worst Enemies of H₂S. Diciembre 2013 1–5 (2013).
58. API 5CT Specification for Casing and Tubing, API (2012).

59. Yoshino, Y. & Minozaki, Y. Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Nickel Steels. *Corrosion* 42, 222–233 (1986).
60. Yamane, Y. et al. Effect of Ni on Sulfide Stress Corrosion Cracking in Low Alloy Steels. in *Corrosion* 1–12 (1986).
61. Erlings, J. G., de Groot, H. W. & Nauta, J. The Effect of Slow Plastic and Elastic Straining on Sulphide Stress Cracking and Hydrogen Embrittlement of 3.5%Ni Steel and API 5L X60 Pipeline Steel. *Corros. Sci.* 27, 1153–1167 (1987).
62. Husby, H., Wagstaff, P., Iannuzzi, M., Johnsen, R. & Kappes, M. Effect of nickel on the hydrogen stress cracking resistance of ferritic/pearlitic low alloy steels. *Corrosion* 74, 801–818 (2018).
63. Kappes, M., Iannuzzi, M., Rebak, R. B. & Carranza, R. M. Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels. *Corros. Rev.* 32, 101–128 (2014).
64. Krishnan, K. Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength, Low Alloy Steels with varying Nickel content. in *Corrosion Conference Paper N° 12900* (2019).
65. Iannuzzi, M., Barnoush, A. & Johnsen, R. Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production. *npj Mater. Degrad.* 1, (2017).
66. Andrews, K. W. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *J. Iron Steel Inst.* 203, 721–727 (1965).
65. NACE International. TM 01-77 (2016) Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S. (2016).
66. Craig, B. D. The Effect of Nickel on Hydrogen Cracking Resistance in Low Alloy Steels — A Review. *Corrosion* 38, 457–463 (1982).
67. Asahi, H. & Ueno, M. Effects of Ni Addition on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Tempered Martensite Steels. *ISI Int.* 34, 290–294 (1994).
68. Dunlop, A. K. Stress Corrosion Cracking of Low Strength, Low Alloy Nickel Steels in Sulfide Environments. *Corrosion* 34, 88–96 (1978).
69. Colwell, J. A., Payer, J. H. & Boyd, W. K. Performance of Steels in High Pressure Environments Containing Low H₂S Concentrations. in *Corrosion* 1986 168/14 (1986).
70. Galvele, J. R. Electrochemical Aspects of Stress Corrosion of Steels in Alkaline Solutions. in *Modern Aspects of Electrochemistry* (ed. White, R. E.) 27, 233–356 (Springer, 1995).

71. Kappes, M., Frankel, G. S., Sridhar, N. & Carranza, R. M. Corrosion behavior of carbon steel in acidified, thiosulfate-containing brines. *Corrosion* 68, 872–884 (2012).
72. Smith, J. S. & Miller, J. D. A. Nature of Sulphides and their Corrosive Effect on Ferrous Metals: A Review. *Br. Corros. J.* 10, 136–143 (1975).
73. Crolet, J. L., Thevenot, N. & Nesic, S. Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers. in *Corrosion 1996 Paper* 4 (1996).
74. Rickard, D. Metastable Sedimentary Iron Sulfides. in *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks* (ed. Rickard, D.) 65, 195–231 (2012).
75. King, R. A., Miller, J. D. A. & Smith, J. S. Corrosion of mild steel by iron sulphides. *Br. Corros. J.* 8, 137–141 (1973).
76. Mara, D. D. & Williams, D. J. A. Polarisation of pure iron in the presence of iron sulphide minerals. *Br. Corros. J.* 7, 94–95 (1972).
77. Peet, M. J. Bainitic steels and alloys for power plants. in *Structural Alloys for Power Plants; Operational Challenges and High-Temperature Materials* (eds. Shirzadi, A. & Jackson, S.) 153–187 (Woodhead Publishing, 2014). doi:10.1533/9780857097552.2.153
78. Krog, K. & Qvale, A. H. Low alloy steels for large bore subsea connectors. *Robuste materialvalg i oljeindustrien* 1–15 (2012).
79. ASTM. ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. *Annual Book of ASTM Standards* 94, 1–13 (1994).
80. ASTM International. ASTM G1-03 Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test. *ASTM* 90, 1–9 (1999).
81. Hemmingsen, T. The electrochemical reaction of sulphur-oxygen compounds-part I. A review of literature on the electrochemical properties of sulphur/sulphur-oxygen compounds. *Electrochim. Acta* 37, 2775–2784 (1992).
82. Staehle, R. W. et al. Effect of Alloy composition on SCC of Fe-Cr-Ni Base alloys. *Corrosion* 26, 451–486 (1970).
83. Metcalf, P. A., Crooker, B. C., McElfresh, M., Kakol, Z. & Honig, J. M. Low-Temperature Electronic and Magnetic Properties of Single-Crystal Ni₃S₂. *Phys. Rev. B* 50, 2055–2060 (1994).
84. Okamoto, H. Ni-S (Nickel-Sulfur). *J. Phase Equilibria Diffus.* 30, 123–123 (2009).
85. Parise, J. B. Structure of hazelwoodite (Ni₃S₂). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36, 1179–1180 (1980).

86. Jeong, Y. U. & Manthiram, A. Synthesis of Nickel Sulfides in Aqueous Solutions Using Sodium Dithionite. *Inorg. Chem.* 40, 73–77 (2001).
87. D'Aloya, A., Senanayake, G., Ralph, D. & Nikoloski, A. Electrochemical behaviour of Ni₃S₂ and its spontaneous formation on metallic iron in ammoniacal-carbonate solutions. *Hydrometallurgy* 183, 45–50 (2019).
88. Wilkin, R. T. & Rogers, D. A. Nickel sulfide formation at low temperature: Initial precipitates, solubility and transformation products. *Environ. Chem.* 7, 514–523 (2010).
89. Ho, J. T. & Yu, G. P. Pitting Corrosion of Inconel 600 in Chloride and Thiosulfate Solutions at Low Temperature. *Corrosion* 48, 145–153 (1992).
90. Wang, Y. et al. Catalytic activity of Ni₃S₂ and effects of reactor wall in hydrogen production from water with hydrogen sulphide as a reducer under hydrothermal conditions. *Appl. Energy* 104, 306–309 (2013).
91. Gamsjäger, H., Bugasjski, J., Gajda, T., Lemire, R. J. & Preis, W. *Chemical Thermodynamics of Nickel*. (Elsevier Science, 2005).
92. Marcus, P. & Protopopoff, E. Thermodynamics of Thiosulfate Reduction on Surfaces of Iron, Nickel and Chromium in Water at 25 and 300°C. *Corros. Sci.* 39, 1741–1752 (1997).
93. Kappes, M. A. Evaluation of Thiosulfate as a Substitute for Hydrogen Sulfide in Sour Corrosion Fatigue Studies. (The Ohio State University, 2011).
94. Schmitt, G. Effect of Elemental Sulfur on Corrosion in Sour Gas Systems. *Corros.* 1991 47, 285–308 (1991).
95. Hernández-Espejel, A., Domínguez-Crespo, M. A., Cabrera-Sierra, R., Rodríguez-Meneses, C. & Arce-Estrada, E. M. Investigations of corrosion films formed on API-X52 pipeline steel in acid sour media. *Corros. Sci.* 52, 2258–2267 (2010).
96. Ikeda, A., Kaneko, T. & Ando, Y. On the evaluation method of sulfide stress cracking susceptibility of carbon and low alloy steels. *Corros. Sci.* 27, 1099–1115 (1987).
97. Wilde, B. E., Kim, C. D. & Turn, J. C. Influence of Noble Metal Additions on the Sulfide Corrosionperformance of Aisi 4130 Steel. *Corros. V* 38, 515–524 (1982).
98. Bhadeshia, H. K. D. H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels. *ISI Int.* 56, 24–36 (2016).
99. Turnbull, A., Carroll, M. W. & Ferriss, D. H. Analysis of Hydrogen Diffusion and Trapping in a 13% Chromium Martensitic Stainless Steel. *Acta Metall.* 37, 2039–2046 (1989).

100. Husby, H., Iannuzzi, M., Johnsen, R., Kappes, M. & Barnoush, A. Effect of nickel on hydrogen permeation in ferritic/pearlitic low alloy steels. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 3845–3861 (2018).
101. Thual, M. A. et al. Understanding of the sour resistance improvement of an industrial X52MS line pipe via ni addition. in *NACE - International Corrosion Conference Series 2020-June*, C2020-14873 (2020).
102. Devanathan, M. A. V & Stachurski, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 270, 90–102 (1962).
103. Beck, W., Bockris, J. O. M., Genshaw, M. A. & Subramanyan, P. K. Diffusivity and solubility of hydrogen as a function of composition in Fe-Ni alloys. *Metall. Trans.* 2, 883–888 (1971).
104. Turnbull, A., Hutchings, R. B. & Ferriss, D. H. Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. *Mater. Sci. Eng. A* 238, 317–328 (1997).
105. Manolatos, P., Jerome, M. & Galland, J. Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron. *Electrochim. Acta* 40, 867–871 (1995).
106. Johnson, H. H. Hydrogen in Iron. *Metall. Trans. A* 19, 2371–2387 (1988).
107. Pressouyre, G. M. & Bernstein, I. M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. *Metall. Trans. A* 9, 1571–1580 (1978).
108. Castaño Rivera, P., Ramunni, V. P. & Bruzzoni, P. Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. *Corros. Sci.* 54, 106–118 (2012).
109. Bruzzoni, P. Efectos de superficie en la difusion de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas. (2003).
110. Kumnick, A. J. & Johnson, H. H. Hydrogen and deuterium in iron, 9-73°C. *Acta Metall.* 25, 891–895 (1977).
111. McBreen, J., Nonis, L. & Beck, W. A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen Through Metal Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 113, 1218 (1966).
112. Cancio, M. J. *Fragilización por Hidrógeno en Hierro y Aceros de Alta Resistencia. Estudio de los Mecanismos de Descarga y Transporte del Hidrógeno.* (Instituto Sabato, UNSAM - CNEA, 2011).
113. Kumnick, A. J. & Johnson, H. H. Steady state hydrogen transport through zone refined irons. *Metall. Trans. A* 6, 1087–1091 (1975).
114. Kiuchi, K. & McLellan, R. B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. *Acta Metall.* 31, 961–984 (1983).

115. Ferris, D. H. & Turnbull, A. Analysis of Reversible and Irreversible Hydrogen Trapping in Metals. (1988).
116. Boes, N. & Zochner, H. Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals. *J. Less-Common Met.* 49, 223–240 (1976).
117. ASTM. ASTM G 148: Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique. 12 (2003). doi:10.1520/G0148-97R11.2
118. Zakroczyński, T. Electrochemical determination of hydrogen in metals. *J. Electroanal. Chem.* 475, 82–88 (1999).
119. ASTM G 48-11. Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steel and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. 1–13 (2011).
120. ASTM. ASTM E 112 (1996):Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. (1996).
121. ASM International. ASM handbook: Volume 9. (2004).
122. Liu, M. et al. Effect of quenching and tempering process on sulfide stress cracking susceptibility in API-5CT-C110 casing steel. *Mater. Sci. Eng. A* 688, 378–387 (2017).
123. Arafin, M. A. & Szpunar, J. A. A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies. *Corros. Sci.* 51, 119–128 (2009).
124. Cancio, M. J., Giacomel, B., Kissner, G., Valdez, M. & Vouilloz, F. High Strength Low Alloy Steel for HPHT Wells. *Proc. Annu. Offshore Technol. Conf.* 1, 675–687 (2014).
125. Coudreuse, L. & Charles, J. The use of a permeation technique to predict critical concentration of H₂ for cracking. *Corrosion Sci.* 27, 1169–1181 (1987).
126. Peters, J. A., Bee, J. V., Kolk, B. & Garrett, G. G. On the mechanisms of tempered martensite embrittlement. *Acta Metall.* 37, 675–686 (1989).
127. Takebayashi, S., Kunieda, T., Yoshinaga, N., Ushioda, K. & Ogata, S. Comparison of the Dislocation Density in Martensitic Steels Evaluated by Some X-ray Diffraction Methods. *ISIJ Int.* 50, 875–882 (2010).
128. Luppo, M. I. & Ovejero-García, J. The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel. *Corros. Sci.* 32, 1125–1136 (1991).

129. Seki, I. & Nagata, K. Lattice constant of iron and austenite including its supersaturation phase of carbon. *ISIJ Int.* 45, 1789–1794 (2005).
130. Shirley, A. I. & Hall, C. K. Trapping of Hydrogen by Substitutional and Interstitial Impurities in α -iron. *Scr. Metall.* 17, 1003–1008 (1983).
131. Pérez, T. E. & Ovejero García, J. Direct observation of hydrogen evolution in the electron microscope scale. *Scr. Metall.* 16, 161–164 (1982).
132. Luu, W. C. & Wu, J. K. The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels. *Corros. Sci.* 38, 239–245 (1996).
133. Robertson, W. M. & Thompson, A. W. Permeation Measurements of Hydrogen Trapping in 1045 Steel. *Metall. Trans. A* 11, 553–557 (1980).
134. Bruzzoni, P., Domizzi, G., Luppo, M. I., Zalcman, D. & Ovejero-García, J. Effect of Boron as a Micro-Alloying Element on the Behavior of a 1038 Steel in a Hydrogen Environment. in *Proceedings of the Fifth International Conference on the Effect of Hydrogen on the Behavior of Materials* (eds. Thompson, A. W. & Moody, N. R.) 1001–1009 (The Minerals, Metals & Materials Society, 1966).
135. Gadgeel, V. L. & Johnson, D. L. Gas-phase hydrogen permeation and diffusion in carbon steels as a function of carbon content from 500 to 900 K. *J. Mater. Energy Syst.* 1, 32–40 (1979).
136. Johnson, D. L. & Wu, J. K. Hydrogen transport in carbon steels as a function of carbon content and heat treatment near 298 K. *J. Mater. Energy Syst.* 8, 402–408 (1987).
137. Pressouyre, G. M. Hydrogen traps, repellers, and obstacles in steel; Consequences on hydrogen diffusion, solubility, and embrittlement. *Metall. Trans. A* 14, 2189–2193 (1983).
138. Pargeter, R. J. The effect of low H_2S concentrations on welded steels in NACE - International Corrosion Conference Series (2000).
139. Mendibide, C. & Duret-Thual, C. Formation of Microgrooving on C110 Casing Steel After Sulfide Stress Cracking Test. *Corrosion* 77, 433–444 (2021).
140. Anderson, T., W. Huang, G. Wadsworth, H.J. Jun, D. Fairchild, T. Neeraj, and A. Ozekcin, “Micrographic Acceptance Criteria for SSC Testing,” in *Corrosion 2020 NACE-2020-14845* (2020).
141. Chalfoun, D.R., R.M. Carranza, L.A. Aguirre, T.E. Perez, M. Iannuzzi, and M.A. Kappes, “Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels for Oil and Gas Production: Revisiting the Effect of Ni as an Alloying Element,” in *Corros. 2021, Virtual* (2021), p. NACE-2021-16549.
142. Samusawa, I., Izumi, D. & Shimamura, J. Influence of external

tensile stress on corrosion and trench formation of low alloy steel in a low H₂S content sour corrosion environment. *Mater. Corros.* 1–9 (2021).
doi:10.1002/maco.202012174

143. Chalfoun, D. R., Perez, T. E., Iannuzzi, M. & Kappes, M. A. From pits to cracks: A review of 45-years of published research on surface trenches in low alloy steels exposed to H₂S-containing environments. in AMPP Conference & Expo C2022-17957 (2022).

144. Smanio, V. et al. Contribution of acoustic emission to the understanding of sulfide stress cracking of low alloy steels. *Corros. Sci.* 53, 3942–3949 (2011).

145. NACE TM0316. NACE TM 03-16 (2016) Standard Test Method: Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications. NACE Standards 24 (2016).

146. NACE International. NACE TM 01-98 (2016) Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service. (2016).

147. ASTM. ASTM G 129 (2000): Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. G 129 00 00, (2000).

148. Kim, C. D. & Wilde, B. E. A Review of the Constant Strain Rate Corrosion Cracking Test. in *Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain-Rate Technique* (eds. Ugiansky, G. & Pyer, J.) 97–112 (ASTM International, 1979).

149. Parkins, R. N. Development of Strain-Rate Testing and Its Implications. in *Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain-Rate Technique* (eds. Ugiansky, G. & Payer, J. H.) 5–24 (ASTM International, 1979).

150. Sponseller, D. L. Interlaboratory testing of seven alloys for SSC resistance by the double cantilever beam method. *Corrosion* 48, 159–171 (1992).

151. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion* (1975).

152. Dieter, G.E., *Mechanical Metallurgy* (1988).

153. Galvele, J.R., and G.S. Duffó, *Degradación de Materiales - Corrosión* (2006).

154. Jolley, W. Influence of a 3.28 pct Nickel Addition on the Yield and Fracture Behavior of Alpha Iron. *Trans. Metall. Soc. AIME* 242, 306.314 (1968).

155. Schijve, J., *Fatigue of Structures and Materials* (Springer, 2009).

156. Parkins, R. N. Stress Corrosion Spectrum. *Br. Corros. J.* 7, 15–28 (1972).

157. Galvele, J. R. Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals. *J. Electrochem. Soc.* 123, 464–474 (1976).
158. Hoffmeister, H. Modeling the effects of local anodic acidification on stress corrosion cracking of nickel. *Corrosion* 67, 1–12 (2011).
159. Hehemann, R. F. Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels. *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.* 16 A, 1909–1923 (1985).
160. Meyers, M., and K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials* (2009).
161. Poulson, B. S. & Parkins, R. N. Effect of Ni Additions Upon the Stress Corrosion of Ferritic Steels in a Chloride Environment. *Corrosion* 29, 414–422 (1973).
162. Anderson, T.L., *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, Fourth Edition (CRC Press, 2017).